

MARIA PAULINA MENDOZA COMBATT

**CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS POR ELETROCOAGULAÇÃO ALIMENTADA POR
SISTEMA FOTOVOLTAICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M539c
2018
Mendoza Combatt, Maria Paulina, 1988-
Clarificação de águas por eletrocoagulação alimentada por
sistema fotovoltaico / Maria Paulina Mendoza Combatt. –
Viçosa, MG, 2018.
ix, 103 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Regina Célia Santos Mendonça.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Eletrocoagulação. 2. Água - Purificação. 3. Otimização
combinatória. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 628.1622

MARIA PAULINA MENDONZA COMBATT

CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS POR ELETROCOAGULAÇÃO ALIMENTADA POR SISTEMA FOTOVOLTAICO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 16 de agosto de 2018.




Claudio Mudadu Silva



Paulo Fidêncio



Heverton Augusto Pereira
(Coorientador)



Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)



Regina Célia Santos Mendonça
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa.

À professora e orientadora, Regina Célia, meu agradecimento especial, por suas observações, pelo empenho e pela dedicação com que me orientou, tornando possível a realização desta tese.

Aos meu Coorientadores, Heverton e Efraim por me aguentar, me aconselhar e me mostrar o melhor caminho para obter o resultado desejado.

Ao professor Rafael Bastos pelos ensinamentos da ciência do tratamento da água.

Ao professor Jose Ivo Ribeiro por fazer da estatística uma matéria mais compreensível e deliciosa de aprender.

Aos colaboradores da ETA-UFV pela disposição de informação e apoio com a pesquisa, especialmente a João Pimenta e a Janderson Badin.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

A minha família que me apoiou e me acompanhou em todas as etapas, vocês são meu constante suporte Leonor, Juan³.

A Manuel que foi meu apoio nos momentos mais críticos.

A todos os amigos, colegas, técnicos, administrativos e professores da pós-graduação pelo apoio incondicional.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. Partículas coloidais	4
3.1.1. Cor	4
3.1.2. Matéria orgânica natural	4
3.1.3. Turbidez	5
3.2. Tratamento convencional de água	5
3.2.1. Coagulação	6
3.2.2. Mecanismos de coagulação	7
3.3. Química do alumínio em dissolução aquosa	8
3.4. Eletrocoagulação	11
3.4.1. Eletrocoagulação na remoção de poluentes em águas	13
3.5. Eletricidade a partir do sol	15
3.5.1. Sistemas fotovoltaicos	16
3.6. Metodologia de superfície de resposta (MSR)	17
3.6.1. Delineamento Composto Central (DCC)	18
3.6.2. Função desejabilidade	19
4. REFERÊNCIAS	21
Metodologia de superfície de resposta e função desejabilidade como ferramentas estatísticas para a otimização do processo de eletrocoagulação em águas superficiais	25
Resumo	25
Palavras-chave: Coagulação, delineamento composto central, eletrólise, tratamento de água.	25
1. Introdução	26
2. Material e métodos	27
2.1. Ensaio de eletrocoagulação	27
2.2. Coleta e caracterização	28
2.3. Desenho experimental, modelagem e otimização do processo de EC	29

3.	Resultados e discussão	30
3.1.	Caracterização das amostras de água	30
3.2.	Modelagem e otimização do processo de eletrocoagulação.....	33
3.2.1.	Remoção de Cor	33
3.2.2.	Remoção de DQO	38
3.2.3.	Remoção de Turbidez.....	41
3.2.4.	Desejabilidade	44
4.	Conclusões	46
5.	Agradecimentos.....	46
6.	Referências	47
	Mecanismos de coagulação dominantes na coagulação convencional e na eletrocoagulação	50
	Resumo.....	50
	Palavras-chave: eletrocoagulação, mecanismos, neutralização de cargas, tratamento de água, varredura.	50
1.	Introdução	51
2.	Material e métodos	53
2.1.	Coleta e caracterização.....	53
2.2.	Ensaio de coagulação.....	53
2.3.	Planejamento experimental	55
2.3.1.	Coagulação com sulfato de alumínio	55
2.3.2.	Ensaio de eletrocoagulação.....	56
2.3.3.	Diagramas de isoeffiência.....	57
2.4.	Medidas de potencial Zeta (PZ)	57
3.	Resultados e discussão	57
3.1.	Coleta e caracterização.....	57
3.2.	Coagulação convencional.....	60
3.2.1.	Água turbidez baixa.....	60
3.2.2.	Água turbidez média.....	64
3.2.3.	Água turbidez alta.....	67
3.3.	Eletrocoagulação	70
3.3.1.	Água turbidez baixa.....	70
3.3.2.	Água turbidez média e alta	71
3.4.	Potencial Zeta.....	73
4.	Conclusões	74

5. Agradecimentos.....	75
6. Referências	76
Proposta de reator abastecido por energia solar para clarificação de águas por eletrocoagulação.....	79
Resumo.....	79
Palavras-chave: reator de eletrocoagulação, sistema fotovoltaico, tratamento de água.	79
1. Introdução	80
2. Material e métodos	82
2.1. Sistema de eletrocoagulação - Análise mecânica e elétrica	82
2.2. Validação da lei de Faraday e da lei de Ohm	86
2.3. Desenho experimental e modelagem do processo de EC.....	86
2.4. Estudo de caso.....	87
2.4.1. Variáveis de operação e desenho.....	87
2.4.2. Análise econômica	87
3. Resultados e discussão	88
3.1. Validação da lei de Faraday e da lei de Ohm.....	89
3.2. Modelagem do processo de eletrocoagulação	91
3.3. Estudo de caso.....	94
3.3.1. Variáveis de operação e projeto	94
3.3.2. Estimativa econômica	96
4. Conclusões	98
5. Agradecimentos.....	99
6. Referências	99
5. CONCLUSÕES GERAIS	102

RESUMO

COMBATT, Maria Paulina Mendoza, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2018. **Clarificação de águas por eletrocoagulação alimentada por sistema fotovoltaico.** Orientadora: Regina Célia Santos Mendonça. Coorientadores: Efraim Lázaro Reis e Heverton Augusto Pereira.

O objetivo geral deste trabalho foi implementar o uso de ferramentas estatísticas na otimização do processo de eletrocoagulação para o tratamento de águas superficiais; comparar os mecanismos de coagulação dominantes na eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e no tratamento convencional com sulfato de alumínio; e avaliar técnica e economicamente o uso da eletrocoagulação baseada em energia fotovoltaica como tratamento complementar à remoção de poluentes de águas para consumo humano. Inicialmente os modelos e condições ótimas de operação para a eletrocoagulação foram baseados na metodologia de “superfície de resposta” usando o delineamento composto central. A função “desejabilidade” foi utilizada para encontrar as condições operacionais que levassem ao aumento da remoção de cor aparente, da demanda química de oxigênio (DQO) e da turbidez, de maneira simultânea. Foi possível cumprir o padrão estético/organoléptico estipulado para esta etapa do processo (cor < 15 uH, DQO < 18 mg DQO · L⁻¹ e turbidez < 5 uT) considerando três amostras de água (turbidez inicial baixa, média e alta). Em uma segunda etapa, gráficos de isoefficiência para remoção de poluentes foram utilizados para determinar e comparar os mecanismos de coagulação atuantes na coagulação convencional e na eletrocoagulação. Para águas com turbidez inicial baixa o mecanismo de adsorção de cargas mostrou eficiências de remoção maiores nos dois tratamentos estudados. Para águas com turbidez inicial média e alta, o mecanismo de varredura mostrou-se eficiente nas duas tecnologias utilizadas. Na terceira fase, a metodologia de superfície de resposta foi utilizada para desenvolver modelos matemáticos considerando os efeitos dos parâmetros intensidade de corrente e tempo de eletrólise (i.t) sobre a remoção da cor aparente e turbidez de uma amostra de água proveniente do rio Turvo Sujo. As condições de desenho e operação para o sistema integrado eletrocoagulação-sistema fotovoltaico (EC-SF) foram estabelecidas assumindo o conceito de reprodutibilidade das condições quando conhecidos os parâmetros de uma única célula eletrolítica. A metodologia estatística utilizada mostrou-se eficiente para a previsão dos melhores valores do binômio i.t, permitindo o cumprimento do padrão estético/organoléptico (cor < 15 uH e turbidez < 5 uT). O desenho de um sistema EC-SF que suprisse a necessidade de consumo de 50 pessoas foi realizado para avaliação do custo do tratamento. Para isto foram considerados o custo do material do eletrodo e o custo de energia elétrica, obtendo-se um custo de R\$ 0,70 m⁻³ de água

clarificada. A correlação existente entre as respostas analisadas permitiu encontrar condições específicas dos parâmetros, auxiliando a determinação de pontos de trabalho seguros na operação. A eletrocoagulação mostrou-se eficiente para clarificar águas naturais com diferentes características de turbidez inicial. No que diz respeito aos mecanismos de coagulação encontrados, para águas com turbidez inicial média e alta, o mecanismo de varredura mostrou-se eficiente nas duas tecnologias utilizadas. No entanto, a amplitude de eficiência de remoção, quando utilizada a coagulação convencional, abrange uma área maior do que quando utilizada a eletrocoagulação. Isto implica em uma maior segurança operacional quando ocorrem eventuais flutuações das características da água bruta, bem como no controle da dosagem de coagulante empregado. A metodologia de superfície de resposta permitiu encontrar condições ótimas para os parâmetros de operação, auxiliando na determinação dos parâmetros relativos às necessidades energéticas e de dimensionamento de um sistema fotovoltaico integrado à célula eletrolítica. Assim é possível instalar o sistema EC-SF em qualquer localização onde existam níveis satisfatórios de irradiação como uma alternativa inovadora que ao mesmo tempo ofereça uma opção sustentável ao tratamento de águas em zonas rurais utilizando energias renováveis.

ABSTRACT

COMBATT, Maria Paulina Mendoza, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2018. **Water clarification by electrocoagulation powered by photovoltaic system.** Adviser: Regina Célia Santos Mendonça. Co-advisers: Efraim Lázaro Reis and Heverton Augusto Pereira.

The general objective of this work was to implement the use of statistical tools in the optimization of the electrocoagulation process in surface waters. Also, to compare the dominant coagulation mechanisms in electrocoagulation with aluminium electrodes and in the conventional treatment with aluminium sulphate. Even, technically and economically evaluate the use of electrocoagulation based on photovoltaic energy as a complementary treatment to pollutants removal from water for human consumption. Initially the models and optimal operating conditions for electrocoagulation were based on the response surface methodology using the central composite design. The desirability function was used to find the operating conditions that lead to increased apparent color removal, Chemistry Oxygen Demand (COD) and turbidity simultaneously. It was possible to comply with the aesthetic / organoleptic standard stipulated for this stage of the process (color <15 uH, COD <18 mg DQO $\cdot L^{-1}$ and turbidity <5 uT) considering the three types of studied waters (initial turbidity; low, medium and high). In a second step, isoefficiency plots for pollutants removal were used to determine and compare the coagulation mechanisms acting on conventional coagulation and electrocoagulation. For waters with low initial turbidity, the adsorption mechanism showed higher removal efficiencies in both studied treatments. For water with medium and high initial turbidity, the scanning mechanism was common in both used technologies. In the third step, the response surface methodology was used to develop mathematical models considering the effects of the current intensity and electrolysis time (i.t) parameters on the apparent colour and turbidity removal of a dirty river water sample. The design and operation conditions for the EC-SF integrated system were established assuming the reproducibility concept of the conditions when the parameters of a single electrolytic cell were known. The used statistical methodology proved to be efficient for predicting the best values of the “i.t” binomial, allowing compliance with the aesthetic / organoleptic standard (colour <15 uC and turbidity <5 Ut). The design of an EC-SF system that met the need for consumption of 50 people was conducted to evaluate the cost of treatment. To this, were considered the cost of the electrode material and the cost of electricity for determining a rate of R\$ 0,7 m^{-3} of clarified water. The correlation between the analysed answers allowed to find specific conditions of the parameters, helping to determine safe working points in the operation. Electrocoagulation was

efficient to clarify natural waters with different characteristics of initial turbidity. Regarding the coagulation mechanisms found for water, with medium and high initial turbidity, the scanning mechanism was common in both used technologies. However, the breadth of removal efficiency, when using conventional coagulation, covers a larger area than when using electrocoagulation. This may imply greater operational safety, when eventual fluctuations in the raw water characteristics occur, as well as in the dosage control of the employed coagulant. The response surface methodology allowed finding optimum conditions for the operation parameters, helping to determine the parameters related to the energy requirements and the design of a photovoltaic system integrated to the electrolytic cell. Thus, it is possible to install the EC-SF system in any location where irradiation satisfactory levels are reached. Becoming it in an innovative alternative that offers a sustainable option to the water treatment in rural areas using renewable energies.

1. INTRODUÇÃO GERAL

No Brasil, as áreas rurais abrigam cerca de 30 milhões de pessoas, em 8,8 milhões de domicílios, segundo a “Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios” realizada pelo IBGE, (2009). Neste estudo foi destacada a existência de 2,37 milhões de pessoas sem acesso à rede geral de abastecimento de água, somente no Estado de Minas Gerais. A saúde humana depende não só da quantidade de água disponível, mas também da qualidade desse bem básico. Esta realidade é ainda mais incerta em pequenas comunidades rurais que carecem de energia elétrica que sustente a demanda energética de uma Estação de Tratamento de Água convencional (ETA). Satisfazer as necessidades de energia de uma maneira sustentável contribui para solucionar os desafios do século 21. Atualmente, a luz direta do sol é a fonte de energia renovável potencialmente mais poderosa. Em menos de uma hora, a terra recebe do sol a mesma quantidade de energia que é utilizada globalmente pela humanidade em um ano. Em contraste com outras formas de produção de energia, a energia solar é apenas limitada pelo custo de conversão e a intermitência com o tempo (PIHL et al., 2012).

O direito das pessoas, que vivem em zonas rurais, de acessar fontes de água melhoradas deve, portanto, ser visto como um desafio global, cuja solução depende da formulação e implementação de estratégias de gestão sustentável da água e da energia necessária para seu tratamento. Até aqui, há suficiente evidência para crer que os governos e os mercados de tecnologias precisam investir no desenvolvimento de processos que visem o tratamento de águas superficiais sujeitas a potabilização para abastecer comunidades rurais carentes deste bem básico, tudo isto vinculando o uso de energia verde, como é o caso da energia solar fotovoltaica. A energia fotovoltaica tem ganhado destaque entre as energias provenientes de fontes renováveis pelo seu baixo impacto ambiental, operação silenciosa e fácil agregação às estruturas.

Em muitos países, as instalações centralizadas de tratamento de água em grande escala são tanto adequadas como altamente rentáveis. No entanto, existem inúmeras situações em que pequenas instalações de tratamento de água são preferíveis ao tratamento centralizado. Alternativas que brindam vantagens comparativas em quanto à automatização dos processos e ao custo vêm sendo estudadas, destacando-se a eletrocoagulação (EC), como uma tecnologia promissora no tratamento de águas (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

Na EC o reator eletrolítico possui eletrodos de sacrifício, que liberam espécies químicas que atuam como coagulante. No momento em que é aplicado um potencial elétrico, o ânodo sofre corrosão em decorrência da oxidação, ocorre a solvatação do cátion formado por parte das moléculas de água e conseqüentemente a formação de espécies hidrolisadas do metal. Ao mesmo tempo, em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo do reator, por meio de reações de redução. Essas microbolhas promovem a mistura e separação das partículas residuais por meio de flotação (CHEN, 2004). Dentre as diversas vantagens que a tecnologia eletrolítica oferece, tem-se o fato de poder ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um sistema fotovoltaico seja acoplado à unidade. Dessa forma, tem-se que a eletrocoagulação é uma técnica que pode combinar dois paradigmas da ciência e tecnologia atual, dos quais dependem muitos setores da nossa sociedade, o tratamento de água e o uso de energias renováveis.

O objetivo da clarificação é assegurar que todos os indicadores de poluição das águas se encontrem dentro do padrão estabelecido. Porém, encontrar as condições de operação desejáveis entre as variáveis de entrada para cumprir com concentrações exigidas para vários poluentes demanda metodologias estatísticas que analisem diversos parâmetros simultaneamente. A eficiência do processo de coagulação, quando o coagulante é adicionado na água de maneira convencional ou de forma eletrolítica, depende do controle do processo e do mecanismo de coagulação atuante. As condições que comandam a dinâmica da solubilidade do metal resultante que fazem com que a existência de uma espécie química prevaleça sobre a outra, ou que duas espécies coexistam, são majoritariamente o pH de coagulação e a dose do coagulante (HARIF; KHAI; ADIN, 2012; UKIWEL et al., 2014).

A tese foi dividida em quatro capítulos da seguinte forma: O capítulo 1 mostra uma breve revisão de literatura dos principais conceitos compreendidos no documento; o capítulo 2 apresenta o uso de ferramentas estatísticas na otimização do processo de eletrocoagulação em águas superficiais com diferentes características de turbidez inicial; no capítulo 3 são comparados os mecanismos de coagulação dominantes na eletrocoagulação e no tratamento convencional quando avaliada a eficiência de remoção da turbidez, cor verdadeira, e matéria orgânica natural em águas superficiais com diferentes características de turbidez inicial; no capítulo 4 é desenhado um reator eletrolítico em escala de laboratório, acoplado a um sistema fotovoltaico para tratamento de águas superficiais sujeitas a potabilização, como alternativa à clarificação de águas em zonas rurais utilizando energias renováveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Otimizar o processo de eletrocoagulação em águas superficiais. Ainda, comparar os mecanismos de coagulação dominantes na eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e no tratamento convencional com sulfato de alumínio, e avaliar técnica e economicamente o uso da eletrocoagulação baseada em energia fotovoltaica como tratamento complementar à remoção de poluentes de águas para consumo humano.

2.2. Objetivos específicos

- Modelar e otimizar o processo de eletrocoagulação de águas com diferentes características de turbidez inicial, considerando o efeito dos parâmetros intensidade de corrente, tempo de eletrólise e pH inicial sobre a remoção da cor aparente, DQO e turbidez de águas naturais;
- Encontrar parâmetros operacionais seguros no processo de eletrocoagulação que levem a valores desejáveis de remoção de cor aparente, DQO e turbidez simultaneamente;
- Comparar o tratamento de coagulação convencional usando sulfato de alumínio e da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, sobre a eficiência de remoção de cor verdadeira, DQO e turbidez de águas com diferentes características de turbidez inicial;
- Analisar os mecanismos de coagulação que impera(m) na(s) região(es) de maior(es) eficiência(s) encontrada(s) no processo eletrolítico utilizando eletrodos de alumínio, e na coagulação convencional usando sulfato de alumínio;
- Desenvolver um estudo de caso onde fosse dimensionado o reator eletrolítico em escala real, acoplado a um sistema fotovoltaico como alternativa de clarificação de águas superficiais;
- Avaliar a viabilidade econômica do uso do sistema proposto para o tratamento de água bruta superficial de pequenas comunidades carentes.

•3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Partículas coloidais

As partículas coloidais são umas das principais espécies contaminantes em águas superficiais sujeitas à potabilização. São caracterizadas por possuir um diâmetro na faixa de 1 a 1000 nm e uma composição variada, podendo ser de natureza orgânica ou inorgânica. Como consequência do pequeno tamanho das partículas, em uma suspensão coloidal não é possível atingir a remoção natural sólido-líquido apenas com operações físicas como decantação ou flotação. Tampouco se produz a agregação das partículas coloidais devido à existência de cargas elétricas comumente negativas na superfície. Estas são associadas a existência de grupos carboxílicos e hidroxilas em partículas orgânicas; e à troca do alumínio e silício por cátions monovalentes no caso de minerais (MARTÍNEZ, 2007; SILLANPÄÄ et al., 2018).

3.1.1. Cor

Essa variável está relacionada a presença de sólidos dissolvidos na água e é responsável pela sua coloração. Sua origem natural está associada principalmente à decomposição da matéria orgânica natural (MON), como também à presença de ferro e manganês (VON SPERLING, 2005).

3.1.2. Matéria orgânica natural

A MON presente em águas superficiais e subterrâneas consiste em uma gama de diferentes compostos com grande variedade química e tamanhos moleculares, desde compostos alifáticos grandes até compostos aromáticos altamente coloridos (SWIETLIK et al., 2004). Outros estudos indicaram que, uma grande fração de MON presente nas águas é composta por substâncias húmicas, que são produtos complexos macromoleculares da degradação química e biológica de plantas e animais, incluindo resíduos de lignina, carboidratos e proteínas (UYGUNER-DEMIREL; BEKBOLET, 2011). A literatura define as substâncias húmicas de maneira bastante diversificada, em função de suas características e de sua natureza heterogênea e complexa. Algumas definições colocam em evidência a natureza polimérica dessas substâncias, outras conferem a coloração escura como característica, enquanto as demais elegem os aspectos de natureza química, como predominância de estruturas aromáticas, caráter ácido ou grupos nitrogenados (TOLEDO, 1973).

A maioria das definições são baseadas na solubilidade, já que as substâncias húmicas são constituídas de uma mistura heterogênea de compostos, cada fração (ácido húmico, ácido fúlvico e húmína) possuindo uma série de moléculas de tamanhos diferentes e a maioria delas

não tendo a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição. O ácido húmico é a fração das substâncias húmicas solúvel em meio alcalino, que precipita pela acidificação. O ácido fúlvico permanece em solução em qualquer condição de pH e a humina é a fração insolúvel tanto em álcali quanto em ácido (DI BERNARDO, DI BERNARDO, NOGUEIRA, 2005).

A presença de MON no ambiente tem efeitos importantes sobre a qualidade da água nos sistemas naturais e artificiais. Estes efeitos são devido à suas propriedades como receptora e/ou doadora de prótons. Elas também causam reações de precipitação e a dissolução de minerais. Além disso, a MON pode levar à ligação e transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como metais pesados. Além de tudo a MON é fonte de carbono para o crescimento bacteriano nos sistemas de distribuição de água, causando problemas de cor, sabor e odor na água (EIKEBROKK, 1999; HEM, 2001).

A questão mais importante para a saúde pública é a reação da MON com cloro provenientes da desinfecção podendo causar a formação de subprodutos clorados da desinfecção, alguns dos quais são mutagênicos e carcinogênicos (BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J. J., AND KRONER, 1974; SILLANPÄÄ et al., 2018).

As substâncias húmicas em águas têm várias características que influenciam a forma como elas podem ser removidas. Uma delas é que as substâncias húmicas são grandes moléculas orgânicas que possuem uma carga elétrica negativa. Isto confere características coloidais tornando-as removíveis por coagulação e subsequente separação dos flocos.

Para a caracterização dos compostos orgânicos presentes na água, existem diferentes análises que podem ser empregados incluindo espectrofotometria UV/vis (UV abs-254 nm), cor verdadeira (UV abs-436 nm), carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio total e dissolvida (DQO e DQOs).

3.1.3. Turbidez

A turbidez diz respeito à quantidade de sólidos suspensos e coloidais presentes na água, podendo ser de origem natural como partículas de rocha, argila e silte, algas e outros. Sob condições de pH predominantes na maioria das águas naturais ($4 < \text{pH} < 9$), a carga superficial dessas partículas é negativa (DI BERNARDO, DI BERNARDO, NOGUEIRA, 2005).

3.2. Tratamento convencional de água

Para que as impurezas possam ser removidas da água, é preciso alterar algumas de suas características, através das operações sequenciais de coagulação, floculação, decantação e filtração, conhecido como tratamento da água em ciclo completo ou tratamento convencional, assim chamado por ser o tratamento mais frequentemente utilizado nas ETA do Brasil. Este tratamento é dividido em etapas, e em cada uma delas existe o controle e acompanhamento dos padrões de qualidade.

Essa configuração atende ao conceito de múltiplas barreiras, na concepção de que as consequências da eventual falha de uma barreira de proteção possa ser absorvida pelas barreiras subsequentes (WHO, 2011).

3.2.1. Coagulação

Em uma primeira etapa do processo conhecida como coagulação, se efetua a adição de produtos químicos, chamados coagulantes que alteram as propriedades das cargas elétricas superficiais das partículas. Os coagulantes mais comuns são os sais metálicos, entre eles podem-se citar:

- Sulfato de alumínio, hidróxido de alumínio ou de cobre.
- Sais de ferro: cloreto férrico, sulfato férrico, hidróxido férrico.

A coagulação pode ser definida, em princípio, como a desestabilização das partículas para conseguir que as forças de atração tipo Van der Waals que existem entre duas partículas predominem sobre as forças de repulsão eletrostática, fazendo com que as partículas se unam, dando lugar à formação de partículas sólidas de maior tamanho. Em consequência do maior tamanho, a maior velocidade de sedimentação ou flotação das partículas possibilita o uso de operações de separação solido-liquido quando formados flocos maiores (MOUSSA et al., 2017).

A coagulação é um processo químico complexo que implica a combinação de numerosos processos mais simples. O processo se inicia com a adição de um reativo químico (normalmente o sal de um cátion polivalente) numa dispersão coloidal, imediatamente prossegue a formação de espécies químicas do cátion adicionado, o que ativa simultaneamente vários mecanismos de desestabilização coloidal (ver Figura 1).

Por outro lado, o fenômeno físico consiste no transporte das espécies hidrolisadas formadas para que entrem em contato com as impurezas da água. Esse processo é muito

rápido, depende das características da água e acontece em uma unidade chamada mistura rápida. Inúmeros são os fatores que influenciam na eficiência do processo de coagulação. Dentre eles, destacam-se:

- a) Dosagem do agente coagulante.
- b) Tempo e gradiente de velocidade de mistura rápida.
- c) pH do meio.
- d) Dispersão do agente na mistura rápida.

3.2.2. Mecanismos de coagulação

O mecanismo de coagulação das impurezas que estão contidas nas águas brutas depende do tipo de coagulante utilizado. A coagulação é resultante da ação individual ou combinada, de quatro mecanismos distintos: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura, adsorção e formação de pontes interpartículas como mostrado na Figura 1.

Quando utilizado o sulfato de alumínio como coagulante, os mecanismos de coagulação dominantes são a adsorção – neutralização de cargas e/ou a varredura.

3.2.2.1. Adsorção e neutralização de cargas

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente. Esse mecanismo ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante na água. Alguns coagulantes podem superar os efeitos eletrostáticos e podem ser adsorvidos sobre a superfície do coloide. Se o coagulante possui uma carga oposta à do coloide, uma redução no potencial zeta irá ocorrer, o que resulta na desestabilização do coloide. Ao adicionar um coagulante à água em condições específicas (dose e pH), se forma uma série de espécies solúveis hidrolisadas, que se aderem ou formam complexos superficiais com as partículas presentes e os desestabilizam, o que permite a formação de flocos. Esse mecanismo é chamado neutralização de carga ou desestabilização-adsorção (GREGORY; DUAN, 2001).

3.2.2.2. Varredura

A adição de certos sais, óxidos ou hidróxidos de metais na água em altas dosagens, podem resultar na rápida formação de precipitados que são espécies hidrolisadas do metal do sal. A formação destes precipitados, depende da dosagem de coagulante, do pH da mistura e

da concentração de alguns tipos de íons na água. Os precipitados envolvem as partículas coloidais na medida em que se sedimentam. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação.

O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é frequentemente usado para formar o precipitado $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Quando a dose de um sal metálico em solução, excede o produto de solubilidade de seu hidróxido metálico, se produz uma precipitação rápida do hidróxido. Nesse caso, as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e a sua remoção não depende só da neutralização da carga dos coloides (DUAN; GREGORY, 2003).

3.2.2.3. Sulfato de Alumínio

O sulfato de alumínio é o coagulante mais usado em tratamento de água no Brasil, obtido a partir da reação de minerais de bauxita com ácido sulfúrico. A espécie química, do sulfato de alumínio tem por fórmula química $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde “n” representa aproximadamente 14 a 18 moléculas de água de cristalização, e quando anidro tem peso molecular igual a $342,16 \text{ g mol}^{-1}$, decompõe-se a temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com desprendimento de anidrido sulfúrico. O material é embalado em várias formas: em pó, granulado e na forma líquida. O sulfato de alumínio líquido é fabricado a partir de hidrato de alumínio, mantendo-se um teor de água suficiente para impedir sua cristalização. Quanto à composição química, é comercializado com (7 a 8) % massa de alumina (Al_2O_3), e quando é um produto de boa qualidade, não apresenta resíduos insolúveis e é incolor (DI BERNADO; DI BERNADO; CENTURIONE FILHO, 2002).

3.3. Química do alumínio em dissolução aquosa

Em solução aquosa, todos os metais são hidratados até certo ponto e, portanto, é razoável pensar na existência de uma camada de hidratação primária ao redor do íon metálico, onde as moléculas de água estão em contato com o íon metálico central, e uma segunda camada de hidratação ao redor da primeira. Devido à carga do íon metálico, as moléculas de água da primeira camada de hidratação podem ser polarizadas, e isso pode causar a perda de um ou mais prótons das moléculas de água presentes na camada de hidratação primária, dependendo do pH da solução. Conseqüentemente as moléculas de água na camada de hidratação são substituídas progressivamente por íons hidroxila, dando origem a uma menor carga positiva das espécies hidratadas. Genericamente, isso é observado na sequência de reações de um íon metálico trivalente mostrado abaixo (são omitidas as moléculas de água):

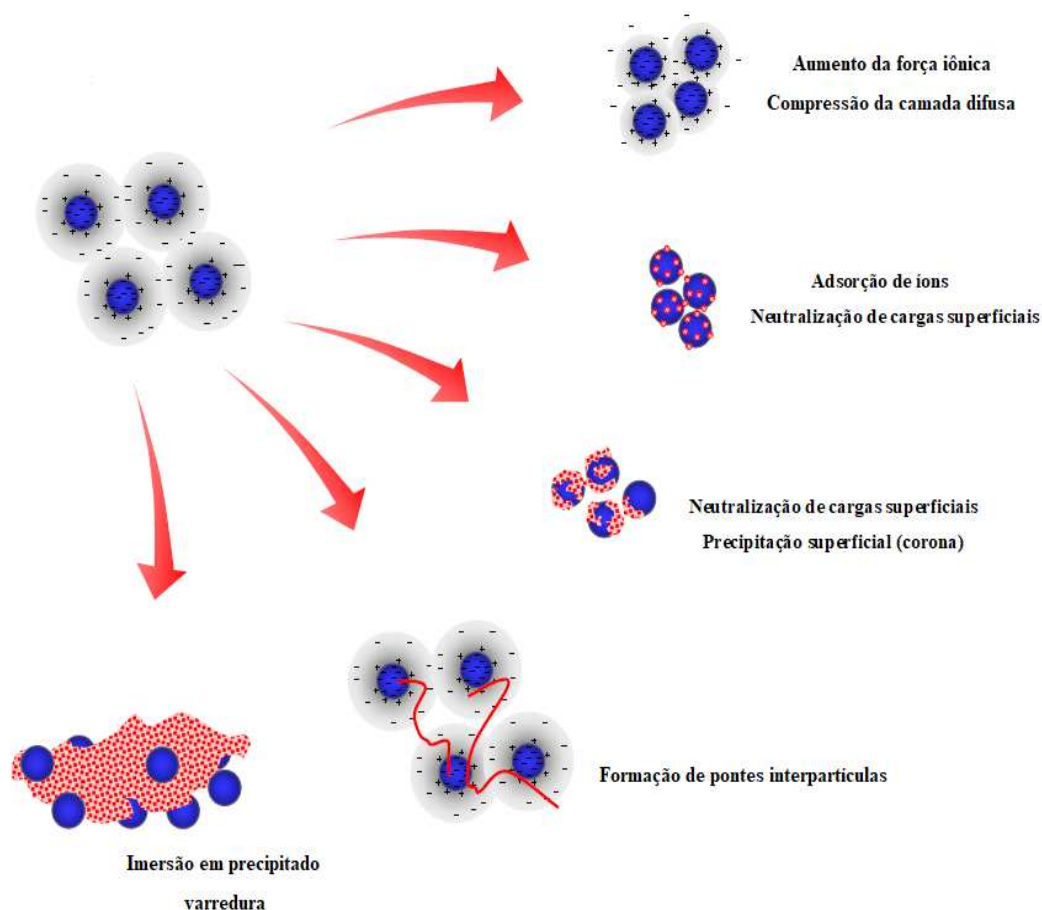
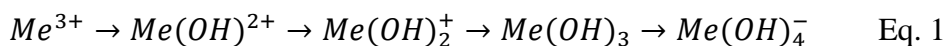
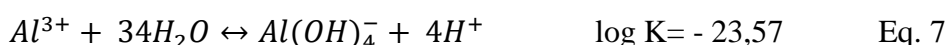
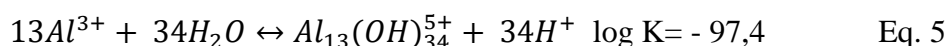
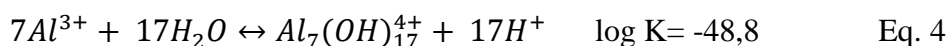
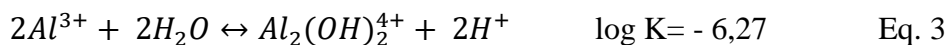
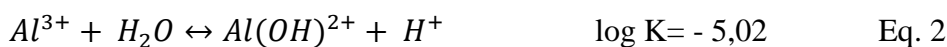


Figura 1. Mecanismos de coagulação de partículas coloidais. Fonte: adaptada de Martínez, (2007).

No caso do íon alumínio, a Eq. 1 é um esquema simplificado, pois no meio também podem ser formados oligômeros e espécies de elevado peso molecular (polímeros) como o íon tridecamero comumente conhecido por existir em soluções onde é utilizado o policloreto de alumínio (PAC) como coagulante (FENG et al., 2006). No entanto a formação de polímeros pode ser desconsiderada em soluções diluídas do metal (DUAN; GREGORY, 2003; GREGORY; DUAN, 2001).

Partindo das equações 2 a 7 e dos valores apresentados para as constantes de solubilidade e hidrólise do íon alumínio em condições de força iônica zero e temperatura de 25 °C é possível fazer o diagrama de solubilidade mostrado na Figura 2, onde podem ser

observadas espécies predominantes em diferentes condições de dose de Al ($\log Al \text{ mol. L}^{-1}$) e pH da solução (SNOEYINK, V. L.; JENKIN, 1980).



Para o sulfato de alumínio comercial $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3H_2O$, o metal representa aproximadamente 9 % do peso molecular, pelo que para uma dose de $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ do produto comercial, tem-se $2,7 \text{ mg Al} \cdot L^{-1}$, e sua concentração molar será:

$$[Al_T] = \frac{0,027}{27} = 10^{-4} \text{ moles Al} \cdot L^{-1} = \text{Log}[Al_T] = -4$$

A aplicação dos diagramas de solubilidade em escala real foi inicialmente feita em um estudo realizado por Amirtharajah e Mills, (1982) focando a coagulação com sulfato de alumínio de águas com turbidez moderada e cor verdadeira baixa. Nesse estudo foram identificados os mecanismos descritos anteriormente. Embora as descobertas dos pesquisadores tenham sido para um tipo de águas específica, algumas interferências têm sido extrapoladas e se convertido no fundamento do conhecimento da coagulação em águas até os dias atuais (Figura 2).

3.4. Eletrocoagulação

Até aqui tem sido descrita a coagulação convencional que é o tratamento mais comum no Brasil, as instalações de tratamento de água centralizadas em grande escala são tanto adequadas como altamente rentáveis. No entanto, existem inúmeras situações em que menores tecnologias de tratamento de água localizadas são preferíveis ao tratamento centralizado. Alternativas que brindam vantagens comparativas em quanto à automatização dos processos e ao custo vêm sendo estudadas, destacando-se a eletrocoagulação, como uma tecnologia promissora no tratamento de águas localizadas (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

A EC consiste no processo no qual um reator eletrolítico é o centro das reações de coagulação. Esta tecnologia oferece o coagulante “in situ” por dissolução anódica e produção posterior de hidróxidos de metais como ferro ou alumínio. A EC também permite a remoção de poluentes por flotação devido à geração de gases na reação (CHEN, 2004).

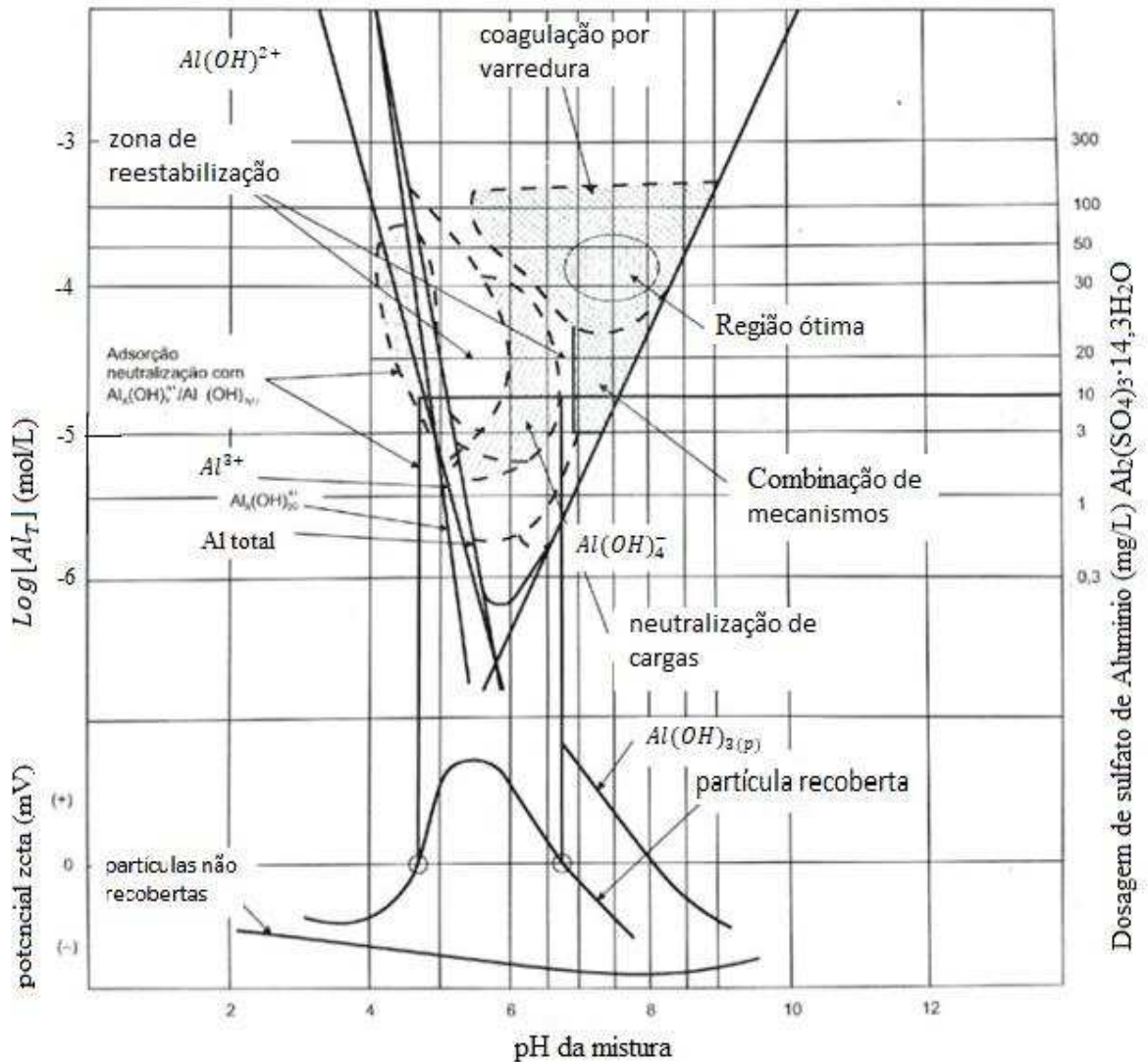


Figura 2. Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, mecanismos e sua relação com o potencial zeta. Fonte: adaptada de Di Bernardo, Luiz; Di Bernardo, Angela; Nogueira, (2005).

No momento em que é aplicado um potencial elétrico, o ânodo sofre corrosão em decorrência da oxidação. Em seguida, ocorre a solvatação do cátion formado e a consequente produção de espécies hidrolisadas e do hidróxido metálico insolúvel. As principais reações com o metal M estão resumidas a seguir (MOLLAH et al., 2004).

No ânodo:



No cátodo:



Como pode ser observado nas reações, microbolhas de hidrogênio são formadas no cátodo por meio da reação de redução. As partículas poluentes são carregadas pelas microbolhas que são geradas no interior do reator. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como raspagem e sucção (CRESPILHO; GOMES; OLIVEIRA, 2004).

O diagrama de *Pourbaix* (Figura 3) mostra as regiões de estabilidade de $Al_{(s)}$, Al^{3+} e Al_2O_3 e AlO_2^{-} . Para valores de pH entre 5 e 9, nota-se a existência do fenômeno de passivação, onde alumina (Al_2O_3) forma uma camada protetora, evitando a oxidação dos eletrodos. Regiões de Al^{3+} (pH < 5 e $E > -1,75$ V) e de AlO_2^{-} (pH > 8,3 e $E > -2,5$ V) correspondem a oxidação do metal na forma de espécies solúveis (BENNAJAH, 2007).

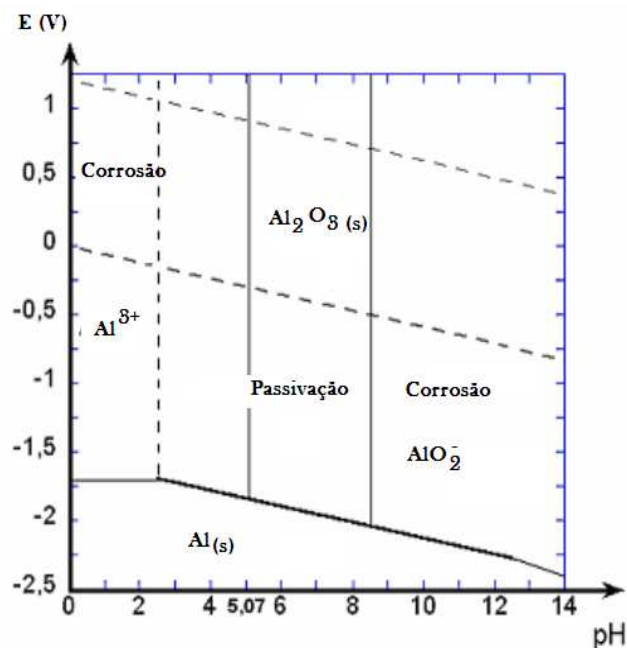


Figura 3. Diagrama de *Pourbaix* do sistema Al-H₂O a 25 °C. Fonte: adaptada de Bennajah (2007).

3.4.1. Eletrocoagulação na remoção de poluentes em águas

Diversas pesquisas têm demonstrado a efetividade da eletrocoagulação como alternativa ao processo convencional de tratamento de água potável para remoção de diversos poluentes em águas superficiais, a seguir são relatadas algumas das investigações mais recentes na área.

Malakootian; Mansoorian; Moosazadeh, (2010) pesquisaram a eficiência da eletrocoagulação com eletrodos de ferro na remoção de dureza da água sujeita a potabilização, quando avaliados os efeitos do pH, a diferença de potencial e o tempo de eletrólise, e encontraram que para pH de 10, tensão de 12 V e tempo de 60 min foi possível obter remoções de 98,2 % e 97,4 % para cálcio e dureza total respectivamente.

Bazrafshan; Biglari; Mahvi, (2012) utilizaram a técnica eletrolítica para estudar a remoção de ácidos húmicos de uma solução aquosa artificial. A máxima eficiência obtida na remoção de ácidos húmicos foi de 92,69 % usando uma tensão de 50 V, um tempo de reação de 75 minutos, uma concentração inicial de ácidos húmicos de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, condutividade de $3000 \text{ uS} \cdot \text{cm}^{-1}$ e pH 5. Para águas naturais, os resultados de remoção foram de 68,8 % nas mesmas condições.

Vepsäläinen; Pulliainen; Sillanpää, (2012) estudaram diferentes configurações de uma célula eletrolítica para o tratamento de águas superficiais. Os resultados mostraram que a eletrocoagulação pode produzir águas tratadas de alta qualidade para posterior uso como água potável ou águas para a indústria. Um dos maiores aportes do estudo foi referente a que a remoção de matéria orgânica é similar quando existe produção de alumínio proveniente do ânodo ou do cátodo.

Mohora et al., (2012) utilizaram um reator eletrolítico bipolar de alumínio numa escala de laboratório para a remoção de matéria orgânica natural e arsênio de águas subterrâneas. As condições ótimas de processo foram a um pH inicial de 5, fluxo de $4,31 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ distância entre eletrodos de 2,8 cm, densidade de corrente de $5,78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e taxa $A \cdot V^{-1}$ de $0,248 \text{ cm}^{-1}$. Remoções de matéria orgânica natural segundo análises de abs UV-254 de 77 % e de carbono orgânico dissolvido de 71 % foram encontrados depois do tratamento. Enquanto para remoção de arsênio, foram obtidos valores de 85 % (concentração final de $6,2 \text{ } \mu\text{g As} \cdot \text{L}^{-1}$). A energia

elétrica consumida pelo reator foi de $17,5 \text{ KW} \cdot \text{Kg}^{-1} \text{Al}$. O consumo específico dos eletrodos de alumínio foi de $66 \text{ g Al} \cdot \text{m}^{-3}$.

Dubrawski; Mohseni, (2013) estudaram a remoção de matéria orgânica natural usando o processo eletrolítico com eletrodos de ferro. A pesquisa definiu e descreveu quatro classes de operação que tem implicações importantes no sucesso da técnica: dose de coagulante, velocidade do processo, vazão volumétrica e requisitos pós-eletrocoagulação. Das opções estudadas sem ajuste de pH, foi encontrado que uma eletrocoagulação rápida sem floculação é mais apropriada para aplicação em plantas de tratamento de pequeno porte, quanto o modo lento é mais efetivo para grandes aplicações, onde a floculação e sedimentação podem reduzir a quantidade de coagulante e o consumo elétrico.

Kourdali et al., (2013) avaliaram a eficiência do tratamento eletrolítico com eletrodos de alumínio numa escala de laboratório como tratamento complementar para a remoção de ácidos húmicos de águas superficiais. Os ensaios experimentais foram desenvolvidos para determinar a operação ótima das variáveis tempo de eletrólise, pH inicial, intensidade de corrente e concentração inicial. A pesquisa revelou que sob ótimas condições podem ser removidos 72 % dos ácidos húmicos. As melhores condições foram valores de pH entre 6 e 7 e densidades de corrente de $1,78$ a $7,14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dentre os resultados também se encontrou que a remoção de ácidos húmicos da água é controlada por vários fatores agindo de forma individual e sinérgica, incluindo: (i) para valores de pH baixos (3 – 5), o mecanismo de neutralização de cargas prevalece e para valores de pH entre 5 e 7 o mecanismo apropriado será a varredura. (ii) os cátions de $\text{Al}_{\text{Aq}}^{(3+)}$ formados in situ neutralizaram a macromolécula húmica e contribuíram, junto com o $\text{Al}(\text{OH})_{\text{Aq}}^{(4-)}$ para a formação de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{S})}$.

Estudos realizados por ULU et al., (2014) concluíram que a remoção da matéria orgânica natural a pH inicial baixo é devida à adsorção neutralização de cargas e à compressão da dupla camada elétrica, no entanto em pH inicial alto predomina o mecanismo de varredura. Eles também encontraram remoções de 87,5 % de carbono orgânico dissolvido com 25 minutos de tratamento e de 91,1 % de UV-abs-254 depois de dois minutos de tratamento com eletrodos de alumínio, a pH 4 e densidades de corrente de $1,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Ulu et al., (2015) demonstraram que o processo de eletrocoagulação pode ser viável para a remoção da matéria orgânica de vários tipos de águas, eles estudaram matéria orgânica de

diferentes origens (águas sintéticas, terrestres e naturais) usando o processo de eletrocoagulação com eletrodos de ferro, alumínio e híbrido. O menor resultado de concentração de matéria orgânica foi de $5,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ usando eletrodo híbrido na água que continha matéria orgânica de fonte natural a um pH de 7,3. Os melhores resultados para a remoção UV-abs-254 de 92,4 % foram obtidos também pelo eletrodo híbrido. Os resultados de remoção de cor foram satisfatórios tanto para o eletrodo híbrido, quanto para o eletrodo de alumínio.

Semerjian; Damaj; Salam, (2015) investigaram a eficiência de remoção de ácidos húmicos de águas contaminadas. Remoções ótimas foram registradas a pH de 5 - 5,5, condutividade elétrica de $3000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e com distância entre eletrodos de 1 cm para ambos tipos de eletrodos testados (ferro e alumínio). Para eletrodos de alumínio os melhores resultados foram com densidades de corrente de $0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; enquanto foram necessárias densidade de $0,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para que os eletrodos de ferro tivessem resultados comparáveis aos apresentados com alumínio.

Considerando as informações que se tem na literatura, pode-se inferir que existem diversas pesquisas recentes que tem focado o uso da técnica eletrolítica com resultados satisfatórios; o que leva a acreditar que esta tecnologia pode ser uma alternativa, que projetada da forma adequada oferece vantagens técnicas e econômicas frente aos tratamentos convencionais usados. No entanto existem poucas pesquisas comparando a técnica eletroquímica e a convencional do ponto de vista de quais mecanismos de coagulação devem ser favorecidos quando tratadas águas brutas com características diferentes.

3.5. Eletricidade a partir do sol

É possível gerar eletricidade usando o efeito fotovoltaico, principalmente de duas formas: produzindo calor que impulse um gerador elétrico ou transformando a luz do sol diretamente em eletricidade, mediante a utilização de células fotovoltaicas. O primeiro método de produção, conhecido como energia termosolar de concentração, utiliza a luz do sol para aquecer líquidos que, por sua vez, são usados para impulsar geradores elétricos, o que requer a utilização de espelhos que concentrem a luz solar. As centrais termosolares são instalações grandes, de escala industrial e exigem consideráveis investimentos de capital.

A segunda forma de produção de eletricidade a partir da irradiação solar consiste na utilização de células fotovoltaicas fabricadas com materiais com propriedades especiais, que convertem a energia contida nos fótons de luz solar diretamente em eletricidade. As células fotovoltaicas são dispositivos semicondutores, como os transistores. Há pouco tempo, a maioria dos especialistas pensavam que a eletricidade fotovoltaica seguiria sendo mais cara que a gerada pelos coletores termosolares. No entanto, a contínua melhora da eficiência de todas as formas de artefatos fotovoltaicos tem levado a pensar que realmente os produtos fotovoltaicos têm vantagens sobre os GST. Além de tudo, as células fotovoltaicas podem ser colocadas de forma distribuída e tem a vantagem que as instalações pequenas são tão eficientes como as de escala industrial.

O incremento da demanda de eletricidade solar tem levado à expansão da capacidade mundial de fabricação de células fotovoltaicas de silício e conseqüentemente, tem reduzido os preços, devido ao fato de que o silício é a segunda substância mais abundante na terra, não existindo o problema de escassez de matéria prima. Diferente das centrais impulsadas por combustíveis fósseis ou de plantas nucleares, as centrais solares podem produzir corrente elétrica constante somente quando brilha o sol. Mesmo que o combustível, a luz solar, seja gratuita, obviamente não tem luz solar durante a noite e a presença de nuvens durante o dia afeta a eficiência da tecnologia solar. Este problema é chamado de intermitência e exige que os usuários projetem e pensem de maneira diferente sobre o papel da eletricidade gerada pela luz solar (GORE, 2009).

3.5.1. Sistemas fotovoltaicos

3.5.1.1. Painel fotovoltaico

A energia solar fotovoltaica é a energia obtida através da conversão direta da luz solar em eletricidade através do Efeito Fotovoltaico. Em 1839, Edmond Becquerel, observou o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz, a esse fenômeno ele denominou Efeito Fotovoltaico (GUIMARÃES; C; PEREIRA, 2004). A célula solar, também conhecida como célula fotovoltaica é o elemento básico para a transformação da radiação eletromagnética em energia elétrica e pode ser compreendida como um dispositivo semicondutor que produz uma corrente elétrica, quando exposta à luz (SEGUEL, 2009).

3.5.1.2. Conversor CC-CC

Os conversores CC-CC são dispositivos eletrônicos que convertem um valor de tensão ou corrente contínua para um nível diferente. Essa conversão pode ser obtida com a combinação de um indutor e/ou um capacitor e um dispositivo de estado sólido que opere no modo de chaveamento em alta frequência (AHMED, 2000).

3.5.1.3. Baterias

Uma bateria pode ser considerada como uma central produtora de energia elétrica a partir de energia química. Quanto maior é a capacidade da bateria em armazenar energia, maior o tempo de funcionamento quando há ausência de radiação solar.

3.6. Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A MSR tem sido amplamente utilizada para estudar e otimizar os parâmetros que afetam a eficiência do processo de eletrocoagulação. Alguns trabalhos onde a MSR mostrou resultados satisfatórios foram estudados, o efeitos do pH e da temperatura inicial da água na remoção de matéria orgânica (VEPSÄLÄINEN et al., 2009; VEPSÄLÄINEN; PULLIAINEN; SILLANPÄÄ, 2012). A metodologia estatística também foi aplicada para otimizar a remoção de poluentes tóxicos das águas provenientes de empresas de celulose e papel (VEPSÄLÄINEN et al., 2011). A MSR mostrou-se eficiente na otimização do tratamento de remoção de óleos de águas residuais (TIR; MOULAI-MOSTEFA, 2008), assim como Cr(VI) de águas sintéticas (BHATTI; REDDY; THUKRAL, 2009) e naturais (ÖLMEZ, 2009). A MSR e a função de desempenho foram utilizadas com sucesso em outras pesquisas da área, como na otimização do processo de eletrocoagulação para remoção de: arsênio para água potável (KOBAYASHI et al., 2013), matéria orgânica de efluentes de abatedouro de aves (MENDOZA et al., 2017) e diferentes poluentes quando usado o conjunto eletrocoagulação-eletroflotação (JIMENÉZ et al., 2016).

A MSR abrange um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para o desenvolvimento e melhoria do processo em que a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis e o objetivo é a otimização dessa resposta. A MSR define o efeito das variáveis independentes e suas interações sobre a variável de resposta por meio de um modelo matemático empírico que descreve o processo. A perspectiva gráfica tridimensional do modelo leva o nome de superfície de resposta, a análise da superfície também pode utilizar gráficos de contorno para a sua interpretação.

É possível separar um estudo de otimização usando MSR em três etapas. A primeira fase é o trabalho preliminar em que é realizada a determinação das variáveis independentes, e os seus níveis. A segunda etapa é a seleção do delineamento experimental e a previsão e verificação da equação do modelo. A última é a obtenção dos gráficos de superfície e de contorno de resposta como uma função das variáveis independentes e determinação de pontos ótimos (BAŞ; BOYACI, 2007).

Entre os delineamentos que usam a MSR encontram-se os rotacionais, considerando o delineamento composto central rotacional como um dos mais relevantes na área industrial por exigir poucos pontos experimentais, além de suas propriedades relacionadas a rotacionalidade e simetria (CIRILO, 2015).

3.6.1. Delineamento Composto Central (DCC)

Para a realização de um DCC é imprescindível a definição do número de variáveis a serem estudadas (k), qual planejamento fatorial será utilizado (completo 2^k ou fraccionário 2^{k-b} e n o número de repetições que serão realizadas no ponto central o que servirá para a estimativa do erro. Dessa forma o número de tratamentos a serem realizados é dado por $2k + 2^k + n$; sendo n o número de repetições no ponto central, normalmente entre 3 e 5 (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Na presente pesquisa foram realizados experimentos em vários cenários para avaliar parâmetros de resposta utilizando dois ou três fatores de entrada com três repetições no ponto central para cada DCC planejado. O número de ensaios quando utilizados dois e três fatores de entrada foi de 11 (4 axiais, 4 fatoriais e 3 no ponto central) e 17 (6 axiais, 8 fatoriais e 3 no ponto central), respetivamente.

Exemplificando o planejamento com respeito ao número de ensaios quando utilizados três fatores de entrada mostra-se na Tabela 1. Nela podem ser observadas as 17 combinações entre os níveis quantitativos dos fatores controláveis de interesse A, B e C. Na prática os níveis reais para cada fator são codificados por meio de uma transformação lineal dada pelas equações 12 a 17 para o exemplo descrito; na Tabela 1 podem ser observados os níveis codificados representados por oito pontos cúbicos (± 1), seis pontos axiais ($\pm \alpha$) e três pontos centrais (0), como descrito anteriormente. Para o DCC rotacional completo com 3 fatores de entrada tem-se $\alpha = \sqrt[4]{2^3} = 1,6818$ (RIBEIRO, 2012).

$$PC_A = \frac{LI_A + LS_A}{2} \quad \text{Eq. 12}$$

$$a_{codi} = \frac{1,6818 \times (a_i - PC_A)}{PC_A - LI_A} = \frac{1,6818 \times (a_i - PC_A)}{LS_A - PC_A} \quad \text{Eq. 13}$$

$$PC_B = \frac{LI_B + LS_B}{2} \quad \text{Eq. 14}$$

$$b_{codj} = \frac{1,6818 \times (b_j - PC_B)}{PC_B - LI_B} = \frac{1,6818 \times (b_j - PC_B)}{LS_B - PC_B} \quad \text{Eq. 15}$$

$$PC_C = \frac{LI_C + LS_C}{2} \quad \text{Eq. 16}$$

$$c_{codk} = \frac{1,6818 \times (c_k - PC_C)}{PC_C - LI_C} = \frac{1,6818 \times (c_k - PC_C)}{LS_C - PC_C} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde: PC_A é o ponto central do fator A; PC_B é o ponto central do fator B; PC_C é o ponto central do fator C; LI e LS são o limite inferior e superior dos fatores A, B e C respectivamente; a_{codi} , b_{codj} , c_{codk} são os valores codificados dos níveis em A, B e C; a_i é o valor real dos níveis em A; b_j é o valor real dos níveis em B; c_k é o valor real dos níveis em C.

3.6.2. Função desejabilidade

A função desejabilidade (do inglês *desirability*) proposta por DERRINGER, (1980), foi utilizada para a otimização simultânea das múltiplas respostas dos tipos de amostra em estudo. Com este procedimento, dado $i=1, \dots, p$ variáveis a interpretação da desejabilidade, representada pelo índice d_i ($i=1, \dots, p$) para cada variável de resposta, considera uma escala de 0 a 1. Os extremos $d_i=0$ permite concluir que, o ponto ótimo é insatisfatório e para $d_i=1$ o ótimo é considerado desejável ou satisfatório. Esta função transforma cada resposta estimada, calculada pelo ajuste do modelo associado à ANOVA, em um valor desejável, usando a seguinte equação:

$$d_i = \begin{cases} 0 & \hat{y}_i \leq y_{i \min}; \\ \frac{\hat{y}_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} & y_{i \min} < \hat{y}_i < y_{i \max}; \\ 1 & \hat{y}_i \geq y_{i \max} \end{cases} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde: os valores y_{imin} e y_{imax} são os valores mínimos e máximos aceitáveis de \hat{y}_i , respectivamente. As desejabilidades individuais são então combinadas usando a média geométrica (Eq. 19) que fornece a desejabilidade global, D (CIRILO, 2015).

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{\frac{1}{k}} \quad \text{Eq. 19}$$

Tabela 1. Combinações entre os níveis quantitativos dos três fatores controláveis de interesse num DCC.

	Tratamento	a_{codi}	b_{codj}	c_{codk}
Pontos cúbicos	1	-1	-1	-1
	2	-1	-1	1
	3	-1	1	-1
	4	1	-1	-1
	5	-1	1	1
	6	1	-1	1
	7	1	1	-1
	8	1	1	1
Pontos axiais	9	$-\alpha$	0	0
	10	α	0	0
	11	0	$-\alpha$	0
	12	0	α	0
	13	0	0	$-\alpha$
	14	0	0	α
Ponto central	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0

4. REFERÊNCIAS

AHMED, A. **Eletrônica de Potência**. São Paulo: Prentice Hall, 2000.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **American water works association**, v. 74, n. 4, p. 210–216, 1982.

BAŞ, D.; BOYACI, İ. H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 836–845, fev. 2007.

BAZRAFESHAN, E.; BIGLARI, H.; MAHVI, A. H. Humic Acid Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Using Iron Electrodes. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 2453–2461, 2012.

BELLAR, T. A., LICHTENBERG, J. J., AND KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. **Journal of American Water Works Association**, v. 66, n. 12, p. 703–706, 1974.

BENNAJAH, M. **Traitement des rejets industriels liquide par electrocoagulation (électroflotation) en réacteur airlift**. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

BHATTI, M. S.; REDDY, A. S.; THUKRAL, A. K. Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 839–846, 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, jul. 2004.

CIRILO, M. **Otimização na experimentação**. Lavras-MG: UFLA, 2015.

CRESPILHO, F. N.; GOMES, C.; OLIVEIRA, M. Tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco utilizando eletrocoagulação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387–392, 2004.

DERRINGER, G. S. R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of quality technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DI BERNADO, L.; DI BERNADO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e de resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1. ed. São Carlos: Rima, 2002.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; NOGUEIRA, P. E. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475–502, fev. 2003.

DUBRAWSKI, K. L.; MOHSENI, M. Standardizing electrocoagulation reactor design: iron electrodes for NOM removal. **Chemosphere**, v. 91, n. 1, p. 55–60, mar. 2013.

EIKEBROKK, B. Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 55–62, nov. 1999.

FENG, C.; SHI, B.; WANG, D.; LI, G.; TANG, H. Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 287, p. 203–211, 2006.

GORE, A. **Nuestra elección**. 1. ed. Nashville, Tennessee: Gedisa, 2009.

GREGORY, J.; DUAN, J. Hydrolyzing metal salts as coagulants. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 2017–2026, 2001.

GUIMARÃES, A. P. C; PEREIRA, E. M. D. **Manual para Engenharia de Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: Prodeem, 2004.

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water research**, v. 46, n. 10, p. 3177–88, 15 jun. 2012.

HEM, L. Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1106–1110, mar. 2001.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.

IBGE. – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios- PNAD 2009. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home>**. Acesso em 28 out. 2017.

JIMENÉZ, C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9700–9711, 2016.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; GEBOLOGLU, U.; ONCEL, M. S.; YILDIRIM, Y. Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 34–36, p. 6676–6687, 2013.

KOURDALI, S.; BADIS, A.; SAIBA, A.; BOUCHERIT, A.; BOUTOUMI, H. Humic acid removal by electrocoagulation using aluminium sacrificial anode under influencing operational parameters. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 28–30, p. 5442–5453, 2013.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H. J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, n. 1–3, p. 67–71, 2010.

MARTÍNEZ, F. **Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional**. Tese (Doutorado em engenharia química), Universidad de Castilla La Mancha, 2007.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001.

MENDOZA, M.; SANTOS, R.; SILVA, G.; MUDADU, C. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 447–453, 2017.

MOHORA, E.; RONČEVIĆ, S.; DALMACIJA, B.; AGBABA, J.; WATSON, M.; KARLOVIĆ, E.; DALMACIJA, M. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 235–236, p. 257–64, 15 out. 2012.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of hazardous materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 18 out. 2004.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

ÖLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 1371–1378, 2009.

PIHL, E.; KUSHNIR, D.; SANDÉN, B.; JOHNSON, F. Material constraints for concentrating solar thermal power. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 944–954, 2012.

RIBEIRO, J. I. **Métodos estatísticos aplicados a melhoria da qualidade**. Viçosa-MG: UFV, 2012.

SEGUEL, J. I. L. **Projeto de um Sistema Fotovoltaico Autônomo de Suprimento de Energia usando Técnica MPPT e Controle Digital**. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

SEMERJIAN, L.; DAMAJ, A.; SALAM, D. Comparative study of humic acid removal and floc characteristics by electrocoagulation and chemical coagulation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 11, p. 670, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54–71, 2018.

SWIETLIK, J.; DABROWSKA, A.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; NAWROCKI, J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. **Water research**, v. 38, n. 3, p. 547–58, fev. 2004.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TIR, M.; MOULAI-MOSTEFA, N. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 107–115, 2008.

TOLEDO, A. **Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimentos**. Universidade de São Paulo., 1973.

UKIWEL, N.; IBENEME, S. I.; DURU, C. E.; OKOLUE, B. N.; ONYEDIKA, G. O.; NWEZE, C. A. Chemical and Electrocoagulation Techniques in Coagulation-Flocculation in Water and Wastewater Treatment- a Review. **International journal of recent research and applied studies**, v. 18, n. 3, p. 285–294, 2014.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 246–253, set. 2014.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SILLANPÄÄ, M. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 125, p. 108–14, abr. 2015.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BEKBOLET, M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v. 84, n. 8, p. 1009–1031, 2011.

VEPSÄLÄINEN, M.; GHASVAND, M.; SELIN, J.; PIENIMAA, J.; REPO, E.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 3, p. 255–261, out. 2009.

VEPSÄLÄINEN, M.; KIVISAARI, H.; PULLIAINEN, M.; OIKARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 2, p. 141–150, 2011.

VEPSÄLÄINEN, M.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC). **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 20–27, out. 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte-MG: UFMG, 2005.

WHO. WHO 2011 Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th edition. WHO, Geneva. **WHO chronicle**, v. 38, n. 3, p. 104–108, 2011

Metodologia de superfície de resposta e função desejabilidade como ferramentas estatísticas para a otimização do processo de eletrocoagulação em águas superficiais

Resumo

Atualmente mais do 90 % da população mundial tem acesso a água potável, mas isto pode ser melhorado, principalmente em regiões rurais. Alternativas para a automatização dos processos vêm sendo estudadas, destacando-se a eletrocoagulação para clarificação de águas para potabilização. O objetivo deste estudo foi modelar e otimizar o tratamento de eletrocoagulação para três tipos de águas com diferentes condições de turbidez (baixa, média e alta). Considerou-se os efeitos dos parâmetros intensidade de corrente, tempo de eletrólise e pH inicial sobre a remoção da cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez de águas superficiais. Os ensaios de eletrocoagulação foram conduzidos em batelada com eletrodos de alumínio. Os modelos e condições ótimas de operação para a eletrocoagulação foram baseados na metodologia de superfície de resposta usando o delineamento composto central. A função desejabilidade foi utilizada para encontrar as condições operacionais que levassem ao aumento da remoção de cor aparente, DQO e turbidez simultaneamente. Foi possível cumprir com o padrão estético/organoléptico estipulado para esta etapa do processo (cor < 15 uH, DQO < 18 $mg \cdot L^{-1}$ DQO e turbidez < 5 uT) considerando a caracterização inicial dos três tipos de água estudados; a correlação existente entre as respostas analisadas permitiu encontrar condições específicas dos parâmetros, auxiliando a determinação de pontos de trabalho seguros na operação. A eletrocoagulação mostrou-se eficiente para clarificar águas naturais com diferentes características de turbidez inicial.

Palavras-chave: Coagulação, delineamento composto central, eletrólise, tratamento de água.

1. Introdução

A eletrocoagulação (EC) é um tratamento alternativo de clarificação que apresenta vantagens comparativas relativas à automatização dos processos (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005; MOUSSA et al., 2017; VALENTE et al., 2014). Dentre as vantagens que esta tecnologia oferece, tem-se o fato de poder ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um sistema fotovoltaico seja acoplado à unidade. Além disso, não é necessário o transporte frequente de produtos químicos, ou seu estoque ou manuseio. Na eletrocoagulação é usado um reator eletrolítico com eletrodos de sacrifício que liberam espécies químicas coagulantes. A aplicação de um potencial elétrico causa corrosão no ânodo por oxidação, seguida da solvatação do cátion e, conseqüente, formação das espécies hidrolisadas. Ao mesmo tempo, o potencial aplicado forma microbolhas de hidrogênio no cátodo do reator por reações de redução (CHEN, 2004).

A eletrocoagulação tem sido utilizada para o tratamento de águas superficiais e subterrâneas, visando encontrar os melhores parâmetros para a remoção de poluentes como arsênio (JADHAV et al., 2015; KOBYA et al., 2015), metais pesados (ESCOBAR; SOTO-SALAZAR; TORAL, 2006; MOUEDHEN et al., 2008) e outros (GHERNAOUT; IRKI; BOUCHERIT, 2014; MOUSSA et al., 2017; ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005). Algumas pesquisas na área focam na remoção de matéria orgânica, utilizando a remoção de ácidos húmicos como referência para avaliar a eficiência do processo eletrolítico no tratamento para água potável, uma vez que durante a cloração das águas, as substâncias húmicas causam a formação de subprodutos de desinfecção que são potenciais precursores de compostos carcinogênicos (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013; ULU et al., 2014). Embora as análises de ácidos húmicos sejam importantes, os parâmetros de rotina medidos nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) convencionais usados para avaliar eficiência dos processos são outros. Parâmetros como turbidez e cor são de fácil medição, econômicos e encontram-se dentro dos parâmetros estéticos/organolépticos sugeridos para medição pela maioria das diretrizes de água potável (PINTO; HELLER; BASTOS, 2012).

Indicadores rotineiros no controle operacional das ETAs são a cor e turbidez. Os corpos de águas naturais possuem características distintas em função dos regimes de chuva e estiagem, e o tratamento proposto deve atender o problema de clarificação sem mudar as condições naturais do corpo superficial. Por conseguinte, para aperfeiçoar o processo de coagulação no tratamento de água e garantir a produção de água de acordo com o padrão de potabilidade, devem ser realizados ensaios de tratabilidade o mais frequentemente possível

(BASTOS; DANIEL; GALVÃO, 2005). Evidentemente são necessários tratamentos de clarificação que tenham flexibilidade operacional frente às mudanças das condições climáticas dos corpos de águas superficiais.

No processo de eletrocoagulação, parâmetros como tempo de eletrólise, intensidade de corrente e pH inicial do meio são proporcionais à concentração do coagulante e ao pH de solução. Estes dois últimos parâmetros controlam a eficiência da coagulação, pois deles dependem quais tipos de espécies estão presentes no meio e conseqüentemente o mecanismo de coagulação que está sendo favorecido (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982; DUAN; GREGORY, 2003).

O propósito da coagulação é assegurar que quaisquer poluentes das águas, como cor, DQO e turbidez, se encontrem dentro do padrão estipulado para essa etapa, porém, encontrar as condições de operação desejáveis entre as variáveis de entrada para cumprir com os padrões exigidos para várias respostas, demanda metodologias estatísticas que manipulem simultaneamente diversos parâmetros. Este desafio é ainda mais complexo para a eletrocoagulação, onde a quantidade de coagulante utilizado deve ser controlada indiretamente por parâmetros como intensidade de corrente e tempo de eletrólise. A função que otimiza várias respostas simultaneamente é a desejabilidade (VOJNOVIC et al., 1993). Esta função sugere os valores dos parâmetros independentes que fornecem as respostas desejáveis para o produto ou processo (ISLAM; SAKKAS; ALBANIS, 2009; KOBYA et al., 2013).

O objetivo deste estudo foi modelar e otimizar o processo de eletrocoagulação de águas com diferentes características de turbidez inicial, considerando o efeito dos parâmetros intensidade de corrente, tempo de eletrólise e pH inicial sobre a remoção da cor aparente, DQO e turbidez de águas naturais. Buscou-se encontrar parâmetros operacionais seguros no processo de eletrocoagulação que levassem a valores desejáveis de remoção de cor aparente, DQO e turbidez conjuntamente.

2. Material e métodos

2.1. Ensaios de eletrocoagulação

Os ensaios foram conduzidos em batelada, utilizando o aparelho Jarrest (marca Milan, modelo JT102/6) com jarros de 120×1200×180 mm (L×H×P). Os eletrodos foram construídos por quatro placas de alumínio de pureza 99 % com dimensões de 80 × 170 × 1,2 mm ($L_e \times H_e \times e$), com área superficial de contato de 0,064 m², mantendo uma relação entre a área do

eletrodo e o volume de $42 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ em cada ensaio (Figura 1). A distância entre as placas dos eletrodos foi ajustada por espaçadores de teflon de 10 mm de espessura. A corrente contínua foi aplicada por conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar utilizando uma fonte de alimentação de corrente controlada (marca Skilltec, modelo Skfa-05d).

As operações de EC, floculação e sedimentação foram usadas para simular a clarificação no tratamento de ciclo completo substituindo a coagulação convencional pela EC. Na EC foi usada uma velocidade de mistura rápida de 100 rpm (gradiente de mistura rápida de 90 s^{-1}). Os experimentos de floculação e sedimentação foram conduzidos de acordo com os parâmetros hidráulicos descritos na norma local para estações com capacidade de até $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ (NBR 12216, 1992).

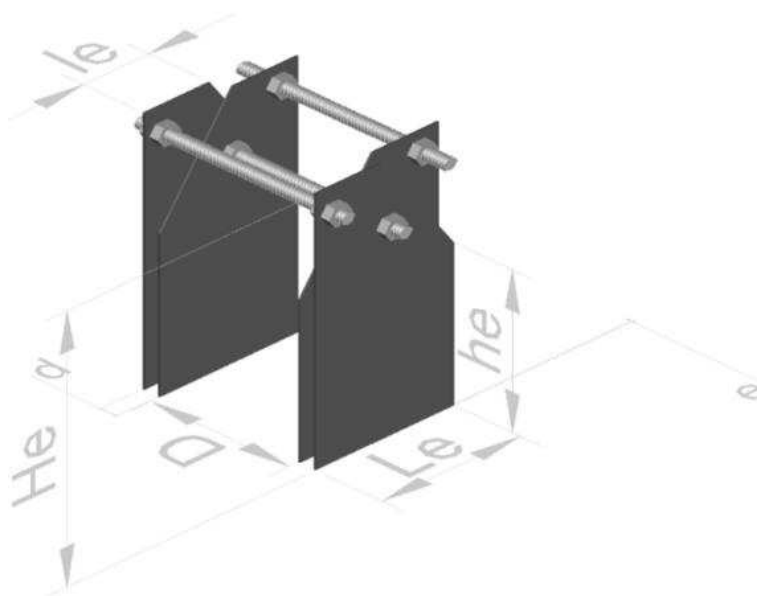


Figura 1. Eletrodo proposto para eletrocoagulação

2.2. Coleta e caracterização

As amostras de água em estudo foram provenientes do Ribeirão São Bartolomeu (Viçosa; MG-Brasil) e captados em uma represa em diferentes períodos climáticos seguindo o procedimento proposto por Di Bernardo; Di Bernardo; Centurione Filho, (2002) com base nos registros operacionais da ETA da Universidade Federal de Viçosa (ETA-UFV) de 2014 a 2016. As águas com turbidez baixa, média e alta foram armazenadas por no máximo duas semanas e caracterizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.3. Desenho experimental, modelagem e otimização do processo de EC

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi usada para a determinação dos modelos e para a definição dos melhores pontos de operação na eletrocoagulação. Um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi desenvolvido, 15 combinações foram planejadas entre os níveis dos três fatores de interesse: pH inicial (pH_i), intensidade de corrente (i) e tempo de eletrólise (t), totalizando 17 ensaios representados por oito pontos cúbicos (± 1), seis pontos axiais ($\pm \alpha$) e três pontos centrais (0) para cada tipo de água (turbidez inicial baixa, média e alta) conforme Tabela 1. Como referência da eficiência do processo aplicado, utilizaram-se valores preconizados por diretrizes internacionais, desta forma considerou-se mais eficiente o processo que após ser aplicado no tratamento da água, atingisse ou mais se aproximasse de 15 uH para cor e 5 uT para turbidez (PINTO; HELLER; BASTOS, 2012). De forma análoga, o indicador de DQO utilizado foi de 18 mg DQO · L⁻¹ seguindo os padrões de segurança utilizados na ETA-UFV para essa etapa do processo. Dois modelos serão apresentados para cada resposta avaliada segundo o tipo de água em estudo: o modelo codificado que permite analisar a importância que cada termo da equação tem sobre a resposta comparando a magnitude dos coeficientes; e o modelo não codificado que permite obter os valores reais de remoção uma vez substituídos os valores reais dos parâmetros estudados. Avaliou-se o coeficiente de determinação e a falta de ajuste para cada modelo, além do melhor ponto de operação considerando a faixa de estudo dos três parâmetros de entrada (pH inicial, tempo de eletrólise e intensidade de corrente).

Tabela 1. Variáveis independentes utilizadas na eletrocoagulação para águas com turbidez inicial baixa, média e alta.

Amostra	Variável	- α	-1	0	1	α
Água turbidez baixa e média	pH _i	4	5	6,5	8	9
	i (A)	0,03	0,05	0,07	0,1	0,13
	t (s)	10	30	60	90	110
Água turbidez alta	pH _i	2,3	4	6,5	9	10,7
	i (A)	0,03	0,05	0,07	0,1	0,13
	t (s)	10	30	60	90	110

A função desejabilidade foi utilizada para a otimização das múltiplas respostas em estudo. O procedimento adotado envolveu duas etapas: primeiramente a procura da desejabilidade quando o limite inferior de remoção percentual permissível é zero. Já a

segunda etapa considera como limite inferior permissível o padrão local. A função desejabilidade transforma cada resposta estimada, calculada pelo ajuste do modelo associado à ANOVA, em um valor desejável usando as equações descritas por Vojnovic et al., (1993).

Com este procedimento, dado $i = 1, \dots, p$ variáveis a interpretação da desejabilidade, representada pelo índice d_i ($i = 1, \dots, p$) para cada variável de resposta, considera uma escala de 0 a 1. Os extremos $d_i = 0$ permite concluir que, o ponto ótimo é insatisfatório e para $d_i = 1$ o ótimo é considerado desejável ou satisfatório. A função transforma cada resposta estimada, calculada pelo ajuste do modelo associado à ANOVA, em um valor desejável, usando a seguinte equação:

$$d_i = \begin{cases} 0 & \hat{y}_i \leq y_{i \min}; \\ \frac{\hat{y}_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} & y_{i \min} < \hat{y}_i < y_{i \max}; \\ 1 & \hat{y}_i \geq y_{i \max} \end{cases} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que os valores $y_{i \min}$ e $y_{i \max}$ são os valores mínimos e máximos aceitáveis de \hat{y}_i , respectivamente. As desejabilidades individuais são então combinadas usando a média geométrica (Eq. 2) que fornece a desejabilidade global, D .

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{\frac{1}{k}} \quad \text{Eq. 2}$$

O *software* Minitab 18, foi utilizado na construção dos modelos estatísticos e no uso da função desejabilidade. Análises de variância foram efetuadas para as variáveis respostas em que p valores indicam os termos significativos do modelo apresentado, em nível de significância de 5 %. A verificação de conformidade da análise estatística para obtenção dos modelos foi realizada para constatação das pressuposições desta análise, sendo avaliada graficamente a distribuição normal, a homogeneidade de variâncias e a independência dos resíduos.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras de água

Na Figura 2 tem-se um histograma, onde pode ser observada a frequência de ocorrência de turbidez por faixa de valores, e, na forma de linha contínua a frequência acumulada. Na Figura 3 (círculos vermelhos) e na Tabela 2 mostram-se as datas de coleta das amostras de água bruta, após analisado o histórico dos parâmetros de turbidez da ETA-UFV.

Na Figura 3 é observada a variação da turbidez da água bruta da ETA-UFV em períodos de seca e de chuvas, por ano, entre 2014 e 2016. Em geral, os períodos de estiagem ocorrem de maio a outubro e o de chuvas de novembro a abril. No período de seca pode se observar pouca variabilidade de turbidez, em todos os anos. No período de chuva, há maior variabilidade dos dados e maiores picos de turbidez, mostrando a necessidade de um maior controle do processo de coagulação nesse período.

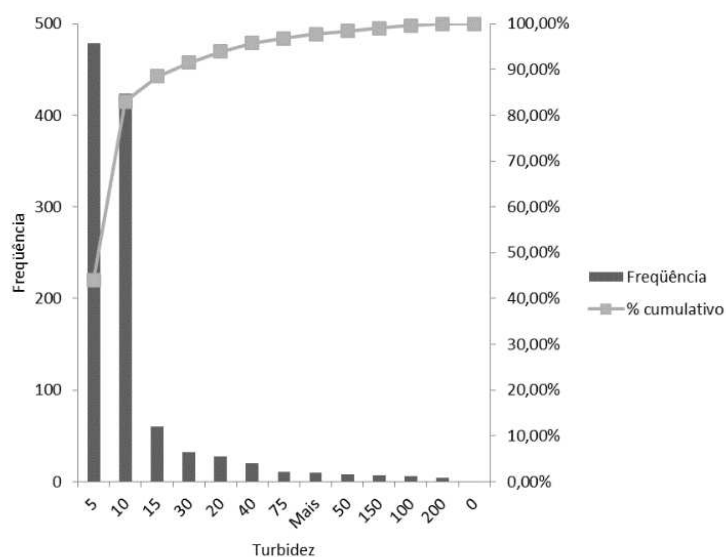


Figura 2. Distribuição dos valores de turbidez e frequência acumulada.

Tabela 2. Valores de turbidez nas amostras de água bruta nas datas selecionadas.

Turbidez (uT)	Data de coleta de amostra
Baixa (≤ 10)	26/07/2017
Média (11-40)	28/02/2018
Alta (>41)	08/03/2018

Na caracterização feita das águas de estudo (Tabela 3), podem ser observados os valores contrastantes de turbidez e cor para as três amostras analisadas. Valores de condutividade baixos (menores que $100 \mu S \cdot cm^{-1}$), comparados com outros estudos de corpos de água superficiais (SEMERJIAN; DAMAJ; SALAM, 2015), fazem deste corpo de água um desafio para o uso da técnica eletrolítica que usualmente exige valores com alta densidade iônica (HAKIZIMANA et al., 2016).

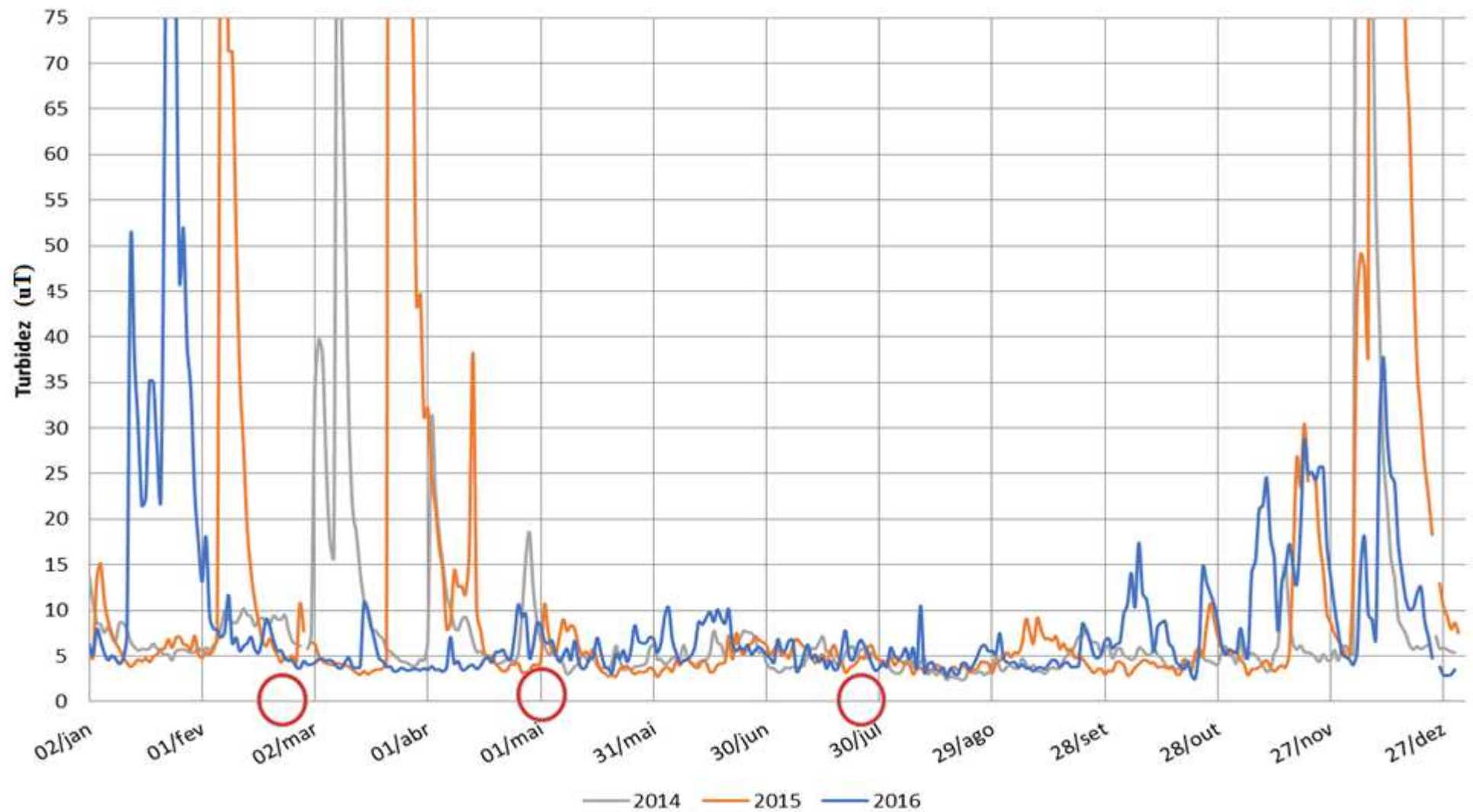


Figura 3. Valores de turbidez observados no período de três anos. Dados operacionais da ETA-UFV.

Tabela 3. Médias e desvio padrão da caracterização dos três tipos de água bruta.

Parâmetro	Turbidez baixa	Turbidez média	Turbidez alta
Turbidez (uT)	5 ± 0,36	18 ± 3,06	464 ± 4
Cor aparente (uH)	20 ± 2,6	31 ± 2,3	331 ± 26
DQO total (mg DQO · L⁻¹)	23 ± 3,39	18 ± 1,21	47 ± 2,53
pH	7,53 ± 0,07	7,24 ± 0,14	6,88 ± 0,07
Condutividade (µS · cm⁻¹)	67,2 ± 4,76	74 ± 0,48	75,9 ± 4,42
Acidez (mg CaCO₃ · L⁻¹)	4,09 ± 0,05	1,05 ± 1,03	1,03 ± 0,01
Alcalinidade (mg CaCO₃ · L⁻¹)	28,7 ± 0,5	27,6 ± 0,3	28,5 ± 1,75
Fósforo (mg P · L⁻¹)	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,05

Os valores desejáveis de remoção de cor, DQO e turbidez de cada tipo de água estudado para alcançar o padrão estabelecido na presente pesquisa são apresentados na Tabela 4. Faz-se necessário o cumprimento desses valores de remoção percentual simultaneamente (cor, DQO e turbidez), para poder considerar a técnica eletrolítica como apropriada segundo cada água em estudo.

Tabela 4. Remoção percentual necessária para cumprir com o padrão estabelecido.

Parâmetro	Turbidez baixa	Turbidez média	Turbidez alta
Turbidez	0	72	98
Cor aparente	25	52	95
DQO total	22	17	68

3.2. Modelagem e otimização do processo de eletrocoagulação

Ferramentas matemáticas e estatísticas de otimização foram utilizadas para encontrar os pontos de trabalhos seguros na operação do tratamento eletrolítico para a amostra estudada. A MSR e a função desejabilidade tem sido utilizadas com sucesso na otimização do processo de eletrocoagulação para remoção de arsênio de água potável (KOBAYASHI et al., 2013), de matéria orgânica de efluentes de abatedouro de aves (MENDOZA et al., 2017) e de diferentes poluentes quando usado o conjunto eletrocoagulação-eletroflotação (JIMENÉZ et al., 2016).

3.2.1. Remoção de Cor

Na Tabela 5 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual da cor para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Nos modelos, C é a remoção percentual da cor aparente, t é o tempo de eletrólise (s), pH é o pH inicial e i é a intensidade de corrente elétrica (A). Para os modelos encontrados, os valores do coeficiente de determinação foram $R^2 > 0,7$, a falta de ajuste foi não significativa ($p > 0,05$) para águas com turbidez inicial baixa e alta. O modelo para águas com turbidez inicial média apresentou falta de ajuste significativa ($p < 0,05$), mesmo assim o modelo foi aceito e analisado, pois os gráficos utilizados para a avaliação da conformidade estatística foram satisfatórios.

A remoção percentual da cor para a água com turbidez baixa, aumenta ($p < 0,05$) em função do aumento de t e a diminuição do pH , assim como do aumento de i até 0,078 A, que proporciona o máximo de remoção (Figura 4 a). Para a água com turbidez média a remoção de cor aumenta ($p < 0,05$) com o aumento linear de t e i , e a diminuição de pH (Figura 4 b). Já a remoção percentual da cor para a água com turbidez alta, aumenta ($p < 0,05$) em função do aumento linear de i e a diminuição pH , assim como do aumento de t até 90 s, quando se dá a remoção máxima; o sinal negativo das interações $t \times pH$ e $i \times pH$ denotam antagonismo entre esses parâmetros, pelo que é recomendável que essas duas variáveis tomem sentidos contrários uma vez que se procura o aumento da resposta (Figura 5). Os modelos estimados indicaram que não foi possível atingir a maximização da remoção da cor para os três tipos de água, isso significa que, a remoção da cor ainda poderia ser provavelmente maior se houver deslocamento dos parâmetros não otimizados (Tabela 5).

Tabela 5. Modelos estatísticos codificados e não codificados para remoção percentual de cor das amostras estudadas.

Amostra		Equação de regressão	R ²	FA
Turbidez baixa	Cod	$C = 8,6 + 10,10*t + 4,48i - 18,90*pH - 16,39*i^2$	0,79	0,45
	Não cod	$C = -90,7 + 0,337*t + 4113i - 12,60*pH - 26224*i^2$		
	MP	$t = 110; i = 0,078; pH = 4$		
Turbidez média	Cod	$C = 54,34 + 11,52*t + 14,11*i - 18,45*pH$	0,73	0,02
	Não cod	$C = 68,9 + 0,384*t + 565*i - 12,30*pH$		
	MP	$t = 110; i = 0,13; pH = 4$		
Turbidez alta	Cod	$C = 58,41 + 2,85 t + 5,46* i - 21,08* pH - 5,39* t^2 - 5,65 *t \times pH - 4,99* i \times pH$	0,96	0,23
	Não cod	$C = 1,3 + 1,303 t + 738* i - 2,08* pH - 0,00599* t^2 - 0,0753*t \times pH - 79,9* i \times pH$		
	MP	$t = 90; i = 0,1; pH = 3,3$		

*variáveis significativas; Cod: modelo com coeficientes codificados; Não Cod: modelo com coeficientes não codificados; MP: melhor ponto; R²: coeficiente de determinação; FA: falta de ajuste.

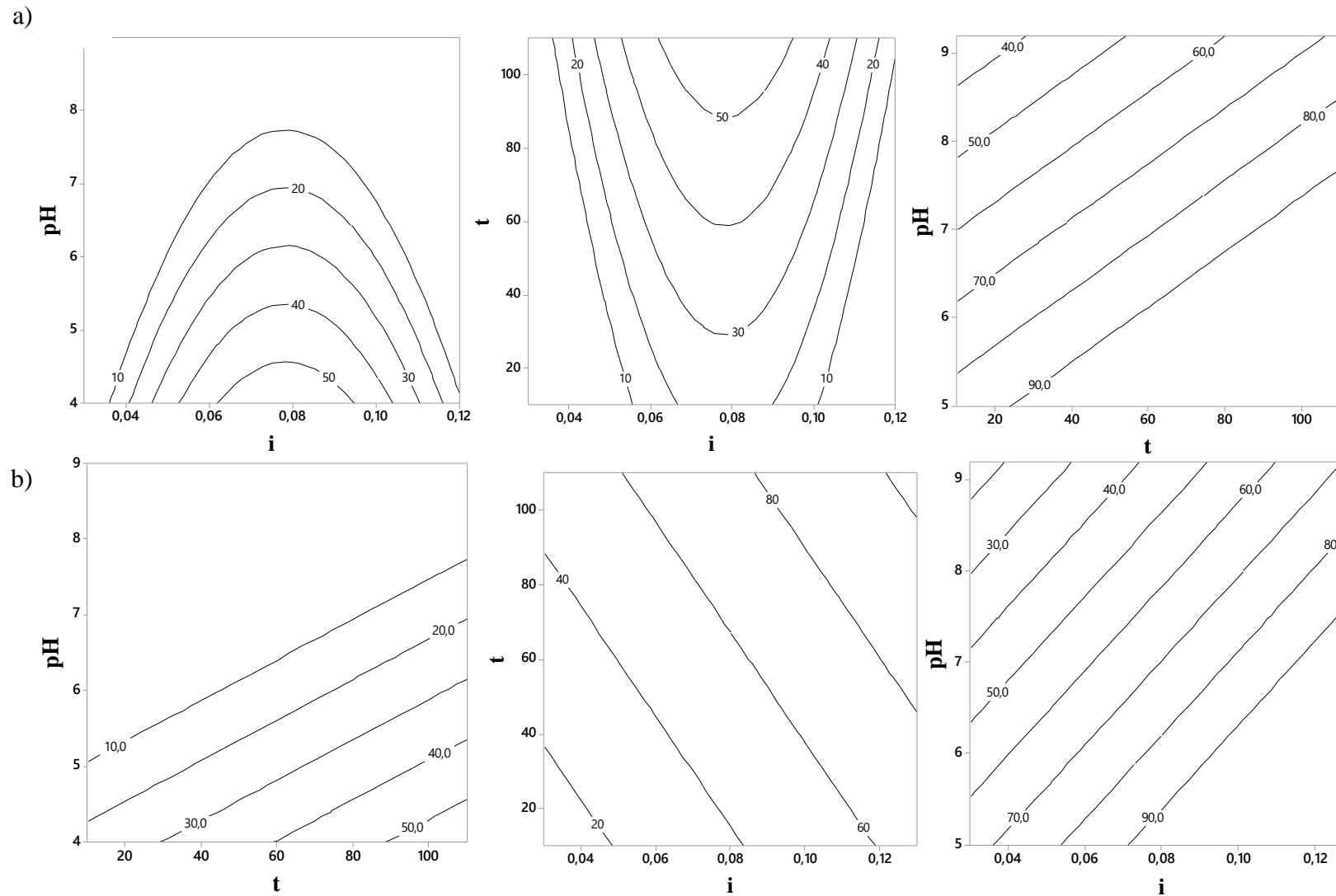


Figura 4. Estimativas de remoção percentual de cor em função das combinações i e pH , de i e t e de t e pH , dado o melhor valor do terceiro parâmetro controlável de interesse das amostras com turbidez: (a) baixa; (b) média.

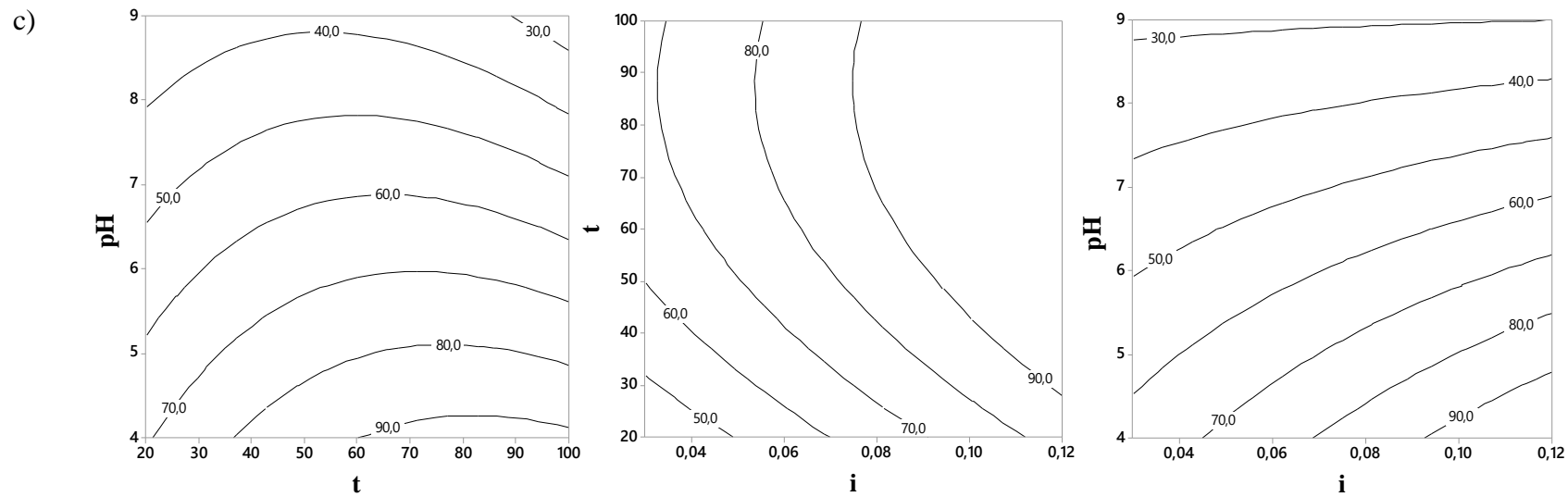


Figura 5. Estimativas de remoção percentual de cor em função das combinações i e pH , de i e t e de t e pH , dado o melhor valor do terceiro parâmetro controlável de interesse da amostra com turbidez alta.

3.2.2. Remoção de DQO

Na Tabela 6 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual da *DQO* para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Nos modelos, *DQO* é a remoção percentual da *DQO*; *t* é o tempo de eletrólise (s), *pH* é o pH inicial e *i* é a intensidade de corrente elétrica (A). Para os modelos encontrados, os valores dos coeficientes de determinação foram $R^2 > 0,7$. No que respeita á falta de ajuste, foi não significativa ($p > 0,05$) para as três águas estudadas. Esse resultado permite considerar que o ajuste foi adequado, pois a estimativa do quadrado médio residual não inclui vícios ocasionados pela especificação incorreta dos modelos. Os gráficos utilizados para a avaliação da conformidade estatística foram satisfatórios.

Os termos quadráticos negativos dos três tipos de águas estudadas indicam que foi possível maximizar a resposta ($p < 0,05$). Derivando parcialmente os modelos com respeito a cada uma das variáveis de entrada e igualando a zero, encontram-se os valores ótimos: $pH = 6,5; i = 0,07 A e t = 49 s$, para água de baixa turbidez (Figura 6 a); $pH = 6,1; i = 0,085 A e t = 58 s$, para água de turbidez média (Figura 6 b); e $pH = 7,7 e i = 0,1 A$, para a água com turbidez alta (Tabela 6). As isolinhas dos gráficos de contorno que representam o modelo para a água com turbidez alta, apresentam-se elípticas devido ao efeito da interação $pH \times i$ com sinal positivo que denota sinergia entre os parâmetros. No modelo para a água mais turva, o tempo de eletrólise não foi significativo na faixa estudada, pelo que o parâmetro pode ser fixado no valor que represente maior economia e facilidade operacional (Figura 7).

Tabela 6. Modelos estatísticos codificados e não codificados para remoção percentual DQO das amostras estudadas.

Amostra	Equação de regressão		R ²	FA
Turbidez baixa	Cod	$DQO = 81,6 - 14,29^* t - 5,70 i + 1,13 pH - 19,40^* t^2 - 18,39^* i^2 - 28,05^* pH^2$	0,79	0,95
	Não cod	$DQO = -647 + 2,111^* t - + 4185 i + 162,8 pH - 0,02156^* t^2 - 29420^* i^2 - 12,47^* pH^2$		
	PO	$t = 49; i = 0,071; pH = 6,5$		
Turbidez média	Cod	$DQO = 96,7 - 3,73t + 17,78^* i - 8,91 pH - 28,04^* t^2 - 22,47^* i^2 - 18,57^* pH^2$	0,85	0,29
	Não cod	$DQO = -574 - 3,61 t + 6104^* i + 101,3 pH - 0,03115^* t^2 - 35951^* i^2 - 8,25^* pH^2$		
	PO	$t = 58; i = 0,085; pH = 6,1$		
Turbidez alta	Cod	$DQO = 79,14 - 4,01 pH + 7,43^* i - 7,27^* pH^2 - 6,57^* i^2 + 11,37^* pH \times i$	0,74	0,76
	Não cod	$DQO = 47,7 - 0,13 pH + 692^* i - 1,163^* pH^2 - 10515^* i^2 + 181,9^* pH \times i$		
	PO	$i = 0,1; pH = 7,7$		

*variáveis significativas; Cod: modelo com coeficientes codificados; Não cod: modelo com coeficientes não codificados; PO: ponto ótimo; R²: coeficiente de determinação; FA: falta de ajuste.

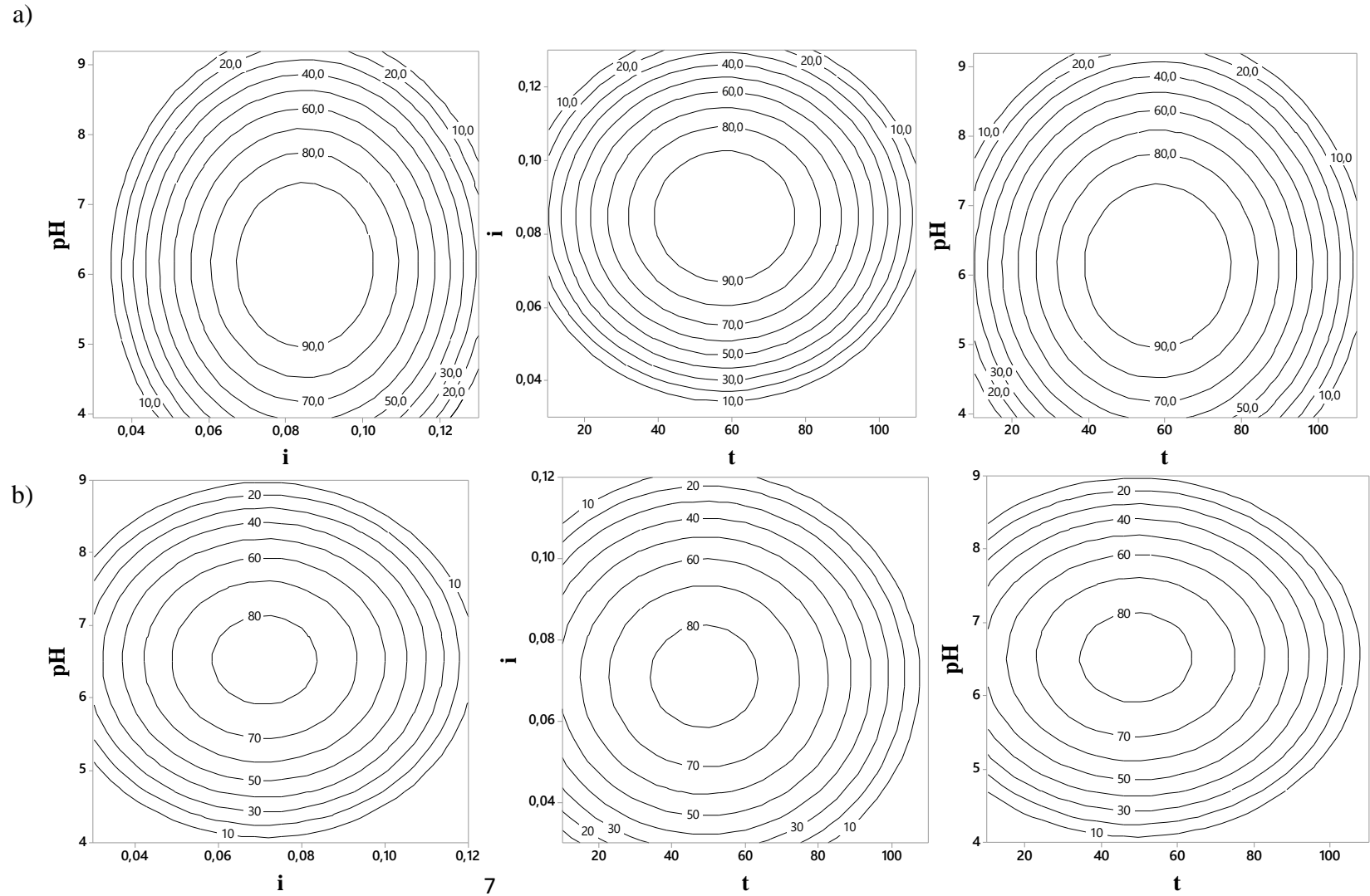


Figura 6. Estimativas de remoção percentual de DQO em função das combinações i e pH , de t e i e de t e pH , dado o ponto ótimo do terceiro parâmetro controlável de interesse das amostras com turbidez: (a) baixa; (b) média.

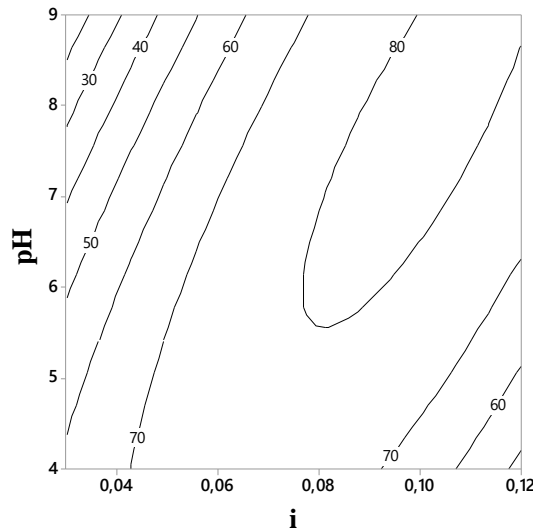


Figura 7. Estimativas de remoção percentual de DQO em função de i e pH dado o ponto ótimo do terceiro parâmetro controlável de interesse da amostra com turbidez alta.

3.2.3 Remoção de Turbidez

Na tabela 7 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual de turbidez para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Nos modelos, T é a remoção percentual da turbidez (uT); t é o tempo de eletrólise (s), pH é o pH inicial e i é a intensidade de corrente elétrica (A). Para os modelos encontrados para águas com turbidez baixa e alta, os valores do coeficiente de determinação foram $R^2 > 0,7$. Já para águas com turbidez inicial média o valor de R^2 foi baixo. A falta de ajuste, apresentou-se não significativa ($p > 0,05$) para as três águas estudadas e os gráficos utilizados para a avaliação da conformidade estatística foram satisfatórios pelo que se prosseguiu com a interpretação dos modelos.

A remoção percentual da turbidez para a água com turbidez baixa, aumenta ($p < 0,05$) em função do aumento de i até 0,076 A e diminuição de pH até 4,2, ponto que proporciona o máximo de remoção (Figura 8 a). Para a água com turbidez média a remoção de turbidez aumenta ($p < 0,05$) em função do aumento linear de i e diminuição pH (Figura 8 b). Nos dois modelos anteriores o parâmetro tempo de eletrólise apresentou-se não significativo na faixa estudada. A remoção para a água com turbidez alta, aumenta ($p < 0,05$) em função do aumento linear de i , assim como do aumento de t até 90 s e da diminuição de pH até 2,6 (Figura 8 c). Os modelos estimados para as águas com turbidez média e alta, indicaram que não foi possível atingir a maximização da remoção da turbidez pelo que provavelmente obter-se-iam melhores resultados da variável resposta se houver deslocamento dos parâmetros não otimizados (Tabela 7).

Tabela 7. Modelos estatísticos codificados e não codificados para remoção percentual turbidez das amostras estudadas.

Amostra		Equação de regressão	R ²	FA
Turbidez baixa	Cod	$T = 24,51 + 0,86 i - 20,23^* pH - 6,21^* i^2 - 6,61^* pH^2$	0,90	0,05
	Não cod	$T = -70,3 + 1524 i + 24,7^* pH - 9932^* i^2 - 2,94^* pH^2$		
	MP	$i = 0,076; pH = 4,2$		
Turbidez média	Cod	$T = 75,24 + 6,03^* i - 8,05^* pH$	0,57	0,31
	Não cod	$T = 92,0 + 241,2^* i - 5,37^* pH$		
	MP	$i = 0,13; pH = 4$		
Turbidez alta	Cod	$T = 85,08 - 13,166^* pH + 2,717^* i + 0,084t - 3,576^* pH^2 - 4,62^* t^2 - 2,830^* pH \times t$	0,97	0,34
	Não cod	$T = 53,62 + 4,43 pH + 108,7^* i + 0,864 t - 0,572^* pH^2 - 0,00514t^2 - 0,0377^* pH \times t$		
	MP	$t = 90; i = 0,1; pH = 2,6$		

*variáveis significativas; Cod: modelo com coeficientes codificados; Não cod: modelo com coeficientes não codificados; MP: melhor ponto; R²: coeficiente de determinação; FA: falta de ajuste.

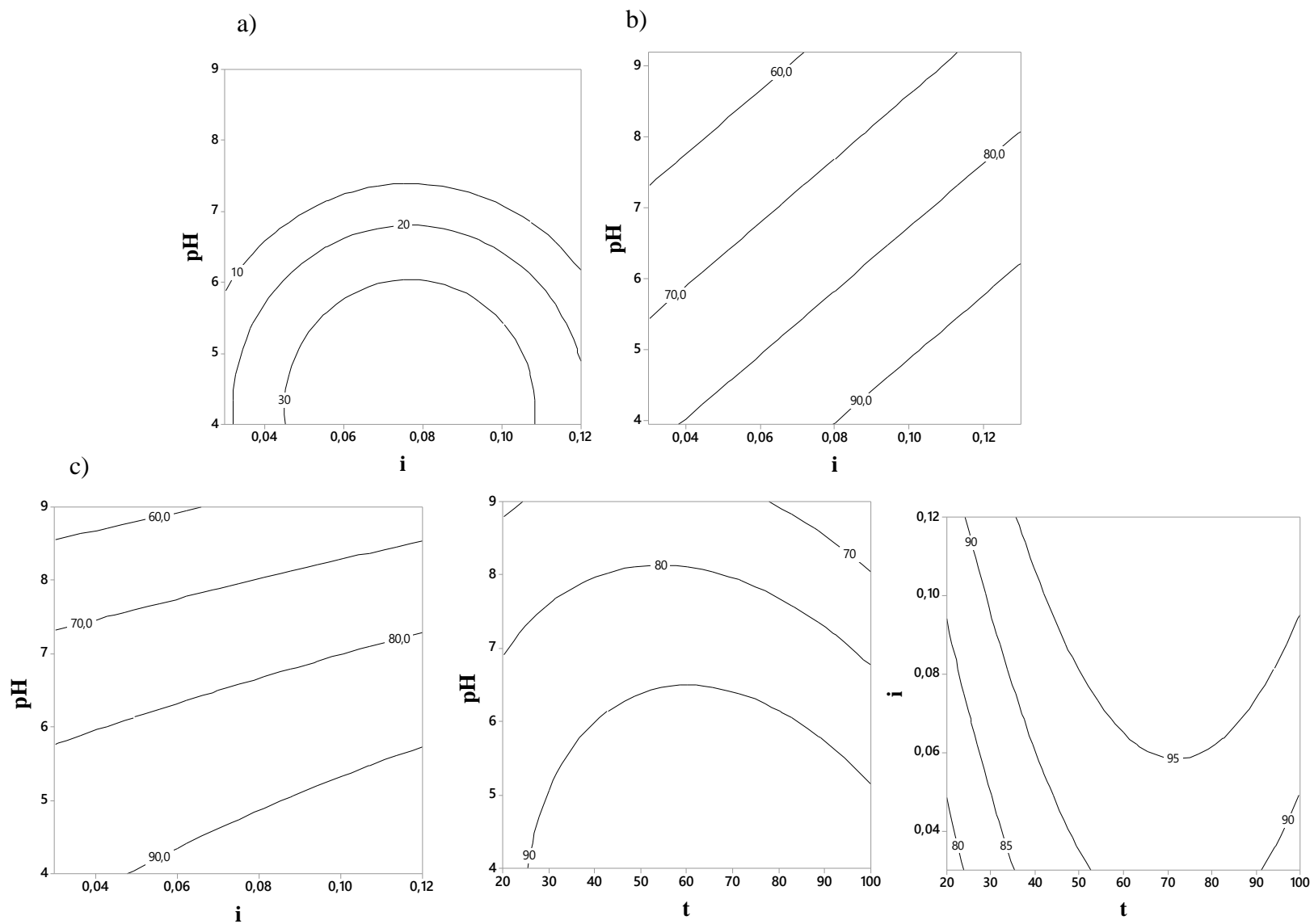


Figura 8. Estimativas de remoção percentual de turbidez em função das combinações i e pH , de t e i e de t e pH , dado o melhor valor do terceiro parâmetro controlável de interesse das amostras com turbidez: (a) baixa; (b) média; (c) alta.

3.2.4. Desejabilidade

Encontrados os modelos para os três tipos de água, usa-se a função desejabilidade para maximizar simultaneamente as variáveis resposta. De forma geral foram encontrados valores satisfatórios de desejabilidade ($D > 0,7$), quando o limite inferior de remoção percentual permissível foi zero, o que indica que existe correlação entre as variáveis cor aparente, DQO e turbidez da água (Tabela 8). Contudo, os valores de desejabilidade quando o limite inferior permissível é o padrão adotado (DQO = 18 mg DQO · L⁻¹, cor = 15 uC e turbidez = 5 uT), foram menores. Para a água com turbidez inicial alta não foi encontrado um valor de desejabilidade que cumprisse com as restrições impostas pelo padrão, dado que, os valores iniciais de cor, DQO e turbidez de entrada eram altos e conseqüentemente exigiam remoções maiores que aqueles para as amostras com turbidez inicial baixa e média (Tabela 4).

Como pode ser observado na Tabela 8 para os três tipos de água, condições iniciais ácidas favorecem o aumento da eficiência de remoção dos parâmetros estéticos/organolépticos avaliados, o pH inicial é um fator significativo como relatado frequentemente na literatura (FERIDE et al., 2014; HASHIM et al., 2017; HU et al., 2017; HUSSIN et al., 2017; ULU et al., 2015). Do pH da água depende a formação, estabilidade e solubilidade dos hidróxidos metálicos durante o processo de eletrocoagulação; em pH baixo (pH < 5), o mecanismo de neutralização de cargas prevalece devido à formação das espécies metálicas catiônicas resultantes da reação do alumínio com a água; valores de pH entre 5 e 7 promovem a formação do hidróxido precipitado do metal favorecendo a coagulação por varredura (KOURDALI et al., 2013). Quando favorecido o mecanismo de coagulação por adsorção de cargas, existe maior eficiência de remoção de cor, DQO e turbidez simultaneamente, tendo em vista que a presença de monômeros e polímeros catiônicos tem grande habilidade na remoção de matéria orgânica por neutralização de cargas e coprecipitação (VEPSÄLÄINEN et al., 2009). Contudo em outras pesquisas segundo as características da água bruta, as condições de pH e conseqüentemente o mecanismo de coagulação para remoção de turbidez, são diferentes às condições para remoção de matéria orgânica (YAN et al., 2008).

Para todas as amostras, o melhor tempo de eletrólise (50 - 110 s) está dentro da etapa do estado reativo relatado por pesquisas anteriores (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013; ULU et al., 2014). Essas pesquisas avaliaram tempos de eletrólise longos comparados com os avaliados pelo presente estudo, não obstante, o aumento exponencial de remoção

observado por esses autores no início do tratamento é similar aos resultados encontrados nesta pesquisa (Tabela 8).

O binômio tempo-intensidade de corrente tem um papel importante no tipo de amostra analisada, pois além de afetar a eficiência de dissolução do alumínio, a magnitude deste produto influencia no aumento do pH de coagulação dado pela hidrólise da água no catodo do reator e este processo repercute diretamente na eficiência de remoção percentual dos poluentes estudados. Os resultados para as amostras estudadas mostram que a exigência do produto tempo e intensidade de corrente se torna maior na medida em que as condições iniciais de turbidez aumentam (quando fixado o valor $pH = 5$), sendo necessária uma dose maior de coagulante na água bruta em condições de maior turbidez. A eletrocoagulação oferece como vantagem a flexibilidade operacional frente às mudanças das condições climáticas estudadas, já que, a dose de coagulante na água pode ser facilmente controlada variando o binômio tempo-intensidade de corrente.

As eficiências de remoção percentual alcançadas são menores que aquelas relatadas por Ulu et al., (2015) contudo, não há necessidade de deslocar os três fatores de entrada estudados devido a que foi possível cumprir com o padrão estético/organoléptico estipulado para esta etapa do processo ($DQO < 18 \text{ mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{cor} < 15 \text{ uC}$ e $\text{turbidez} < 5 \text{ uT}$) considerando a caracterização inicial das amostras de estudo (Tabela 3 e 4).

Tabela 8. Valores de desejabilidade para os tipos de águas estudadas, e, valores das variáveis de entrada e saída considerando a desejabilidade quando o limite inferior de remoção percentual permissível é zero.

	Desejabilidade ¹	Desejabilidade ²	pH	t	i	C	DQO	T
Turbidez baixa	0,76	0,63	4,8	60	0,08	30	43	39
Turbidez média	0,86	0,72	5	64	0,1	85	87	88
Turbidez alta	0,9	0,24	2,6	84	0,07	96	68	97

¹Desejabilidade quando o limite inferior de remoção percentual permissível é zero; ² desejabilidade quando o limite inferior permissível é o padrão local.

4. Conclusões

Foram desenvolvidos modelos matemáticos que permitiram encontrar os melhores pontos de operação para a remoção percentual de cor aparente, DQO e turbidez. De forma geral foram encontrados valores satisfatórios de desejabilidade ($D > 0,7$), os valores desejáveis dos parâmetros de entrada foram: a) para a amostra com turbidez baixa, $pH = 4,8$; $i = 0,075 A$ e $t = 60 s$, obtendo eficiências de remoção simuladas de cor aparente, DQO e turbidez de 30,35 %, 43,5 % e 39 % respectivamente; b) para a amostra com turbidez media, $pH = 5$; $i = 0,1 A$ e $t = 53 s$, remoção simulada de 88 %, 88 % e 91 % de cor aparente, DQO e turbidez respectivamente; c) para a amostra com turbidez alta, $pH = 2,6$; $i = 0,074 A$ e $t = 84 s$, remoções de cor aparente, DQO e turbidez de 96 %, 68 % e 97 % respectivamente.

Devido a que foram alcançadas as remoções mínimas necessárias sugeridas pelo padrão estipulado (cor $< 15 uC$; DQO $< 18 mg DQO \cdot L^{-1}$; turbidez $< 5 Ut$), não é necessário deslocar os três parâmetros de entrada estudados. Os resultados da simulação para os três tipos de águas mostraram que a exigência do produto tempo e intensidade de corrente se torna maior na medida em que as condições iniciais de turbidez aumentam quando fixado o pH inicial das amostras num valor específico. A eletrocoagulação oferece como vantagem a flexibilidade operacional que apresenta frente à mudança das condições climáticas dos corpos de água superficiais, já que, a concentração de coagulante da água pode ser facilmente controlada variando os parâmetros operacionais estudados.

Condições onde predomina o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas devem ser favorecidas quando usada a eletrocoagulação para remoção de cor, DQO e turbidez dos diferentes tipos de amostras estudadas. Unido ao anterior, o processo de filtração direta ligado à eletrocoagulação é uma opção vantajosa para pequenas regiões rurais, onde é difícil levar as tecnologias de tratamento de águas por ser um conjunto que demanda um nível de infraestrutura e uso de produtos químicos menor que o processo convencional.

5. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro. Aos colaboradores da ETA-UFV pela disposição de informação e apoio com a pesquisa.

6. Referências

- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **American water works association**, v. 74, n. 4, p. 210–216, 1982.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington D.C: APHA (American Public Health Association), 2005.
- BASTOS, R.; DANIEL, C.; GALVÃO, A. Ensaio de tratabilidade e avaliação de desempenho. recursos fundamentais de projeto e operação de etas com vistas à otimização do tratamento e da qualidade da água. **XXXV Assembléia Nacional da ASSEMAE**, n. 1, 2005.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, jul. 2004.
- DI BERNADO, L.; DI BERNADO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e de resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1. ed. São Carlos: Rima, 2002.
- DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475–502, fev. 2003.
- DUBRAWSKI, K. L.; FAUVEL, M.; MOHSENI, M. Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 135–141, jan. 2013.
- ESCOBAR, C.; SOTO-SALAZAR, C.; TORAL, M. I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. **Journal of environmental management**, v. 81, n. 4, p. 384–91, dez. 2006.
- FERIDE, U. L. U.; BARISCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Batch Electrocoagulation Reactor for Natural Organic Matter Removal from Synthetic and Real Water Samples. **Journal of Selçuk University Natural and Applied Science**, n. MAY 2014, p. 369–379, 2014.
- GHERNAOUT, D.; IRKI, S.; BOUCHERIT, A. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} , and humic acid and phenol by electrocoagulation using iron electrodes. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 16–18, p. 3256–3270, 2014.
- HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; VIAL, CH.; DROGUI, P.; OUMANI, A.; NAJA, J. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. **Desalination**, v. 393, 2016.
- HASHIM, K. S.; SHAW, A.; KHADDAR, R. A.; PEDROLA, M. O.; PHIPPS, D. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 189, p. 98–108, mar. 2017.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.
- HU, C.; SUN, J.; WANG, S.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 248–254, mar. 2017.

- HUSSIN, F.; ABNISA, F.; ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, 2017.
- ISLAM, M. A.; SAKKAS, V.; ALBANIS, T. A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 230–238, 2009.
- JADHAV, S.; BRINGAS, E.; YADAV, G. D.; RATHOD, V. K.; ORTIZ, I. M.; KUMUDINI V. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. **Journal of environmental management**, v. 162, p. 306–325, 7 ago. 2015.
- JIMENÉZ, C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9700–9711, 2016.
- KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; GEBOLOGLU, U.; ONCEL, M. S.; YILDIRIM, Y. Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 34–36, p. 6676–6687, 2013.
- KOBYA, M.; OZYONAR, F.; DEMIRBAS, E.; SIK, E.; ONCEL, M. S. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1096–1106, jun. 2015.
- KOURDALI, S.; BADIS, A.; SAIBA, A.; BOUCHERIT, A.; BOUTOUMI, H. Humic acid removal by electrocoagulation using aluminium sacrificial anode under influencing operational parameters. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 28–30, p. 5442–5453, 2013.
- MENDOZA, M.; SANTOS, R.; SILVA, G.; MUDADU, C. Validação do processo de eletrocoagulação e avaliação da eletrodissolução de eletrodos no tratamento de efluentes de abatedouros de aves. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 447–453, 2017.
- MINITAB 18. **Arend, D. N.; Minitab 18 – Statistical Software; Minitab Inc., State College, PA, USA, 2010.**
- MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. D. P.; AYEDI, H F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 1, p. 124–35, 15 jan. 2008.
- MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.
- NBR 12216. Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. **Associação Brasileira De Normas Técnicas**, p. 18, 1992.
- PINTO, V. G.; HELLER, L.; BASTOS, R. K. X. Drinking water standards in South American countries: Convergences and divergences. **Journal of Water and Health**, v. 10, n. 2, p. 295–310, 2012.
- SEMERJIAN, L.; DAMAJ, A.; SALAM, D. Comparative study of humic acid removal and floc characteristics by electrocoagulation and chemical coagulation. **Environmental**

Monitoring and Assessment, v. 187, n. 11, p. 670, 2015.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 246–253, set. 2014.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SILLANPÄÄ, M. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 125, p. 108–14, abr. 2015.

VALENTE, G. F. S.; MENDONÇA, R. C. S.; PEREIRA, J. A. M.; FELIX, L. B. Artificial neural network prediction of chemical oxygen demand in dairy industry effluent treated by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 627–633, 2014.

VEPSÄLÄINEN, M.; GHIASVAND, M.; SELIN, J.; PIENIMAA, J.; REPO, E.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 3, p. 255–261, out. 2009.

VOJNOVIC, D.; MONEGHINI, M.; RUBESSA, F.; ZANCHETTA, A. Simultaneous Optimization of Several Response Variables in a Granulation Process. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 19, n. 12, p. 1479–1496, 1993.

YAN, M.; WANG, D.; QU, J.; NI, J.; CHOW, C.W.K. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2278–2286, 2008.

ZHU, B.; CLIFFORD, D. A.; CHELLAM, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 3098–3108, 2005.

Mecanismos de coagulação dominantes na coagulação convencional e na eletrocoagulação

Resumo

A coagulação é uma das operações mais importantes no processo de tratamento da água. Dela depende o resultado das operações unitárias posteriores, assim como a quantidade e qualidade de lodo produzido. Foi feita uma análise comparativa entre os mecanismos de coagulação predominantes quando usada a coagulação convencional com sulfato de alumínio e a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. Ensaios de tratabilidade utilizando a coagulação convencional e eletrocoagulação foram desenvolvidos. Os diagramas de coagulação em função do pH da água e da dose de coagulante que tinham como variáveis de resposta a eficiência de remoção de cor, DQO e turbidez foram analisados para três tipos de águas com características de turbidez inicial baixa, média e alta. Os mecanismos de coagulação atuantes nas diferentes regiões mostradas pelos diagramas de coagulação foram determinados uma vez identificadas as condições de pH e dose. Para águas com turbidez inicial baixa tanto para coagulação convencional quanto para eletrocoagulação o mecanismo de adsorção de cargas mostrou eficiências de remoção maiores. Para águas com turbidez inicial média e alta, o mecanismo de varredura foi comum nas duas tecnologias utilizadas, no entanto, a amplitude de eficiência de remoção quando utilizada a coagulação convencional abrange uma área maior que quando utilizada a eletrocoagulação, o que pode implicar em uma maior segurança operacional quando ocorrem eventuais flutuações das características da água bruta bem como no controle da dosagem de coagulante empregado.

Palavras-chave: eletrocoagulação, mecanismos, neutralização de cargas, tratamento de água, varredura.

1. Introdução

Visando garantir o fornecimento coletivo de água e atender ao padrão de potabilidade, a água bruta é submetida a processos físicos e químicos ou à combinação desses, nas estações de tratamento de água (ETA). Conforme Achon; Barroso; Cordeiro, (2013) no Brasil, a grande maioria das ETA operam em ciclo completo, o qual inclui as seguintes etapas de tratamento: mistura rápida/coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. O desempenho final das ETA está inteiramente relacionado com o controle das operações unitárias mencionadas. Portanto, como a coagulação representa a primeira etapa dessa cadeia, torna-se uma das operações mais importantes do processo de tratamento da água. De igual forma a quantidade e as características do lodo gerado e condições operacionais, em geral fazem com que a escolha do coagulante seja um fator fundamental para o bom desempenho de todo o tratamento da água, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico.

A água bruta pode conter uma variedade de impurezas, incluindo partículas coloidais e em suspensão (turbidez) e substâncias húmicas (cor) com carga superficial negativa, o que impossibilita que se aproximem uma das outras, permanecendo dispersas no meio (SILLANPÄÄ et al., 2018). Na coagulação o objetivo é a desestabilização das partículas para conseguir que as forças de atração tipo Van der Waals que existem entre duas partículas predomine sobre as forças de repulsão eletrostática, fazendo com que as partículas se unam, dando lugar à formação de flocos de maior tamanho com características adequadas para serem removidos nas etapas posteriores (MOUSSA et al., 2017).

A eficiência dos produtos químicos e das tecnologias adotadas no tratamento de águas dependem diretamente da qualidade da água bruta captada, sendo que esta varia de acordo com a região em que o município e o manancial estão inseridos e também com o período do ano. No Brasil, o coagulante mais comumente utilizado é o sulfato de alumínio, por questões operacionais e econômicas (DI BERNARDO; DI BERNARDO; NOGUEIRA, 2005).

O processo de coagulação mediante a adição de sais de alumínio acontece por meio de dois mecanismos predominantes. De acordo com Amirtharajah; Mills, (1982) as espécies hidrolisadas carregadas positivamente são adsorvidas na superfície dos coloides e os desestabilizam, possibilitando a formação de flocos. Este mecanismo é chamado de adsorção e neutralização de cargas, o qual está diretamente relacionado com o potencial elétrico (potencial zeta - PZ) das partículas em meio aquoso (UKIWEL et al., 2014). Entretanto, quando há elevada concentração de partículas suspensas e maior carga elétrica no meio

aquoso, será necessária uma dose maior de coagulante para desestabilizar as partículas. Quando a dose de sulfato de alumínio torna-se superior ao produto de solubilidade, há formação de um precipitado de hidróxido de alumínio que favorece o mecanismo de coagulação por varredura. Neste processo, as partículas coloidais podem ser envolvidas pelos aglomerados do precipitado, formando flocos geralmente com boas características de sedimentabilidade. Nesse caso, o mecanismo é menos dependente da neutralização de cargas, ou seja, a coagulação ótima não necessariamente coincide com o valor do PZ próximo ao ponto isoelétrico.

Ainda fazendo uma relação entre os mecanismos de coagulação e a tecnologia de tratamento empregada, tem-se que para o tratamento em ciclo completo, o mecanismo de coagulação a ser favorecido é a varredura, ou uma combinação de mecanismos; enquanto para a tecnologia de filtração direta deve-se favorecer o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas. Isso porque no tratamento em ciclo completo deseja-se formar flocos com características adequadas para a remoção por sedimentação ou flotação, ou seja, flocos pesados e/ou grandes, obtidos quando se favorece o processo de formação do hidróxido precipitado na coagulação. Já quando a tecnologia de tratamento é a filtração direta o importante é promover a desestabilização dos coloides, neutralizando sua carga negativa para possibilitar a remoção no leito filtrante que apresenta a mesma carga do coloide natural (negativa). Tal condição é alcançada quando estão presentes no meio as espécies catiônicas, ou seja, através do favorecimento da adsorção-neutralização de cargas (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013).

A eletrocoagulação (EC) usa eletrodos para a geração *in situ* de coagulantes metálicos, como o alumínio. A quantidade de íons metálicos gerados é baseada na densidade de corrente aplicada (lei de Faraday) e a dissociação de íons metálicos aumenta com o aumento da densidade de corrente (FERIDE et al., 2014; HU et al., 2017; LU et al., 2017; SINGH; RAMESH, 2014). Os íons metálicos formados no ânodo se combinam com o hidróxido gerado no cátodo, formando assim, hidróxidos metálicos que são bons adsorventes para os poluentes. Hidróxidos metálicos monoméricos ou poliméricos e solúveis ou insolúveis (amorfos) são formados dependendo das condições de concentração de alumínio e do pH da água (CAÑIZARES et al., 2009).

Considerando o exposto, a eficiência do processo de coagulação, quando o alumínio é adicionado na água tanto de maneira convencional (sulfato de alumínio) ou quando de forma

eletrolítica, depende do controle do processo e do mecanismo de coagulação favorecido. As condições que comandam a dinâmica da solubilidade do metal resultante; isto é, que fazem com que a existência de uma espécie química prevaleça sobre a outra, ou que duas espécies coexistam; são majoritariamente o pH de coagulação e a dose do coagulante (BALASUBRAMANIAN; KOJIMA; SRINIVASAKANNAN, 2009; CAÑIZARES et al., 2009; HARIF; KHAI; ADIN, 2012; LAKSHMANAN; CLIFFORD; SAMANTA, 2010; UKIWEL et al., 2014; ZHU; CLIFFORD; CHELLAM, 2005).

Os objetivos deste estudo foram: i) comparar o tratamento de coagulação convencional usando sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) e da eletrocoagulação com eletrodos de Al, sobre a eficiência de remoção de turbidez, cor verdadeira, e DQO de águas com diferentes características de turbidez inicial; ii) identificar os mecanismos de coagulação predominantes nas diferentes regiões mostradas pelos diagramas de coagulação quando usada a coagulação convencional e a eletrocoagulação; iii) avaliar o uso da metodologia de superfície de resposta (MSR) na escolha do melhor ponto operacional (dosagem e pH), quando utilizada a coagulação convencional; iv) caracterizar os mecanismos que imperam na região (es) de maior eficiência encontrada no processo eletrolítico e estudar a sua relação com o potencial Z.

2. Material e métodos

2.1. Coleta e caracterização

Os tipos de água em estudo foram provenientes do Ribeirão São Bartolomeu em Viçosa (MG-Brasil). As amostras foram coletadas em diferentes períodos do ano seguindo o procedimento proposto por Di Bernardo; Di Bernardo; Centurione Filho, (2002) com base nos registros operacionais da ETA da Universidade Federal de Viçosa (ETA-UFV). Águas com turbidez baixa, média e alta foram armazenadas por no máximo duas semanas e caracterizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2. Ensaio de coagulação

As águas coletadas durante os diferentes períodos foram submetidas a ensaios de tratabilidade em equipamento estático de bancada *Jar Test* (JT102/6, Milan) utilizando 1,5 L de água bruta, conforme esquema mostrado na Figura 1a quando utilizada a coagulação convencional e Figura 1b para os ensaios de eletrocoagulação.

Para a coagulação convencional com sulfato de alumínio os testes foram realizados empregando as variáveis hidráulicas sugeridas pela norma local para estações com capacidade de até $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ conforme mostrado na Tabela 1 (NBR 12216, 1992).

Os ensaios de eletrocoagulação foram conduzidos em batelada, os eletrodos foram construídos por quatro placas de $80 \times 170 \times 1,2 \text{ mm}$ ($L_e \times H_e \times e$), área superficial de contato de $0,064 \text{ m}^2$, mantendo uma relação entre a área do eletrodo e o volume de efluente de $42 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ em cada ensaio, conforme esquema mostrado na Figura 1b. Os catodos e anodos foram construídos por quatro placas de alumínio de pureza 99 %. A distância entre as placas dos eletrodos foi ajustada por espaçadores de teflon de 10 mm de espessura. A corrente contínua foi aplicada por conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar, entre os eletrodos. A intensidade de corrente foi aplicada por uma fonte de alimentação de corrente controlada (Skfa-05d, Skilltec,). No processo de EC foi considerada uma velocidade de mistura rápida de 100 rpm equivalente a um gradiente de mistura rápida de 90 s^{-1} e o tempo de eletrolise sugerido pelo tratamento específico. Os experimentos de floculação e sedimentação foram conduzidos obedecendo aos parâmetros hidráulicos descritos na Tabela 1.

Os parâmetros hidráulicos utilizados no desenvolvimento dos ensaios de tratabilidade com a eletrocoagulação na presente pesquisa foram iguais a aqueles empregados para coagulação convencional conforme a Norma Técnica Brasileira adotada. A diferença de outras pesquisas, foram controladas as variáveis hidráulicas para ambas as tecnologias, evitando favorecer a viabilidade técnica da eletrocoagulação frente à coagulação convencional ou vice-versa, para assim ter uma comparação equânime do processo de coagulação por ambas tecnologias (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013; FENG et al., 2007; GHERNAOUT et al., 2009; KRYSYNYK; TITO, 2017).

As eficiências de remoção de cor, DQO total e turbidez foram as variáveis de resposta consideradas tanto para os ensaios de coagulação convencional, quanto para os ensaios de eletrocoagulação; sendo analisadas respectivamente em turbidímetro (2100 AN, HACH), colorímetro (Nesslet Quanti 200, PoliControl) e a DQO pela técnica descrita no código 5220D do Standard Methods (APHA, 2005). Soluções de ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foram preparadas para o ajuste de pH.

Tabela 1. Parâmetros hidráulicos utilizados para simular o processo de ciclo completo.

Parâmetro hidráulico	Padrão
Velocidade de mistura rápida (rpm)	200
Gradiente de mistura rápida (s^{-1})	200
Tempo de mistura rápida (s)	10
Velocidade de mistura lenta - 1º estágio (rpm)	75
Gradiente de mistura lenta - 1º estágio (s^{-1})	60
Tempo de mistura lenta - 1º estágio (min)	15
Velocidade de mistura lenta - 2º estágio (rpm)	50
Gradiente de mistura lenta - 2º estágio (s^{-1})	38
Tempo de mistura lenta - 2º estágio (m)	10
Velocidade de mistura lenta - 3º estágio (rpm)	30
Gradiente de mistura lenta - 3º estágio (s^{-1})	22
Tempo de mistura lenta - 3º estágio (min)	5
Tempo de sedimentação (min)	3,04

a)



b)

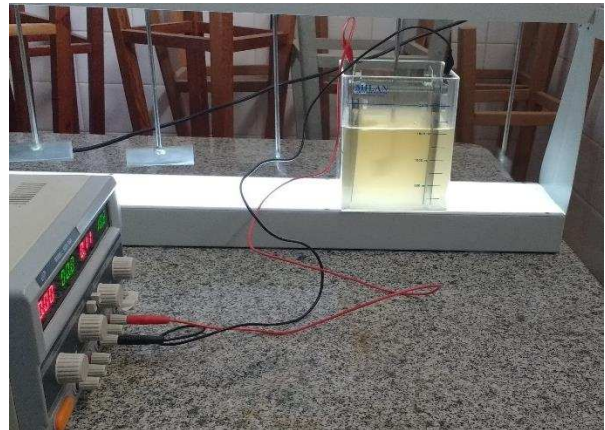


Figura 1. Montagem experimental do reator de coagulação convencional (a) e de eletrocoagulação (b).

2.3. Planejamento experimental

2.3.1. Coagulação com sulfato de alumínio

A MSR foi usada para a determinação dos modelos propostos e para a definição dos melhores pontos de operação na coagulação convencional. O delineamento composto central

desenvolvimento dos modelos. Uma vez obtidos os diagramas de coagulação reais, estes foram comparados com os gráficos de contorno dos modelos na coagulação convencional.

Foram planejadas 15 combinações entre os níveis dos três fatores de interesse: pH inicial (pH_i), dose de sulfato de alumínio (D) e concentração de sulfato de alumínio (c), totalizando 17 ensaios representados por oito pontos cúbicos (± 1), seis pontos axiais ($\pm \alpha$) e três pontos centrais (0) para cada tipo de água conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Variáveis independentes utilizadas na coagulação convencional para águas com turbidez inicial baixa, média e alta.

Amostra	Variável	$-\alpha$	-1	0	1	α
Água turbidez baixa	pH_i	4	5	6,5	8	9
	D ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2	3	16,5	30	39
	c ($\% v \cdot v^{-1}$)	0,01	0,5	1	2	2,5
Água turbidez média e alta	pH_i	2,3	4	6,5	9	10,7
	D ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2	6	18	30	39
	c ($\% v \cdot v^{-1}$)	0,5	1	4	7	9

2.3.2. Ensaios de eletrocoagulação

Para os ensaios de eletrocoagulação também foram planejadas 15 combinações entre os níveis dos três fatores de interesse: pH inicial (pH_i), intensidade de corrente (i) e tempo de eletrólise (t), totalizando 17 ensaios conforme mostrado na Tabela 3. Para os ensaios de eletrocoagulação foram feitos apenas os diagramas de coagulação reais e comparados com os resultados dos mesmos diagramas para a coagulação convencional.

Tabela 3. Variáveis independentes utilizadas na eletrocoagulação para águas com turbidez inicial baixa, média e alta.

Amostra	Variável	$-\alpha$	-1	0	1	α
Água turbidez baixa e média	pH_i	4	5	6,5	8	9
	i (A)	0,03	0,05	0,07	0,1	0,13
	t (s)	10	30	60	90	110
Água turbidez alta	pH_i	2,3	4	6,5	9	10,7
	i (A)	0,03	0,05	0,07	0,1	0,13
	t (s)	10	30	60	90	110

2.3.3. Diagramas de isoefficiência

Os resultados da variação das dosagens de coagulante com diferentes valores de pH, podem ser utilizados na elaboração de diagramas de coagulação, onde diferentes curvas de isoefficiência são geradas, de acordo com o parâmetro de controle que se pretende estudar, cor aparente, DQO e turbidez no presente estudo. Assim, os diagramas auxiliam na escolha da dosagem e pH ideal, para a água em estudo e para o período em que foi coletada.

Os diagramas com os dados reais elaborados para os ensaios de coagulação foram feitos com os valores de pHs médios, calculados pela média aritmética entre o pH inicial da água bruta antes da adição de coagulante e o pH final uma vez terminadas todas as etapas do processo.

A dose de alumínio apresentada nos diagramas quando usada a eletrocoagulação, foi determinada depois da etapa de coagulação (mistura rápida) para cada ensaio, a amostra foi acidificada até $\text{pH} < 2$ adicionando HNO_3 para conservação, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção atômica (240 FS, Agilent Technologies) utilizando lâmpada de catodo oco de alumínio.

2.4. Medidas de potencial Zeta (PZ)

Foram avaliados os valores de PZ por meio de gráficos de contorno para amostras com turbidez média e alta uma vez realizado o tratamento eletrolítico. A determinação do PZ foi feita com o equipamento Zetasizer Nano Z90 da Malvern. Este potencial é medido por mobilidade eletroforética e se refere a energia requerida para trazer uma carga unitária desde o infinito até o plano de cisalhamento. Assim, quanto maior o valor absoluto do PZ, maior a estabilidade de sistema coloidal e quanto mais o PZ se aproxima de zero, maior a probabilidade de aglomeração das partículas e formação de flocos (CAÑIZARES et al., 2007; JIMÉNEZ et al., 2012; MOUSSA et al., 2017).

3. Resultados e discussão

3.1. Coleta e caracterização

Na Figura 2 tem-se um histograma, onde pode ser observada a frequência de ocorrência de turbidez por faixa de valores, e, na forma de linha contínua a frequência acumulada. Na Tabela 4 se apresentam as datas de coleta das amostras de água bruta, uma vez analisado o histórico dos parâmetros de turbidez da ETA-UFV.

Na Figura 3 é observada a variação da turbidez da água bruta da ETA-UFV em períodos de seca e de chuvas, por ano, entre 2014 e 2016. Em geral, os períodos de estiagem ocorrem de maio a outubro e o de chuvas de novembro a abril. No período de estiagem pode se observar pouca variabilidade de turbidez, em todos os anos. No período chuvoso, há maior variabilidade dos dados e maiores picos de turbidez, mostrando a necessidade de um maior controle do processo de coagulação nesse período.

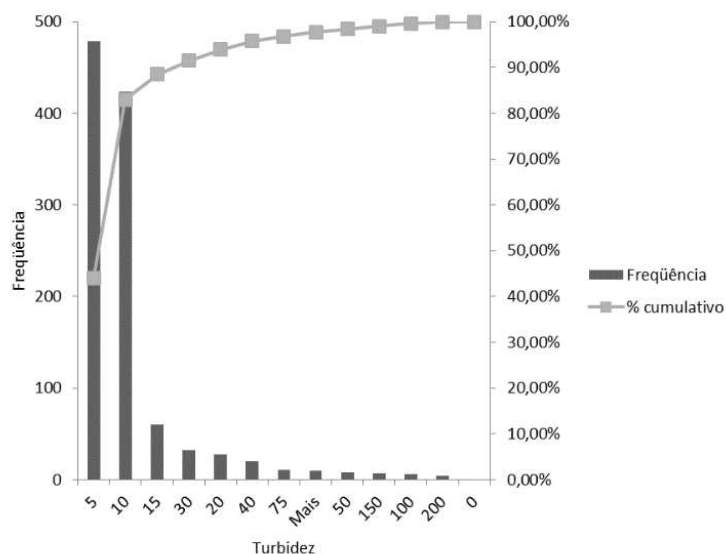


Figura 3. Distribuição dos valores de turbidez e frequência acumulada.

Tabela 4. Valores turbidez esperados nas amostras de água bruta nas datas selecionadas.

Turbidez (uT)	Data de coleta de amostra
Baixa (≤ 10)	26/07/2017
Média (11-40)	28/02/2018
Alta (>41)	08/03/2018

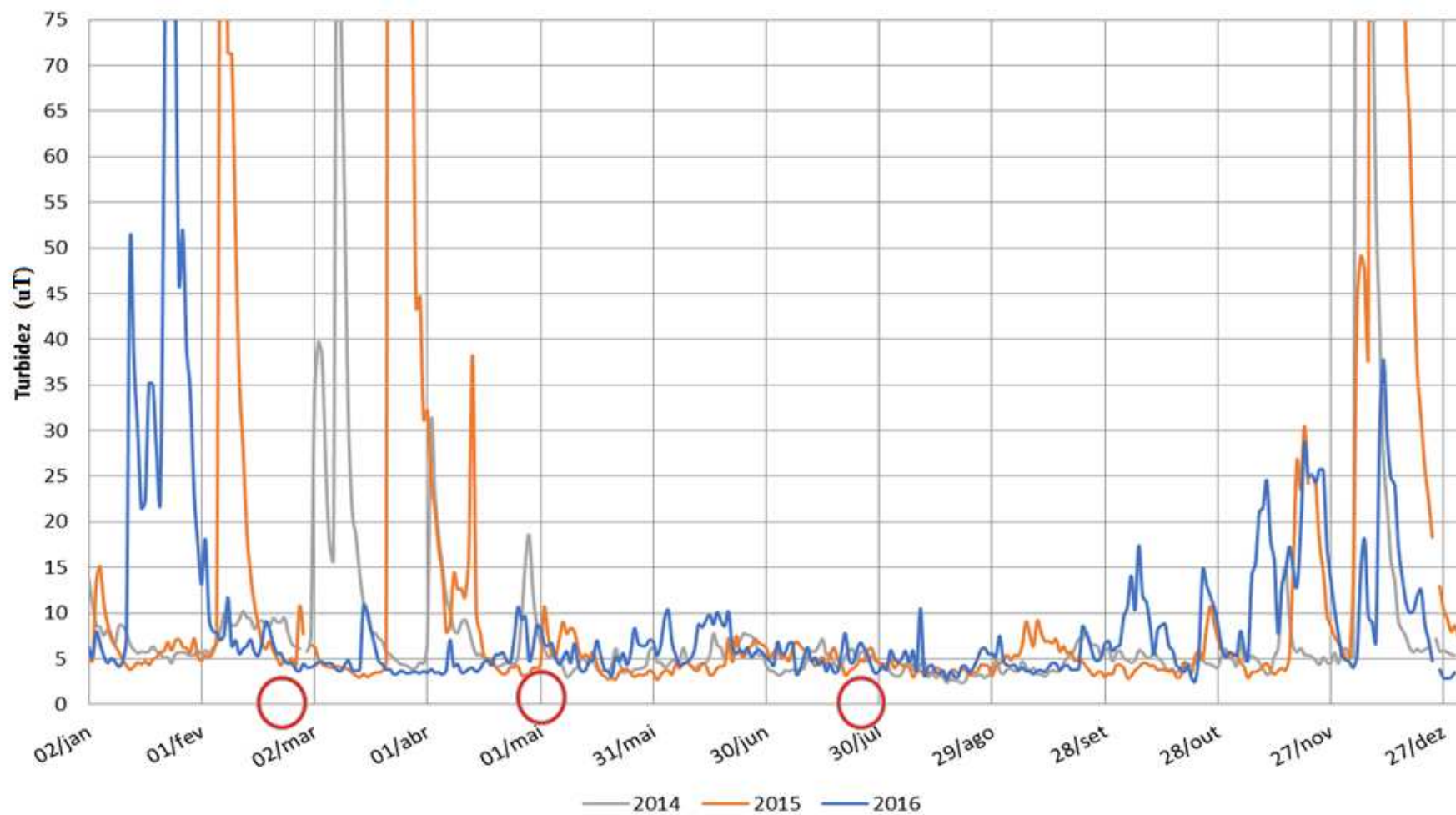


Figura 2. Valores de turbidez observados no período de três anos. Dados operacionais da ETA-UFV.

Na caracterização feita das águas de estudo (Tabela 5), podem ser observados os valores contrastantes de turbidez e cor para as três amostras analisadas. Valores de condutividade baixos (menores que $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), comparados com outros estudos de corpos de água superficiais (SEMERJIAN; DAMAJ; SALAM, 2015), fazem deste corpo de água um desafio para o uso da técnica eletrolítica que usualmente exige valores com alta densidade iônica (HAKIZIMANA et al., 2016).

Tabela 5. Médias e desvio padrão da caracterização dos três tipos de água bruta.

Parâmetro	Turbidez baixa	Turbidez média	Turbidez alta
Turbidez (uT)	$5 \pm 0,36$	$18 \pm 3,06$	464 ± 4
Cor aparente (uH)	$20 \pm 2,6$	$31 \pm 2,3$	331 ± 26
DQO total ($\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$)	$23 \pm 3,39$	$18 \pm 1,21$	$47 \pm 2,53$
pH	$7,53 \pm 0,07$	$7,24 \pm 0,14$	$6,88 \pm 0,07$
Condutividade ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$67,2 \pm 4,76$	$74 \pm 0,48$	$75,9 \pm 4,42$
Acidez ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)	$4,09 \pm 0,05$	$1,05 \pm 1,03$	$1,03 \pm 0,01$
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)	$28,7 \pm 0,5$	$27,6 \pm 0,3$	$28,5 \pm 1,75$
Fósforo ($\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$)	$0,09 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,05$

3.2. Coagulação convencional

Os mecanismos de coagulação atuantes para as diferentes amostras em estudo foram analisados baseando-se nas eficiências de remoção percentual de cor, DQO e turbidez. Os valores de dose de alumínio e pH associados às regiões apresentadas por Amirtharajah; Mills, (1982) representam os seguintes mecanismos: Adsorção-neutralização de cargas (R1), reestabilização (R2), corona (R3), varredura (R4), combinação de mecanismos (Rc)

3.2.1. Água turbidez baixa

Na Figura 4a pode ser observada a pouca eficiência de remoção de cor e turbidez para a água com turbidez inicial baixa. Podem-se notar duas regiões de maior remoção, comuns nos três diagramas. Em R1 há o predomínio das espécies solúveis hidrolisadas do alumínio que são adsorvidas na superfície do coloide e o desestabilizam. Em Rc tem-se a combinação dos mecanismos, nessa região o hidróxido de alumínio sólido formado e os cátions metálicos, removem os coloides através do processo físico de varredura e da adsorção na superfície das

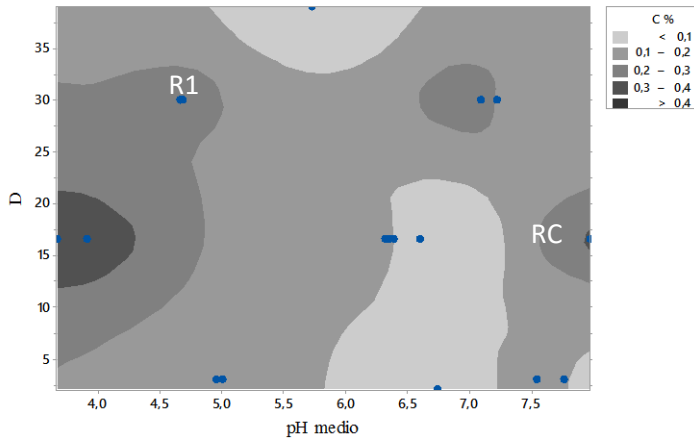
partículas (GREGORY; DUAN, 2001). Na Figura também pode ser observado que tanto para remoção de cor, quanto de DQO, condições de *pH* ácidos são favoráveis, a diferença das melhores condições para remoção de turbidez, isso pode ser devido a que as espécies solúveis catiônicas presentes nessas condições de *pH* são eficientes na remoção de matéria orgânica por neutralização de cargas e coprecipitação. Já para remoção de turbidez a existência do hidróxido insolúvel, dominante em *pHs* acima das condições de solubilidade mínima é desejável (YAN et al., 2008).

Na Tabela 6 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual da cor, DQO e turbidez respectivamente para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). A remoção percentual da cor para água com turbidez baixa, diminui ($p < 0,05$) em função do aumento de *pH* até 6,5, onde se tem o mínimo de remoção. Valores de *pHs* ácidos ($pH = 4$) favorecem a maior remoção de cor aparente como pode ser conferido na Figura 4a. Nesta faixa de valores o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas predomina (R1).

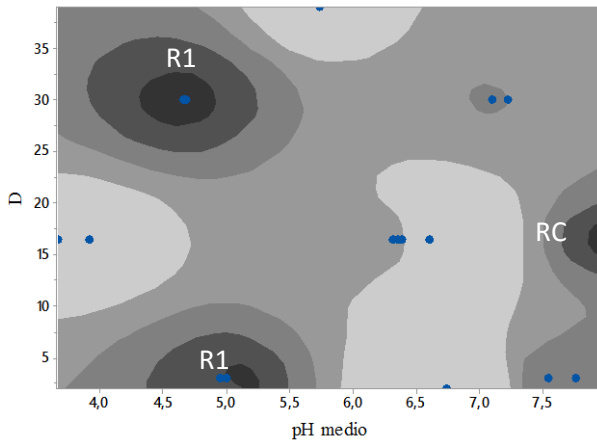
A remoção de DQO aumenta ($p < 0,05$) com o aumento linear de *c* e de *D* até $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e diminui em função do aumento do *pH* até 6,9. Na Figura 4b observa-se o melhor ponto de operação para remoção de DQO ($c = 2 \%$; $D = 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $pH = 9$), nele governa a presença de íon iluminato $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

No modelo para remoção de turbidez apresentado na Tabela 6, os termos quadráticos positivos indicam um ponto mínimo da resposta estudada. Na Figura 4b observa-se o melhor ponto de operação para remoção de turbidez ($D = 0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $pH = 9$), nessa região domina a espécie solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Uma vez que a carga do íon aluminato é negativa, acredita-se que o mecanismo de coagulação que esteja sendo favorecido na região onde existe predomínio dessa espécie seja a compressão da dupla camada elétrica. O aluminato também é usado como agente floculante no tratamento de água potável (CONSTANTINO et al., 2002).

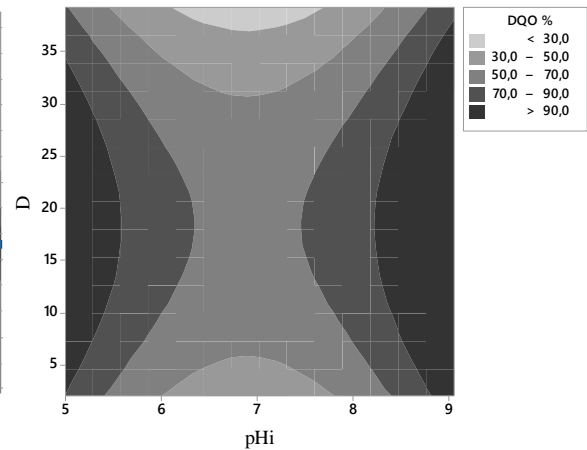
a)



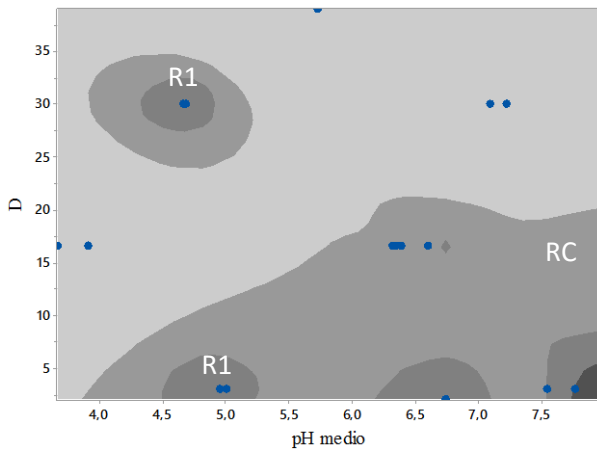
a)



b)



a)



b)

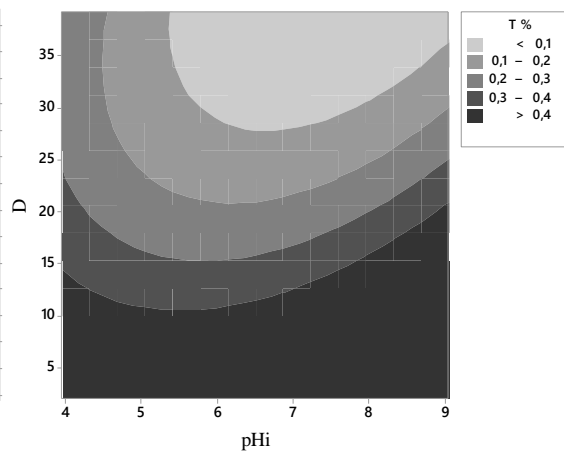


Figura 4. Diagramas de coagulação de dados reais (a) e modelados (b) da eficiência de remoção de cor, DQO e Turbidez da amostra com turbidez inicial baixa em função do pH médio e dose de sulfato de alumínio quando usada coagulação convencional.

Tabela 6. Modelos estatísticos para remoção percentual de cor, DQO e turbidez da água com turbidez inicial baixa.

Amostra	Equação de regressão
Água turbidez baixa	$C = 2,227 - 0,667 pH_i + 0,0508 pH_i^2$
	MP: $pH = 3,95$
	$DQO = 648 + 3,73 D - 193,3 pH_i + 25,41 c - 0,1019 D^2 + 13,99 pH_i^2$
	MP: $c = 2; D = 18; pH = 9$
	$T = 1,250 - 0,01295 D - 0,2394 pH_i - 0,2705 c + 0,000400 D^2 + 0,02488 pH_i^2 + 0,1190 c^2 - 0,003269 D \times pH_i + 0,01241 D \times c - 0,0503 pH_i \times c$
	MP: $D = 2; c = 0,01; pH = 9$

MP: melhor ponto; C é a remoção percentual da cor aparente (uH), DQO é a remoção percentual da DQO ($\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$), T é a remoção percentual de turbidez (uT).

3.2.2. Água turbidez média

Nos diagramas de coagulação apresentados para águas de turbidez inicial média (Figura 5a), podem ser identificadas duas regiões com maior percentual de remoção. Em R3 tem-se o predomínio do hidróxido de alumínio sólido carregado positivamente que desestabiliza os coloides pelo mecanismo de neutralização de cargas. Já na região R4, em função das maiores doses empregadas e a baixa solubilidade do Al na faixa de pH encontrado, é formado predominantemente o precipitado de hidróxido de alumínio, um sólido gelatinoso que aglutina as partículas e fisicamente as “varre” para o fundo.

Na Tabela 7 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual da cor, DQO e turbidez respectivamente para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 %. Os termos quadráticos negativos dos três modelos apresentados indicam que foi possível maximizar ($p < 0,05$) as respostas estudadas da amostra de água com turbidez inicial média. Derivando parcialmente os modelos com respeito a cada uma das variáveis de entrada e igualando a zero, encontram-se os valores ótimos: $pHi = 6,5$ e $D = 21 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, para cor; $pHi = 6,4$ e $D = 18,4 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, para DQO; $pHi = 5,8$ e $D = 21,7 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, para turbidez. Os três pontos ótimos encontrados convergem na região de corona (R3), onde prevalece o mecanismo de neutralização pelo hidróxido de alumínio carregado positivamente (Figura 5b).

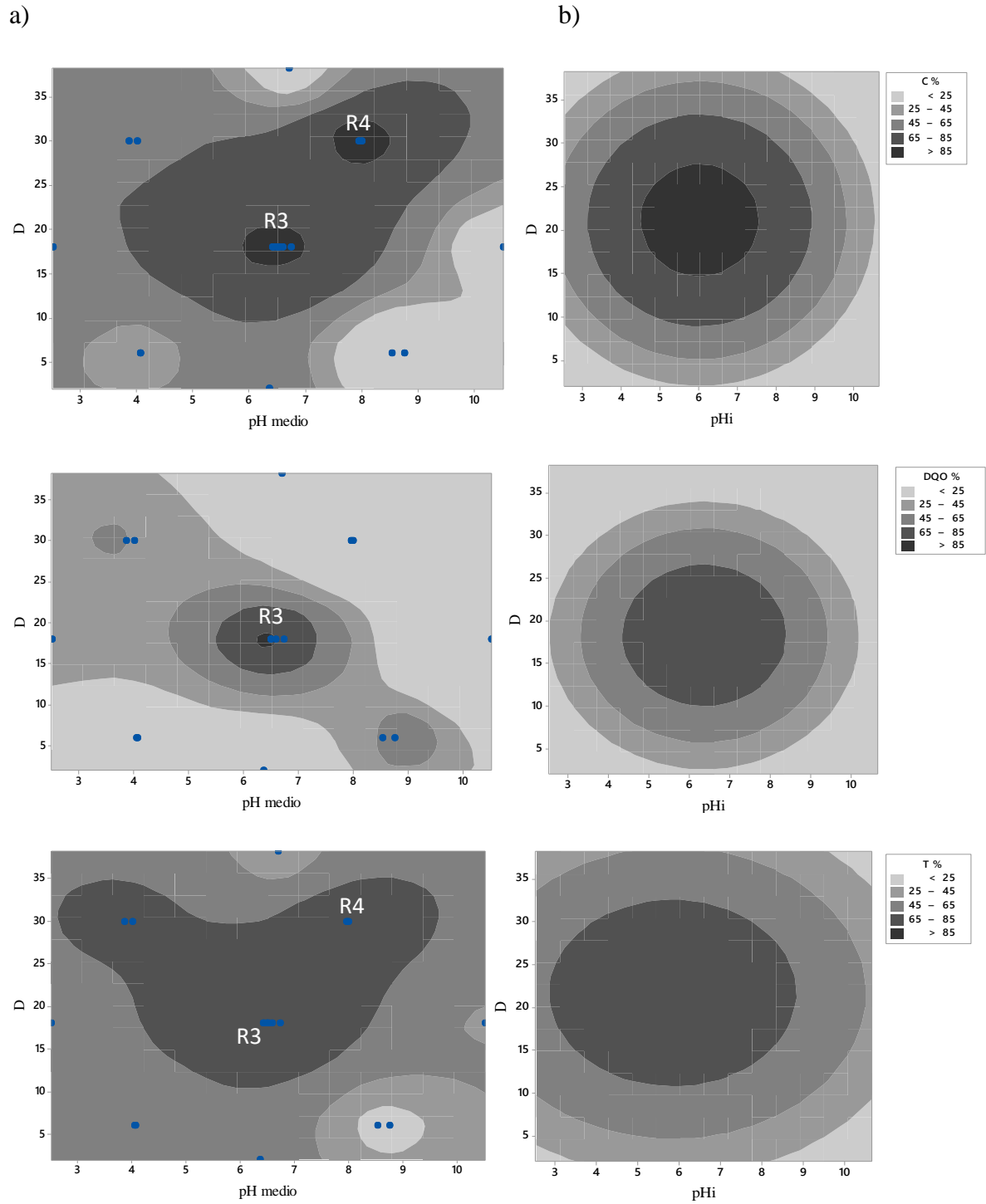


Figura 5. Diagramas de coagulação de dados reais (a) e modelados (b) da eficiência de remoção de cor, DQO e Turbidez da amostra com turbidez inicial média em função do pH médio e dose de sulfato de alumínio quando usada coagulação convencional.

Tabela 7. Modelos estatísticos para remoção percentual de cor, DQO e turbidez da água com turbidez inicial média.

Amostra	Equação de regressão
Água turbidez média	$C = -111,2 + 7,91 D + 39,9 pH_i - 0,1868 D^2 - 3,31 pH_i^2$
	<i>MP: pH = 6; D = 21</i>
	$DQO = -149,0 + 8,27 D + 48,3 pH_i - 0,2258 D^2 - 3,79 pH_i^2$
	<i>MP: pH = 6,4; D = 18,4</i>
	$T = -29,5 + 5,09 D + 18,18 pH_i - 0,1172 D^2 - 1,553 pH_i^2$
	<i>MP: pH = 5,8; D = 21,7</i>

MP: melhor ponto; C é a remoção percentual da cor aparente (uH), DQO é a remoção percentual da DQO (mg DQO · L⁻¹), T é a remoção percentual de turbidez (uT).

3.2.3. Água turbidez alta

Assim como para águas com turbidez inicial média, na Figura 6a observam-se as regiões R3 e R4 características da zona de corona e varredura respectivamente.

Na Tabela 8 são apresentados os modelos obtidos para eficiência de remoção percentual da cor, DQO e turbidez respectivamente para variáveis significativas considerando um intervalo de confiança de 95 %. Os modelos encontrados para remoção de cor e turbidez permitem a maximização dessas duas respostas quando são exercidos os valores ótimos: $pHi = 6,4, D = 26,5 \text{ mg.L}^{-1}$, para cor; e $pHi = 6,5, D = 26 \text{ mg.L}^{-1}$ para turbidez. Como observado na Figura 6b, os pontos ótimos para cor e turbidez correspondem à região onde prevalece a coagulação por varredura.

Para remoção de DQO a metodologia estatística aplicada permite inferir que em comparação com a água para turbidez inicial média, para a água com turbidez inicial alta, dosagens de sulfato de alumínio maiores (R4) apresentam uma operação mais segura que quando utilizadas dosagens que favorecem a região de corona (R3). A remoção percentual da DQO para a água com turbidez alta, aumenta ($p < 0,05$) em função da diminuição linear de pH e D , a iteração $pH \times D$ com sinal positivo denota sinergia entre os parâmetros, o que leva ao aumento da resposta na região onde existe aumento ou diminuição simultânea dessas variáveis de entrada.

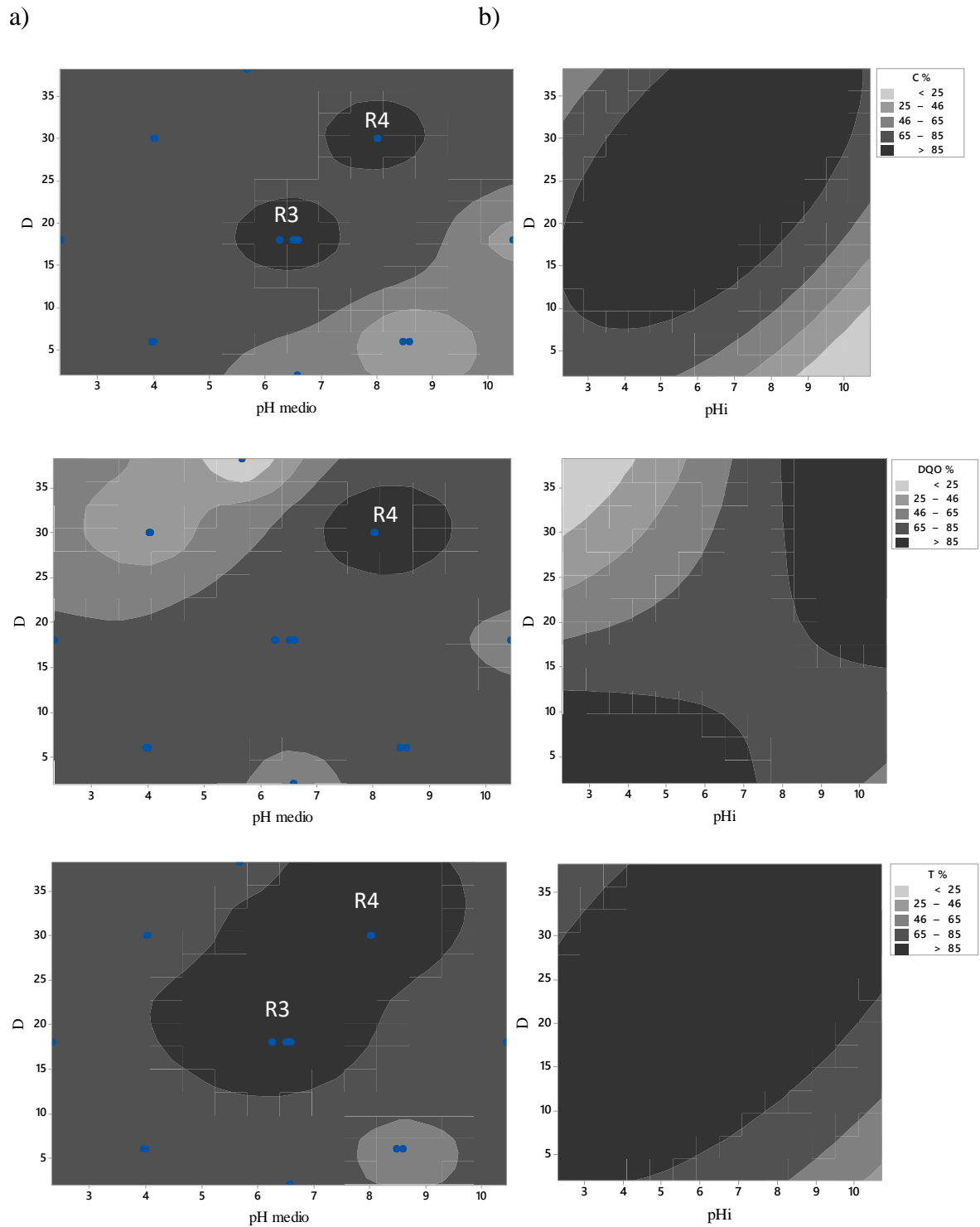


Figura 6. Diagramas de coagulação de dados reais (a) e modelados (b) da eficiência de remoção de cor, DQO e Turbidez da amostra com turbidez inicial alta em função do pH médio e dose de sulfato de alumínio quando usada coagulação convencional.

Tabela 8. Modelos estatísticos para remoção percentual de cor, DQO e turbidez da água com turbidez inicial alta.

Amostra	Equação de regressão
Água turbidez alta	$C = 52,64 + 1,528 D + 9,65 pH_i - 0,07868 D^2 - 1,615 pH_i^2 + 0,4128 D \times pH_i$
	$MP: pH = 6.4; D = 26.5$
	$DQO = 148,1 - 4,97 D - 8,50 pH_i + 0,640 D \times pH_i$
	$MP: pH = 10.7; D = 38$
	$T = 77,59 + 0,759 D + 4,321 pH_i - 0,04193 D^2 - 0,7800 pH_i^2 + 0,2217 D \times pH_i$
	$MP: pH = 6.5; D = 26$

MP: melhor ponto; C é a remoção percentual da cor aparente (uH), DQO é a remoção percentual da DQO ($\text{mg DQO} \cdot \text{L}^{-1}$), T é a remoção percentual de turbidez (uT).

3.3. Eletrocoagulação

3.3.1. Água turbidez baixa

Na Figura 7 pode ser observada a presença de duas regiões com maior eficiência de remoção que representam os mecanismos de adsorção-neutralização de cargas e a região de corona, R1 e R3 respectivamente. Nestas duas regiões a presença dos cátions metálicos na água é determinante. Na região R1, possivelmente, houve um predomínio das espécies catiônicas monoméricas que interagiram quimicamente com as substâncias suspensas e dissolvidas (JIMÉNEZ et al., 2012).

Em R3 o hidróxido de alumínio positivo predomina, as características de carga superficial dos hidróxidos metálicos precipitados são de grande importância na coagulação. Em comum com óxidos e outros minerais, eles mostram um ponto isoelétrico no qual a carga superficial aparente (eletrocinética) é zero. A valores de *pH* abaixo do ponto isoelétrico o precipitado é carregado positivamente e em valores de *pH* mais altos tem uma carga negativa. A carga variável com o *pH* pode afetar significativamente o processo de precipitação. Perto do *pH* neutro para o alumínio, o precipitado coloidal inicialmente formado é carregado positivamente (DUAN; GREGORY, 2003).

R1 e R3 são ideais para a coagulação quando se tem a filtração direta, pois os flocos neutros formados podem ser removidos com eficiência nos filtros. Estes resultados estão de acordo com o conhecimento consolidado no tratamento de água, de que para a remoção de turbidez por filtração em filtros com leito de areia é desejável favorecer o mecanismo de adsorção neutralização de cargas, já que o leito filtrante apresenta carga superficial negativa o que permite que a filtração também se dê por mecanismos químicos de adsorção dos flocos ao leito filtrante, além de mecanismos físicos (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013).

Comparando os mecanismos comuns quando utilizada a coagulação convencional e a eletrocoagulação para águas com turbidez baixa, tem-se que para ambas as técnicas o mecanismo de neutralização de cargas é fundamental. A maior diferença observada é marcada porque na eletrocoagulação para *pH* acima de 7 não se apresenta remoção, já na coagulação convencional existe remoção em condições de *pH* alcalinos ($pH > 7,5$). Nos ensaios de eletrocoagulação, com tempos de eletrolise baixos (< 2 min) foi possível observar que a *pHs* baixos a técnica eletrolítica apresentou melhores resultados na eficiência de remoção de poluentes que quando utilizados *pHs* iniciais altos (ULU et al., 2014, 2015).

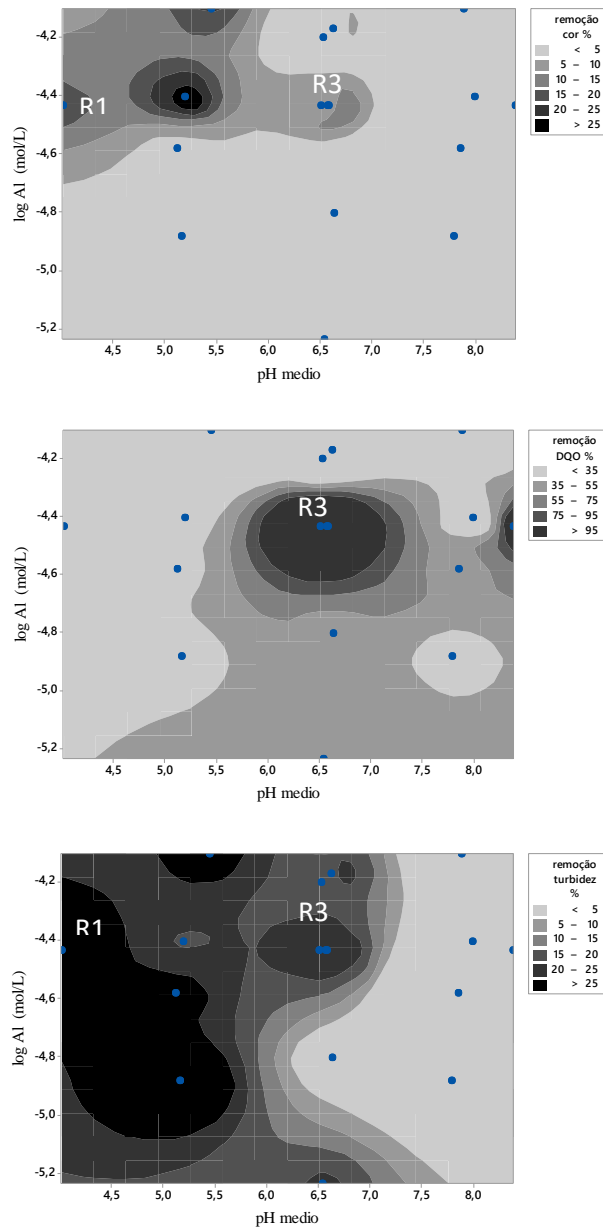


Figura 7. Eficiência de remoção de DQO, cor e Turbidez da amostra com turbidez inicial baixa em função do pH médio e dose de alumínio quando usada eletrocoagulação.

3.3.2. Água turbidez média e alta

Na Figura 8 para águas com condições de turbidez inicial média (a) e alta (b) é apresentada a ação dos dois mecanismos encontrados na interpretação científica clássica de coagulação, o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas e de varredura, R1 e R4 respectivamente (CAÑIZARES et al., 2009). Em R1 as espécies catiônicas de alumínio interagem quimicamente com as substâncias dissolvidas responsáveis pela cor da água, principalmente as substâncias húmicas, possibilitando a precipitação dessas e consequente

remoção de cor. A maior proporção de espécies poliméricas de alumínio formadas em valores de *pH* entre 4 e 5 foi encontrada por Jiménez et al., (2012).

As espécies catiônicas, com maior carga superficial, são capazes de se adsorver à MON e neutralizá-la em maior grau mesmo em doses baixas, o que resultou em eficiências desejáveis de remoção de DQO e cor (70 – 90) %. Em pesquisas anteriores também foi observada a maior eficiência na remoção de substâncias húmicas pelo processo de EC na faixa de *pH* ácido, onde os flocos apresentaram uma capacidade de adsorção mais forte (HU et al., 2017). A região R4 para *pHs* próximos a neutralidade ($6 \leq pH \leq 7$) e dose alta é caracterizada pela formação de hidróxido de alumínio amorfo, de modo que as partículas são aprisionadas e podem ser facilmente removidas por varredura, pelo que a preferência de este mecanismo se dá quando se tem decantadores ou flotores no sistema de tratamento.

Comparando os mecanismos de coagulação observados para a coagulação convencional e a eletrocoagulação para amostras com turbidez inicial média e alta, é possível distinguir R4 como uma região comum, caracterizada pelo mecanismo de varredura. As regiões contornadas por este mecanismo quando utilizada a coagulação convencional abrange uma área maior o que pode dar uma segurança operacional ante eventuais flutuações das características da água bruta e do controle da dosagem de coagulante. Embora a área de contorno delimitada por R4 quando usada a eletrocoagulação seja mais estreita, deve se lembrar que a ausência do ânion sulfato (SO_4^{2-}) oferece melhores características ao lodo formado por eletrocoagulação (ESCOBAR; SOTO-SALAZAR; TORAL, 2006; HUSSIN et al., 2017; KOBAYA et al., 2006, 2011; MENESES et al., 2012; THAKUR; MONDAL, 2017). Pelo que um controle maior do *pH* da água bruta quando utilizada a eletrocoagulação pode ser considerado quando se avaliam as vantagens da técnica eletrolítica em quanto a quantidade e qualidade de lodo formado.

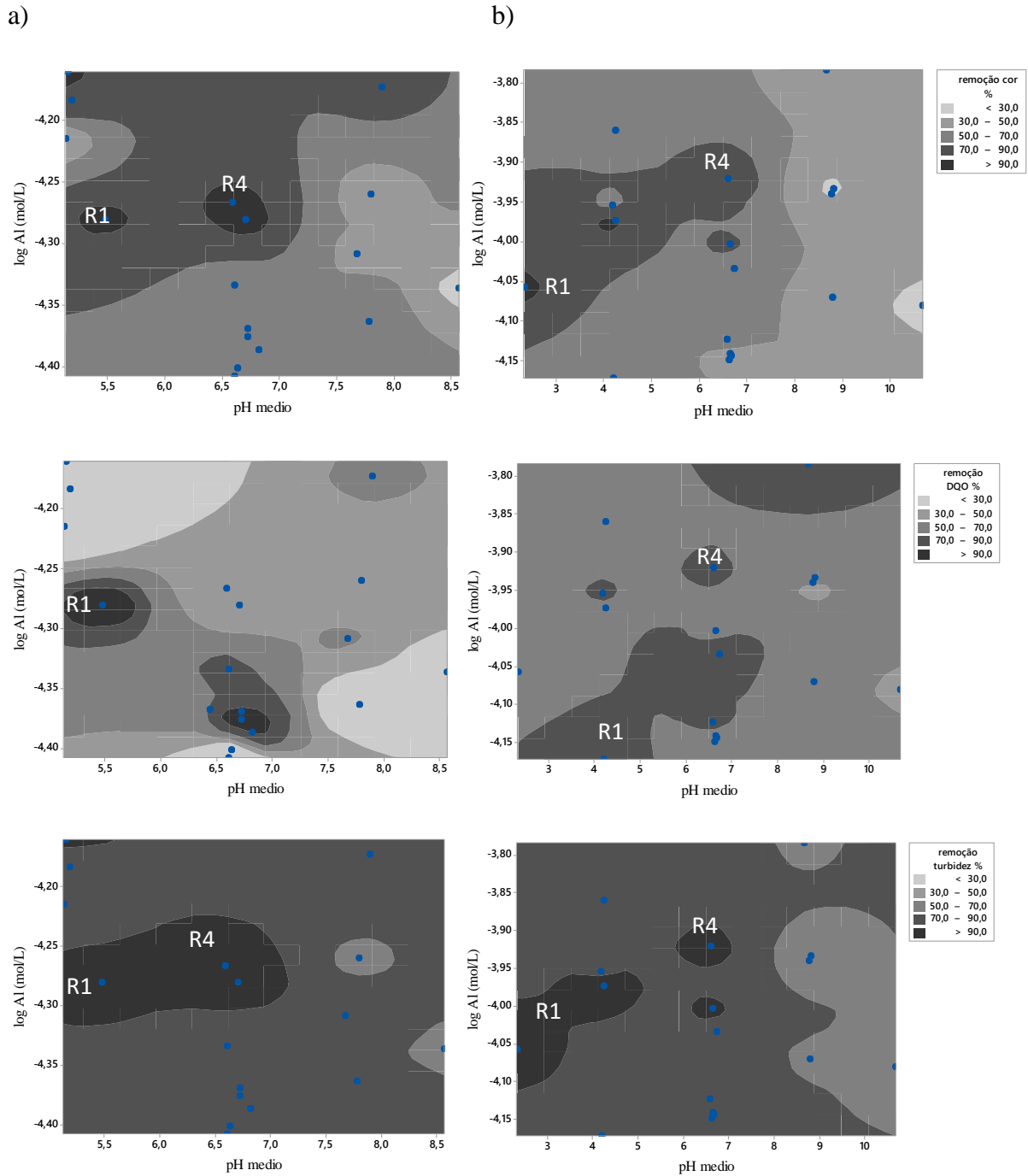


Figura 8. Eficiência de remoção de DQO, cor e Turbidez da amostra em função do pH médio e dose de alumínio quando usada eletrocoagulação para turbidez inicial a.) média; b.) alta.

3.4. Potencial Zeta

Os resultados do PZ são apresentados na Figura 9 para águas com turbidez inicial média (a) e alta (b) em função da concentração de alumínio e *pH* médio. Observa-se que todos os valores de PZ foram negativos, provavelmente devido à alta concentração de partículas coloidais e quantidade insuficiente de cargas (espécies catiônicas) predominantes. Para os

dois tipos de amostras estudadas, em R1 observam-se valores próximos ao ponto isoelétrico, resultado esperado devido à neutralização das cargas superficiais (UKIWEL et al., 2014). Para os pHs intermediários, os valores de PZ foram variáveis devido aos diferentes mecanismos de coagulação presentes. Para a água com turbidez inicial média, os *pHs* menores a 7 na faixa de dose estudada (dose baixa) mostraram PZ próximo a 0, para *pH* maiores a neutralidade os valores de PZ são afastados do ponto isoelétrico provavelmente pelo predomínio de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, pouco efetivo para a neutralização de cargas (Figura 9a). No gráfico de contorno para água com turbidez inicial alta (Figura 9b), para *pH* acima de 5,5 e doses maiores ($\log \text{Al} = -3,95$) comparadas com aquelas encontradas no gráfico de turbidez inicial média, foi possível encontrar valores de PZ próximo a zero ou pouco negativos na região de varredura provavelmente pela ausência das partículas coloidais já removidas nessas condições. Resultados semelhantes foram encontrados por pesquisas que utilizaram sulfato de alumínio como coagulante (ZHAO et al., 2011, 2014).

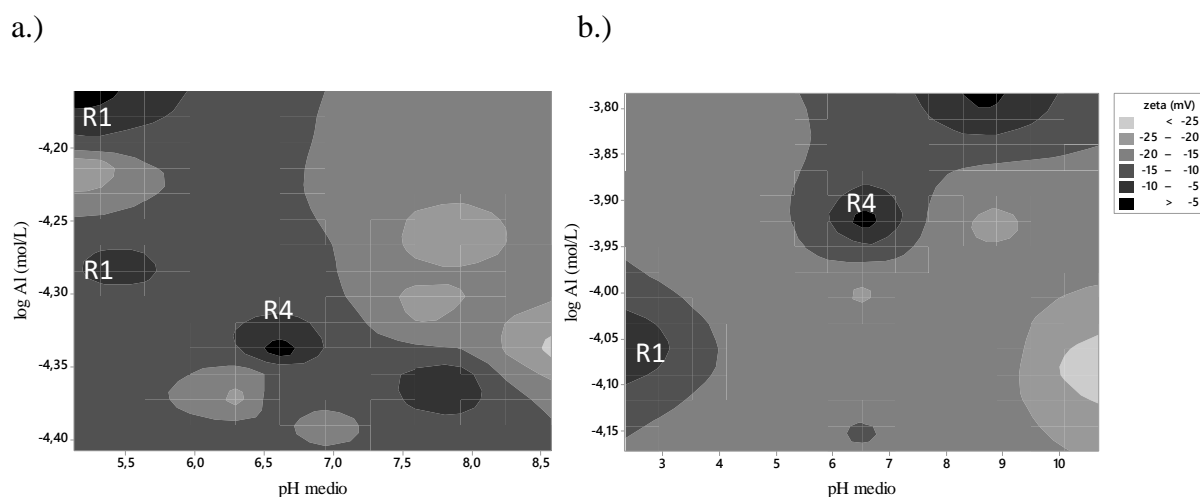


Figura 9. Variação do PZ durante os ensaios eletroquímicos para: a.) amostra com turbidez inicial média; b.) amostra com turbidez inicial alta.

4. Conclusões

Os melhores pontos de operação encontrados quando utilizada a metodologia de superfície de resposta, estiveram conforme às regiões de maior eficiência e amplitude de remoção nos diagramas dos dados reais para os três tipos de águas estudadas.

Os resultados para os três tipos de amostras estudadas mostram que a exigência de dosagem de sulfato de alumínio é maior na medida em que as condições iniciais de turbidez aumentam, este fato leva a crer que o mecanismo de coagulação também mude segundo as características iniciais da água, pelo que águas com turbidez baixas devem ser favorecidas

doses baixas de coagulante ($D < 10 \text{ mg.L}^{-1}$) com o domínio do mecanismo de adsorção neutralização de cargas; para águas com turbidez média a região de corona é ideal ($D = 21 \text{ mg.L}^{-1}$) e para águas com turbidez alta o mecanismo de varredura se faz desejável ($D = 26 \text{ mg.L}^{-1}$).

Quando utilizada a coagulação convencional e a eletrocoagulação para águas com turbidez inicial baixa, tem-se que para ambas as técnicas o mecanismo de neutralização de cargas é fundamental e deve ser favorecido. Para águas com turbidez inicial média e alta, o mecanismo de varredura foi comum nas duas tecnologias utilizadas.

Para águas com turbidez média e alta foram encontrados valores próximos ao ponto isoelétrico em pH_s e doses baixas, resultado esperado devido ao mecanismo de neutralização das cargas nessas condições. Para água com turbidez inicial alta, para pH acima de 5,5 e doses altas comparadas com aquelas encontradas para águas com turbidez inicial média, foi possível encontrar valores de PZ próximo a zero ou pouco negativos na região de varredura.

5. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro. Aos colaboradores da ETA-UFV pela disposição de informação e apoio com a pesquisa.

6. Referências

- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 115–122, 2013.
- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **American water works association**, v. 74, n. 4, p. 210–216, 1982.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington D.C: APHA (American Public Health Association), 2005.
- BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; SRINIVASAKANNAN, C. Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1–2, p. 76–82, dez. 2009.
- CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M.; SÁEZ, C. Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6189–6195, 2007.
- CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 158–64, 15 abr. 2009.
- CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. D. O.; DE OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490–498, 2002.
- DI BERNADO, L.; DI BERNADO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e de resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1. ed. São Carlos: Rima, 2002.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; NOGUEIRA, P. E. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.
- DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475–502, fev. 2003.
- DUBRAWSKI, K. L.; FAUVEL, M.; MOHSENI, M. Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 135–141, jan. 2013.
- ESCOBAR, C.; SOTO-SALAZAR, C.; TORAL, M. I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 81, n. 4, p. 384–91, dez. 2006.
- FENG, Q.; LI, X.; CHENG, Y.; MENG, L.; MENG, Q. Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation. **Journal of China University of Mining and Technology**, v. 17, n. 4, p. 513–520, dez. 2007.
- FERIDE, U. L. U.; BARISCI, S.; KOBAYASHI, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Batch Electrocoagulation Reactor for Natural Organic Matter Removal from Synthetic and Real Water Samples. **Journal of Selçuk University Natural and Applied Science**, n. MAY 2014, p. 369–379, 2014.
- GHERNAOUT, D.; IRKI, S.; BOUCHERIT, A. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} , and humic acid

and phenol by electrocoagulation using iron electrodes. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 16–18, p. 3256–3270, 2014.

GREGORY, J.; DUAN, J. Hydrolyzing metal salts as coagulants. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 2017–2026, 2001.

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water research**, v. 46, n. 10, p. 3177–88, 15 jun. 2012.

HU, C.; SUN, J.; WANG, S.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 248–254, mar. 2017.

HUSSIN, F.; ABNISA, F.; ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, 2017.

JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 102–108, set. 2012.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, n. 1, p. 201–211, 2006.

KOBYA, M.; ULU, F.; GEBOLOGLU, U.; DEMIRBAS, E.; ONCEL, M. S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 3, p. 283–293, 4 mar. 2011.

KRYSTYNIK, P.; TITO, D. N. Key process parameters affecting performance of electrocoagulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 117, n. March, p. 106–112, 2017.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. **Water research**, v. 44, n. 19, p. 5641–52, nov. 2010.

LU, J.; WANG, Z.; MA, X.; TANG, Q.; LI, Y. Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products. **Chemical Engineering Science**, v. 165, p. 165–176, 2017.

MENESES, J. V.; FERNANDES, R. F.; FREITAS, T.; ARAÚJO, G T. Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Fotação: Investicação dos Parâmetros Operacionais. **Quimica Nova**, v. 35, n. 2, p. 235–240, 2012.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

NBR 12216. Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. **Associação Brasileira De Normas Técnicas**, p. 18, 1992.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54–71, 2018.

- SINGH, T. S. A.; RAMESH, S. T. An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using Aluminum sacrificial electrode: Kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 13–15, p. 2634–2642, 2014.
- THAKUR, L. S.; MONDAL, P. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 102–112, 2017.
- UKIWEL, N.; IBENEME, S. I.; DURU, C. E.; OKOLUE, B. N.; ONYEDIKA, G. O.; NWEZE, C. A. Chemical and Electrocoagulation Techniques in Coagulation-Flocculation in Water and Wastewater Treatment- a Review. **International journal of recent research and applied studies**, v. 18, n. 3, p. 285–294, 2014.
- ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 246–253, set. 2014.
- ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SILLANPÄÄ, M. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 125, p. 108–14, abr. 2015.
- YAN, M.; WANG, D.; QU, J.; NI, J.; CHOW, C. W. K. Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2278–2286, 2008.
- ZHAO, Y. X.; GAO, B. Y.; SHON, H. K.; CAO, B. C.; KIM, J. H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1536–1542, 2011.
- ZHAO, Y. X.; GAO, B. Y.; ZHANG, G. Z.; QI, Q. B.; WANG, Y.; PHUNTSHO, S.; KIM, J. H.; SHON, H. K.; YUE, Q. Y.; LI, Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 19–27, 2014.
- ZHU, B.; CLIFFORD, D. A.; CHELLAM, S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 3098–3108, 2005.

Proposta de reator abastecido por energia solar para clarificação de águas por eletrocoagulação

Resumo

O direito das pessoas, que vivem em zonas rurais, de acessar à água potável deve ser visto como um desafio global, cuja solução depende da formulação e implementação de estratégias de gestão sustentável da água e da energia necessária para o tratamento da mesma. Baseados nessas premissas, é proposto o desenho de um sistema autônomo de tratamento usando a eletrocoagulação integrada a um sistema fotovoltaico (EC-SF) para sua implementação em localidades isoladas dos centros urbanos. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para desenvolver modelos matemáticos considerando os efeitos dos parâmetros intensidade de corrente (i) e tempo de eletrólise (t) sobre a remoção da cor aparente e turbidez de águas superficiais. As condições de desenho e operação para o sistema integrado EC-SF foram estabelecidas assumindo o conceito de reprodutibilidade das condições quando conhecidos os parâmetros de uma única célula eletrolítica. A metodologia estatística utilizada mostrou-se eficiente para a predição dos melhores valores do binômio i, t , permitindo o cumprimento do padrão estético/organoléptico da amostra tratada (cor < 15 uC e turbidez < 5 Ut). O desenho de um sistema EC-SF para suprir a necessidade de consumo de 50 pessoas foi obtido. Para avaliação do custo do tratamento foram considerados o custo do material do eletrodo e o custo de energia elétrica, obtendo-se um custo de R\$ 0,70 m⁻³ de água clarificada. A correlação entre as variáveis de saída permitiu encontrar condições ótimas para os parâmetros de operação, auxiliando na determinação dos parâmetros relativos às necessidades energéticas e de dimensionamento de um sistema fotovoltaico integrado à célula eletrolítica. Assim é possível instalar o sistema EC-SF em qualquer localização onde existam níveis satisfatórios de irradiação como uma alternativa inovadora que ao mesmo tempo ofereça uma opção sustentável ao tratamento de águas em zonas rurais utilizando energias renováveis.

Palavras-chave: reator de eletrocoagulação, sistema fotovoltaico, tratamento de água.

1. Introdução

A saúde humana depende não só da quantidade de água disponível, mas também da qualidade desse bem básico. Esta realidade é ainda incerta para pequenas comunidades rurais que carecem de energia elétrica que sustente a demanda energética de uma estação de tratamento de água (ETA). Satisfazer as necessidades de energia de uma maneira sustentável contribui para solucionar os desafios do século 21. Atualmente, a luz direta do sol é a fonte de energia renovável potencialmente mais poderosa. Em menos de uma hora, a terra recebe a mesma quantidade de energia do sol que é utilizada globalmente pela humanidade em um ano. Em contraste com outras formas de produção de energia, a energia solar fotovoltaica é apenas limitada pelo custo de conversão e a intermitência com o tempo (PIHL et al., 2012).

No cenário mundial, a maioria dos sistemas fotovoltaicos são conectados à rede elétrica convencional, porém em alguns Países, existem ainda um elevado número de comunidades sem acesso à energia elétrica. Tais comunidades estão localizadas em lugares distantes dos grandes centros urbanos e os programas governamentais têm priorizado a instalação de sistemas fotovoltaicos autônomos de potência reduzida destinados principalmente à iluminação, refrigeração e bombeamento de água. Estes sistemas instalados em comunidades sem acesso à energia elétrica, têm o objetivo de utilizar a energia como vetor de desenvolvimento social e econômico, facilitando o acesso a serviços de saúde, educação, saneamento e abastecimento de água.

O direito das pessoas, que vivem em zonas rurais, de acessar a fontes de água melhoradas deve, portanto, ser visto como um desafio global, cuja solução depende da formulação e implementação de estratégias de gestão sustentável da água e da energia necessária para seu tratamento. Até aqui, há suficientes evidências para crer que os governos e os mercados de tecnologias precisam investir no desenvolvimento de processos que apontem resolver o problema descrito: o tratamento de águas superficiais sujeitas a potabilização para abastecer comunidades rurais carentes deste bem básico, tudo isto vinculando o uso de energias renováveis, como é o caso da energia solar fotovoltaica. A energia solar fotovoltaica tem ganhado destaque entre as energias provenientes de fontes renováveis pelo seu baixo impacto ambiental, operação silenciosa e fácil agregação às estruturas, pelo que alguns autores têm recomendado seu uso para pequenas aplicações, e ressaltado a sua eficiência em localidades afastadas do casco urbano, devido a tecnologia poder ser utilizada “*off grid*” ou

isolada da rede elétrica (ALVAREZ-GUERRA; DOMINGUEZ-RAMOS; IRABIEN, 2011; MARMANIS et al., 2015; ORTIZ et al., 2007; VALERO et al., 2008; ZHANG et al., 2013).

As instalações centralizadas de tratamento de água em grande escala são tanto adequadas como altamente rentáveis. No entanto, mesmo nesses países, existem inúmeras situações em que instalações de tratamento de água localizadas menores, são preferíveis ao tratamento centralizado (SEMERJIAN; DAMAJ; SALAM, 2015; ULU et al., 2015). Alternativas que brindam vantagens comparativas em quanto à automatização dos processos e ao custo vêm sendo estudadas, destacando-se a eletrocoagulação (EC), como uma tecnologia promissora no tratamento de águas (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005). Pesquisas incluem estudos com diferentes tipos de água bruta e material de eletrodo (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013; FERIDE et al., 2014; VEPSÄLÄINEN; PULLIAINEN; SILLANPÄÄ, 2012). Da mesma forma, estudos tem centrado o interesse em avaliar parâmetros operacionais como condutividade, intensidade de corrente, tempo de eletrólise e pH da água (KOURDALI et al., 2013; ULU et al., 2014), além do efeito do pH da água sobre a eletrodissolução de eletrodos (CAÑIZARES et al., 2005; JIMÉNEZ et al., 2012; MOUEDHEN et al., 2008). A identificação dos mecanismos de coagulação e uso de amostras de águas sintéticas para simular diferentes concentrações de matéria orgânica natural também tem sido objeto de estudos (DUBRAWSKI; MOHSENI, 2013; HARIF; KHAI; ADIN, 2012; YILDIZ et al., 2007; YILDIZ; KOPARAL; KESKINLER, 2008), assim como a viabilidade do processo eletrolítico na remoção de elementos tóxicos como arsênico (BALASUBRAMANIAN et al., 2009; PALLIER; FEUILLADE-CATHALIFAUD; SERPAUD, 2011; WAN et al., 2011).

No processo de eletrocoagulação o reator eletrolítico possui eletrodos de sacrifício, que liberam espécies químicas que atuarão como coagulante. No momento em que é aplicado um potencial elétrico, o ânodo sofre corrosão em decorrência da oxidação e ocorre a solvatação do cátion formado. Ao mesmo tempo, no processo de eletrocoagulação, em decorrência do potencial aplicado, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no cátodo do reator, por meio de reações de redução. Essas microbolhas promovem a separação e mistura das partículas residuais por meio de flotação (CHEN, 2004).

Dentre as diversas vantagens que a tecnologia eletrolítica oferece, temos o fato de poder ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um sistema fotovoltaico seja acoplado à unidade. Dessa forma, temos que a eletrocoagulação

é uma técnica que pode combinar dois paradigmas da ciência e tecnologia atual, dos quais dependem muitos setores da nossa sociedade, “o tratamento de água e o uso de energias renováveis”.

Diversas pesquisas têm demonstrado a efetividade do conjunto eletrocoagulação – sistema fotovoltaico (EC-SF) como alternativa para tratamento de diferentes tipos de águas residuais; entre os estudos na área encontram-se aquele feito por Valero et al., (2008), no qual propõe-se um arranjo EC-SF versátil, onde a vazão de efluente tratado é dependente das condições de irradiância do local, os mesmos autores ressaltam a importância da configuração do arranjo fotovoltaico, que deve ser determinado para cada tipo de água a ser tratada. Marmanis et al., (2015) e Pirkarami; Olya; Tabibian, (2013) estudaram o efeito de diferentes variáveis como pH, condutividade, densidade de corrente, tempo de eletrólise e as condições de irradiação sobre a remoção dos poluentes das águas. Já Hussin et al., (2017) estudaram a performance do conjunto EC-SF sob diferentes condições meteorológicas considerando os custos de operação da montagem.

Embora existam pesquisas que tenham estudado a otimização de diferentes variáveis operacionais quando empregado o conjunto EC-SF para a remoção de poluentes, a maioria dessas pesquisas foram desenvolvidas principalmente com efluentes provenientes da indústria têxtil. Não entanto a configuração EC-SF pode ser usada para outros tipos de águas (HUSSIN et al., 2017).

A presente pesquisa teve como objetivos: i) Projetar um reator eletrolítico em escala de bancada que permitisse a clarificação de água bruta superficial sujeita a potabilização; ii) Modelar e otimizar o processo de eletrocoagulação de uma amostra de um corpo de água superficial, considerando o efeito dos parâmetros intensidade de corrente e tempo de eletrólise sobre a remoção da cor aparente e turbidez; iii) Desenvolver um estudo de caso onde fosse dimensionado o reator eletrolítico em escala real, acoplado a um sistema fotovoltaico como alternativa de clarificação de águas superficiais; iv) Avaliar a viabilidade econômica do uso do sistema proposto para a clarificação de água bruta superficial de pequenas comunidades.

2. Material e métodos

2.1. Sistema de eletrocoagulação - Análise mecânica e elétrica

Na Figura 1 é mostrado o desenho do eletrodo proposto com as respectivas dimensões, os eletrodos foram construídos por placas de alumínio 99 % de pureza. A distância d entre as

placas dos eletrodos foi ajustada por espaçadores de *teflon*. A tensão contínua foi aplicada por conexão elétrica em paralelo do tipo monopolar entre os eletrodos.

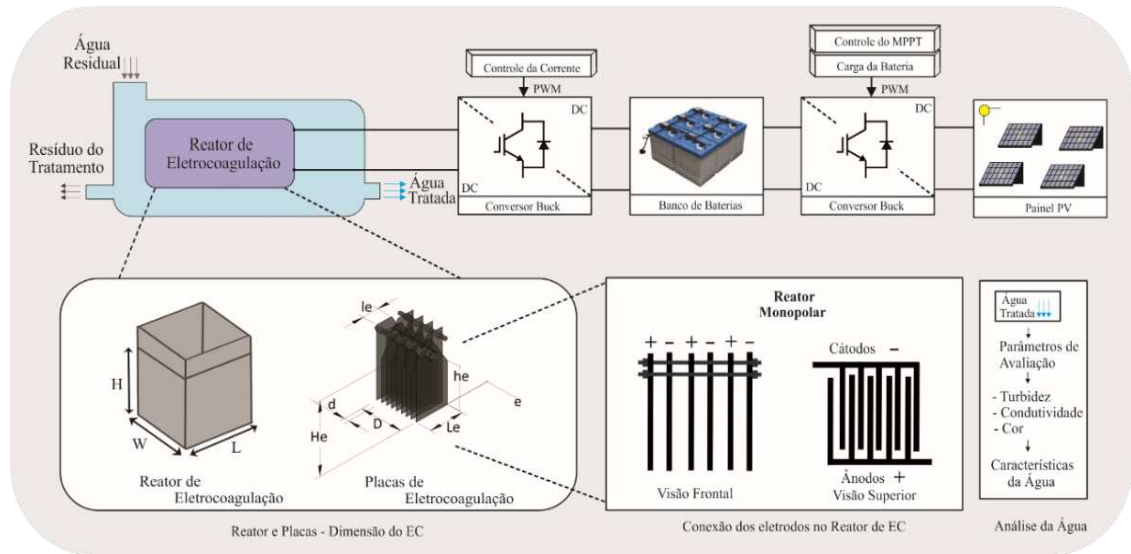


Figura 1. Processo de eletrocoagulação: Dimensionamento do reator e do eletrodo proposto, partes do sistema EC-SF avaliadas.

São apresentados os parâmetros que associam as características da água bruta e as variáveis de projeto com as necessidades energéticas para o dimensionamento do arranjo fotovoltaico (Tabela 1). A relação entre os parâmetros de projeto do reator e do eletrodo é descrita pelas Equações 1 e 2:

$$A = L_e \cdot h_e \quad \text{Eq. 1}$$

$$V = L \cdot W \cdot H \quad \text{Eq. 2}$$

Os parâmetros elétricos usados determinados pelas características da água são dados pelas equações 3 a 5:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq. 3}$$

$$R = \frac{\rho \cdot d}{A} \quad \text{Eq. 4}$$

$$i_{carga} = \frac{V_{carga} \cdot (N-1)}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

Os parâmetros relativos às necessidades energéticas e de dimensionamento do arranjo fotovoltaico, são dados pelas equações 6 a 11:

$$P = R \cdot i_{carga}^2 \quad \text{Eq. 6}$$

$$E = (P + P_{perdas}) \cdot t \quad \text{Eq. 7}$$

$$E_{PV} = W_{rad} \cdot \eta_{pan} \cdot A_{pan} \cdot N_{pan} \quad \text{Eq. 8}$$

$$E_{bat} = \frac{E}{d_m \cdot \eta_{bat}^2} \quad \text{Eq. 9}$$

$$i_{bat} = \frac{E_{bat}}{V_{bat}} \quad \text{Eq. 10}$$

$$N_{bat} = \frac{i_{bat} \cdot t_{aut}}{C_{bat}} \quad \text{Eq. 11}$$

A amostra de água foi tomada da bacia do Rio Turvo Sujo quando atravessa o bairro da Violera (Viçosa - MG); os ensaios de eletrocoagulação de bancada foram realizados em batelada, usando um teste de jarros (marca Milan, modelo JT102/6). Os eletrodos foram construídos por oito placas de alumínio com as dimensões indicadas na Tabela 2, conforme Figura 1. Processos de EC, floculação e sedimentação foram desenvolvidos. Os experimentos de floculação e sedimentação foram conduzidos de acordo com os parâmetros hidráulicos descritos na norma local para estações com capacidade de até 1000 m³.d⁻¹ (NBR 12216, 1992).

Tabela 2. Dimensões do reator e das placas dos eletrodos.

Símbolo	Valor (unidades)
<i>L</i>	12 (cm)
<i>H</i>	10,4 (cm)
<i>W</i>	12 (cm)
<i>d</i>	1 (cm)
<i>Le</i>	8 (cm)
<i>he</i>	10 (cm)
<i>A</i>	80 (cm ²)

Tabela 1. Parâmetros de desenho e operação

Parâmetro	Símbolo	Parâmetro	Símbolo
Espaço entre placas	d	Perdas internas	P_{perdas}
Largura útil da placa	Le	Tempo de eletrolises	t
Comprimento útil da placa	he	Energia produzida pelo arranjo fotovoltaico	E_{PV}
Área da placa	A	Irradiância incidente	W_{rad}
Largura do reator	L	Eficiência do painel fotovoltaico	η_{pan}
Nível de água	H	Área do painel fotovoltaico	A_{pan}
Espessura do reator	W	Número de painéis fotovoltaicos	N_{pan}
Volume de água a tratar	V	Potencia acumulada da bateria para um dia de operação	E_{bat}
Condutividade	σ	Descarga máxima	d_m
Resistividade	ρ	Eficiência de carga e descarga da bateria	η_{bat}
Resistividade entre duas placas	R	Corrente requerida pela bateria	i_{bat}
Número de placas	N	Tensão da bateria	V_{bat}
Tensão aplicada	V_{carga}	Dias de autonomia do sistema	t_{aut}
Corrente aplicada	i_{carga}	Número de baterias	N_{bat}
Potência	P	Capacidade da batería	C_{bat}
Energia requerida pelo Eletrocoagulador	E		

2.2. Validação da lei de Faraday e da lei de Ohm

Uma variável importante na eletrocoagulação é a concentração do coagulante no meio, neste caso específico a concentração de alumínio no volume de água a tratar. A lei de Faraday descrita pela Equação 12 pode ser usada para relacionar a massa do metal gerada pelo sistema, considerando a intensidade de corrente em amperes (i) e o tempo de eletrólise em segundos (t). Em esta relação M é o peso atômico do metal ($g \cdot mol^{-1}$), z é o número de elétrons transferidos na dissolução anódica (3 para o alumínio), F é a constante de Faraday ($96.486 C \cdot mol^{-1}$) e φ é a eficiência real que depende da montagem experimental e das características da água a tratar. (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013)

$$m = \varphi itM/zF \quad \text{Eq. 12}$$

Para avaliação do desgaste do eletrodo foi determinada a concentração de alumínio na água após os tratamentos utilizando a técnica de espectroscopia de absorção atômica (marca Agilent Technologies, modelo 240 FS). O valor de φ foi encontrado utilizando uma análise de regressão linear plotando o produto $i \cdot t$ contra a massa do metal em dissolução. Os resultados do desgaste real obtido pela análise de absorção atômica foram comparados com os resultados expressos pela lei de Faraday.

A relação entre a corrente real aplicada e a corrente teórica encontrada valida a lei de Ohm dada pela Equação 5 e permite reconhecer a importância da concentração de íons na água a ser tratada (condutividade). O gráfico de bias foi utilizado para comparar os resultados expressos pela lei de Ohm nos experimentos de bancada realizados, onde foram plotadas a corrente aplicada ao sistema eletrolítico vs a corrente teórica encontrada.

2.3. Desenho experimental e modelagem do processo de EC

Variando a intensidade de corrente e o tempo de eletrólise, existem valores infinitos que podem satisfazer um mesmo valor de concentração de Al na água (Eq. 12). A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi usada para a determinação de modelos e para a definição da melhor combinação dos parâmetros de operação (intensidade de corrente aplicada e tempo de eletrólise). Um delineamento composto central rotacional (DCCR) instalado sob o delineamento inteiramente ao acaso foi utilizado, sendo planejados tratamentos com dois fatores de interesse combinados: intensidade de corrente (0,1 – 2,9) A e tempo de eletrólise (5 – 175) s. Nove combinações foram feitas entre os níveis dos fatores e três repetições referentes à combinação no ponto central para estimativa do erro experimental; os valores

utilizados para avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação foram estabelecidos por diretrizes internacionais e devem ser menores de 15 uH para cor aparente final e 5 uT para turbidez final para cumprir com o padrão estético/organoléptico. (GORDON; CALLAN; VICKERS, 2008)

O *software* MINITAB 18 foi utilizado na construção dos modelos estatísticos. Análises de variância foram efetuadas para as variáveis respostas em que p valores indicam os termos significativos do modelo apresentado, em nível de significância de 5 %. A verificação de conformidade da análise estatística para obtenção dos modelos foi realizada usando ferramentas gráficas para constatação das pressuposições desta análise, sendo avaliada a distribuição normal, a homogeneidade de variâncias e a independência dos resíduos.

2.4. Estudo de caso

O projeto de um sistema de clarificação de água superficial que suprisse a necessidade de consumo de 50 pessoas foi realizado (SNIS, 2014). As condições de projeto e operação para o sistema integrado EC-SF para tratar um volume de água específico foram estabelecidas assumindo o conceito de reprodutibilidade das condições quando conhecidos os parâmetros de uma única célula eletrolítica.

2.4.1. Variáveis de operação e desenho

O binômio *i. t* foi estabelecido para uma maior escala segundo a melhor combinação encontrada para a amostra de água estudada. O tempo de eletrolise foi fixado no melhor valor encontrado, enquanto as condições de corrente, energia e potência são escaladas segundo o volume de água a tratar. A massa de alumínio, número de painéis solares, controladores de carga e baterias foram os componentes considerados no dimensionamento do conjunto EC-SF. A necessidade de fixar as especificações de um módulo fotovoltaico, um controlador de carga e uma bateria padrão se faz imprescindível para conhecer a quantidade desses acessórios para o tratamento de um volume específico de água bruta.

2.4.2. Análise econômica

Para avaliação do custo do tratamento de clarificação por volume de água foram considerados os parâmetros: custo do material do eletrodo e custos de energia (referente a montagem de um sistema fotovoltaico isolado da rede elétrica). Determinada a demanda de energia e de potência total instalada (Eq.6-11) foi estimado o custo de implementação do sistema integrado EC-SF.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 3 são apresentados resultados da caracterização feita para a amostra de água bruta, o valor de cor aparente relativamente maior á turbidez sugere que o mecanismo de coagulação favorecido no tratamento deve priorizar a remoção desse parâmetro. A baixa condutividade da amostra bruta evidencia a possibilidade de operação do tratamento eletrolítico em águas com baixa densidade iônica. O acréscimo de eletrólitos para o aumento da condutividade não foi necessário como em outras pesquisas (HU et al., 2017; SEMERJIAN; DAMAJ; SALAM, 2015). O fenômeno de flotação predominou na remoção sólido-líquido em todos os tratamentos. Os flocos apresentaram-se estáveis e permaneceram na superfície até o momento da coleta da amostra (Figura 2).

Tabela 3. Caracterização de amostra

Parâmetro	Média aritmética
Temperatura (°C)	25,5 ± 0,79
pH	7,4 ± 0,12
Condutividade ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	122,7 ± 14
Turbidez (uT)	32 ± 5,70
DQO total (mg DQO · L⁻¹)	29 ± 3,34
Acidez (mg CaCO₃ · L⁻¹)	8,73 ± 0,37
Alcalinidade mg CaCO₃ · L⁻¹)	46,41 ± 0,26
Cor aparente (uH)	108 ± 4,16



Figura 2. Aspecto da água antes e depois do tratamento.

3.1. Validação da lei de Faraday e da lei de Ohm

É apresentada a comparação gráfica de valores reais de concentração de Al obtidos utilizando diferentes condições de operação do reator versus valores teóricos obtidos usando a lei de Faraday (Figura 3a). Observa-se que a maior parte dos pontos está abaixo da linha de 45°, o que significa que a lei de Faraday não se ajustou bem aos dados reais, subestimando-os. A equação da linha reta que passa pela origem ajustada para os tratamentos propostos para a validação de φ está representada pela Equação 13, com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,95$. Devido a que os resultados de concentração do alumínio obtidos pela lei de Faraday foram menores que as concentrações reais deste metal ($\varphi = 2,15$), se faz necessário um ajuste nos parâmetros que compreendem ao produto *i.t*, com o objetivo de atingir concentrações desejadas do alumínio na água (Figura 3b).

Uma vez que a lei de Faraday subestimou a quantidade de alumínio presente na água, entende-se que a eletrodissolução do alumínio não depende unicamente do processo eletroquímico, mas também dos processos químicos que acontecem no meio (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013). Este comportamento foi encontrado em outras pesquisas (KRYSTYNIK; TITO, 2017), e explicado em trabalhos anteriores em termos de corrosão das placas de alumínio em meios alcalinos. É assim como o aumento de pH alcançado no catodo do reator devido a redução da molécula de água favorece a corrosão das laminas do metal obtendo resultados acima dos valores teóricos da lei de Faraday (CAÑIZARES et al., 2005). A subestimação dos valores de concentração de alumínio também foi encontrada por Jiménez et al., (2012), que verificaram que a lei de Faraday subestima a concentração de alumínio sob diferentes valores de pH, e que para valores de *pH* da água acima de 7, como no presente estudo, a eficiência de dissolução aumenta.

$$m = 0,000215it$$

Eq. 13

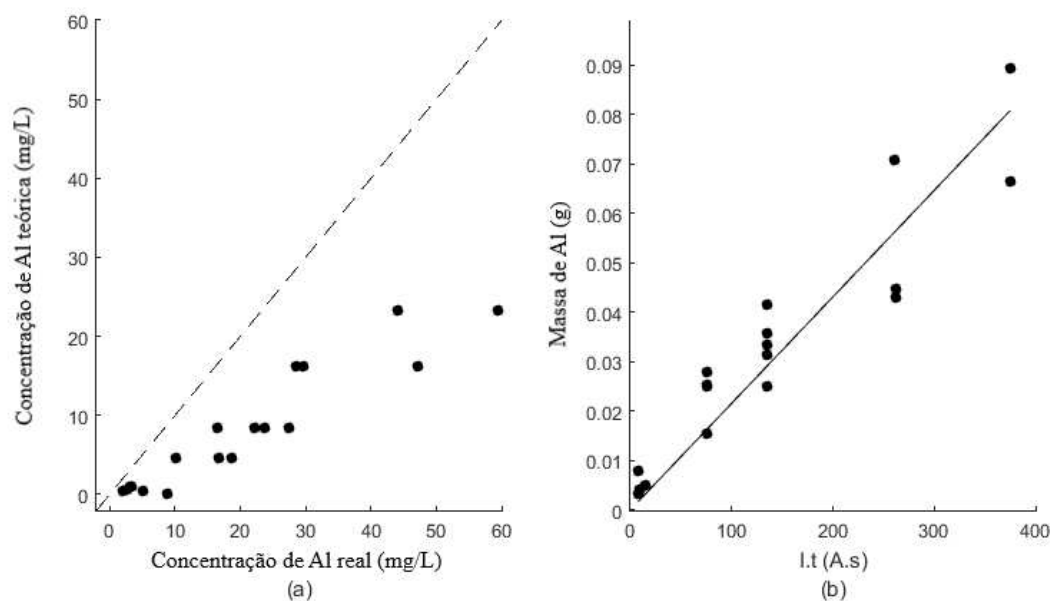


Figura 3. (a) Gráfico de bias comparando os resultados reais de concentração de alumínio no meio com os resultados teóricos preditos pela lei de Faraday. (b) Gráfico de regressão linear para determinação de φ .

Nos experimentos de eletrocoagulação existiu diminuição da intensidade de corrente aplicada uma vez iniciado o tratamento, essa diminuição foi compensada com o aumento manual da tensão. A Figura 4 apresenta o gráfico de bias que mostra a diferença entre a intensidade de corrente aplicada e a intensidade de corrente teórica no tratamento de eletrocoagulação. Observa-se que a maior parte dos pontos está acima da linha de 45°, o que sugere que os dados reais se ajustaram bem à lei de Ohm. Neste gráfico também pode-se observar um aumento na dispersão dos pontos da linha de 45° quando aplicadas correntes elétricas maiores.

Apesar do bom ajuste dos dados reais à lei de Ohm, foi observado que uma vez exercidas intensidades de correntes acima de 1,5 A, existe um maior desvio dos dados a serem validados através do gráfico. Esta dispersão é devida à falta de controle manual da tensão por parte do operador devido a diminuição instantânea da intensidade de corrente aplicada. A diminuição da intensidade de corrente é devida ao aumento da resistividade elétrica, causada pela remoção de íons da água e/ou pela formação do filme passivo no eletrodo (JIMÉNEZ et al., 2012).

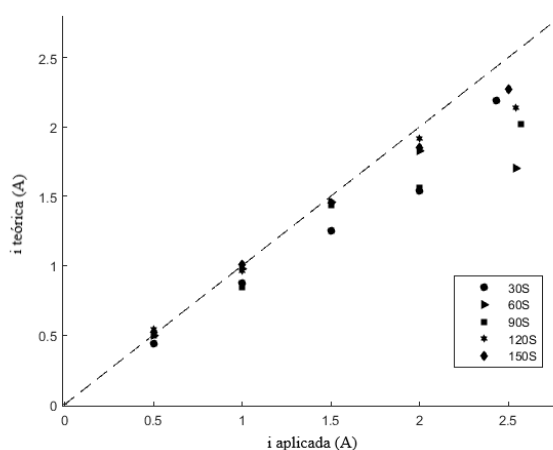


Figura 4. Gráfico de bias comparando a intensidade de corrente aplicada com os resultados teóricos preditos pela lei de Ohm.

3.2. Modelagem do processo de eletrocoagulação

Modelos estatísticos ajustados para eficiência percentual de remoção de cor e turbidez em função dos parâmetros intensidade de corrente e tempo de eletrólise, com um nível de confiança de 95 % são mostrados na Tabela 4. Onde C é a remoção percentual da cor aparente (uH), T é a remoção percentual da turbidez (uT) das amostras; t é o tempo de eletrólise (s) e i é a intensidade de corrente elétrica aplicada (A). Os modelos codificados permitem analisar a importância que cada termo da equação tem sobre a variável resposta, comparando a magnitude dos coeficientes. Os modelos não codificados permitem obter os valores reais de remoção uma vez substituídos os valores reais dos parâmetros de entrada.

Para os modelos encontrados os valores do coeficiente de determinação e falta de ajuste foram satisfatórios ($R^2 > 0,8$; $FA: p > 0,05$). Os gráficos utilizados para a avaliação da conformidade estatística foram apropriados pelo que se prosseguiu com as análises das anova. A remoção percentual da cor aumenta em função da diminuição linear de i , assim como do aumento de t até 34 s, que proporciona o máximo de remoção. A interação significativa $i \cdot t$ com sinal positivo indica que deve existir aumento ou diminuição simultânea dos dois parâmetros para atingir os maiores valores de remoção de cor aparente na água. Pode-se simular condições ótimas com o valor de tempo de eletrólise de 30 s e intensidade de corrente aplicada de 0,1 A que leva a uma remoção percentual de cor de 88 % (Figura 5a), alcançando valores de cor aparente finais de 12 uH partindo das condições de cor aparente inicial de 108 uH.

Tabela 4. Modelos estatísticos para cor e turbidez.

Variável resposta	Modelo	R ²	FA
Eficiência de remoção da cor (%)	Cod. $C = 68,24 - 12,28 i - 4,98 t - 18,56 t^2 + 19,43 i \times t$	0,94	0,081
	Não cod. $C = 87,90 - 23,46 i + 0,1589 t - 0,002569 t^2 + 0,1633 i \times t$		
Eficiência de remoção da turbidez (%)	Cod. $T = 59,35 - 9,27 i - 8,98 t + 4,12 t^2$	0,87	0,424
	Não cod. $T = 95,99 - 9,27 i - 0,3556 t + 0,001144 t^2$		

Cod: modelo com coeficientes codificados; não cod: modelo com coeficientes não codificados; R²: coeficiente de determinação; FA: falta de ajuste.

No modelo encontrado para remoção percentual de turbidez tem-se que esta última aumenta em função da diminuição linear de i e diminui com o aumento do t até um valor de 155 s; uma vez que é desejado o aumento da variável resposta e não a sua diminuição, devem ser favorecidos tempos que se afastem desse valor encontrado. Em condições de $i = 0,1 A$ e $t = 30 s$; foi possível atingir 85 % de remoção de turbidez (Figura 5b); conseguindo um valor de turbidez final de 5 uT partindo das condições de turbidez inicial de 32 uT.

Na Figura 6 a área em branco representa a intersecção onde os dois parâmetros de entrada conjuntamente geram resultados aceitáveis para as duas respostas ajustadas ($C \geq 86 \%$ e $T \geq 84 \%$), no gráfico pode ser observada a margem de tolerância dos parâmetros intensidade de corrente e tempo de eletrólise que permitem cumprir com o padrão estético/organoléptico alvo. A tendência observada nas Figuras 5 e 6, dada pela maior eficiência de remoção de turbidez e cor quando os valores dos parâmetros de entrada são os menores testados no experimento, é suficiente argumento para afirmar que a diferença de outras pesquisas (DUBRAWSKI; FAUVEL; MOHSENI, 2013; ULU et al., 2014), valores altos de intensidade de corrente e tempo não foram necessários no tratamento da amostra estudada, confirmando que concentrações altas de coagulante na água nem sempre resultam na melhor eficiência de remoção (KRYSTYNIK; TITO, 2017). A MSR mostrou-se eficiente como análise estatística, pois apesar de que não houve otimização das variáveis de saída, foram alcançados valores satisfatórios de remoção de cor e turbidez (cor < 15 uH e turbidez < 5 uT), conseqüentemente não foi necessário deslocar os dois parâmetros de entrada estudados.

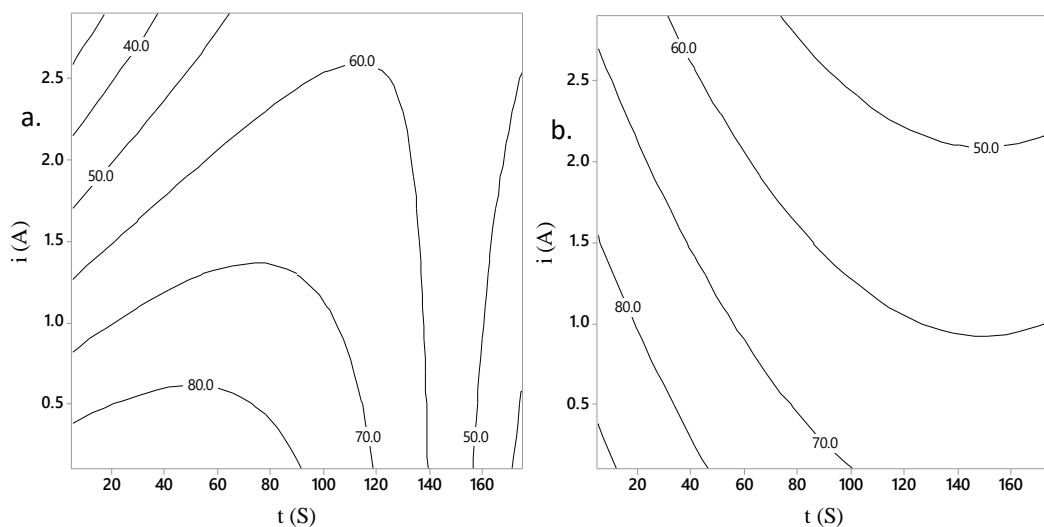


Figura 5. Gráficos de linhas de contorno em função de intensidade de corrente e de tempo de eletrólise para (a) remoção percentual de cor; (b) remoção percentual de turbidez.

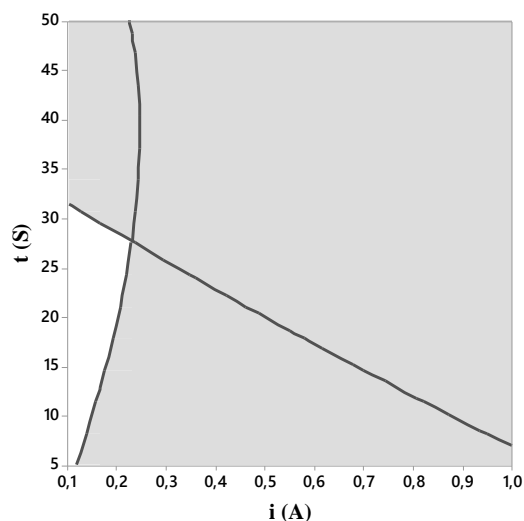


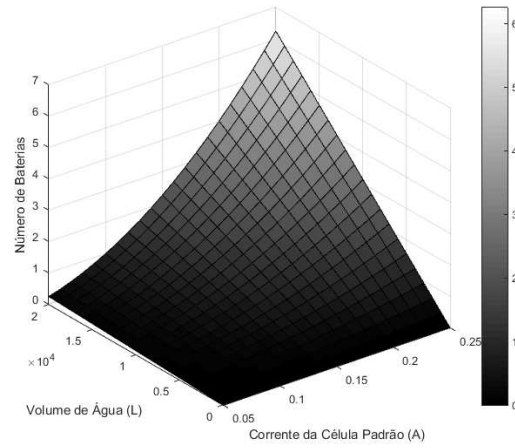
Figura 6. Gráficos de contorno sobreposto para remoção percentual de cor e turbidez.

3.3. Estudo de caso

3.3.1. Variáveis de operação e projeto

A Tabela 5 apresenta os valores para os parâmetros de operação e projeto com algumas especificações e considerações feitas para tratar um volume de água específico. Como mencionado no item anterior, na Figura 6 a área em branco representa a intersecção onde os dois parâmetros de entrada (i , t) geram resultados aceitáveis para as duas respostas ajustadas ($C \geq 86\%$ e $T \geq 84\%$), existem vários valores do produto $i \cdot t$ que podem ser adotados na célula padrão que permitem cumprir com o padrão alvo. Na Figura 7 observa-se o número de baterias (especificações na Tabela 5) e massa de alumínio usada diariamente em função do volume de água a ser tratado e de diferentes condições de intensidade de corrente na célula unitária padrão. Na Figura 8 é apresentado o número de módulos solares fotovoltaicos (especificações na Tabela 5), quando analisadas diferentes condições de radiação local e volumes de água.

a.



b.

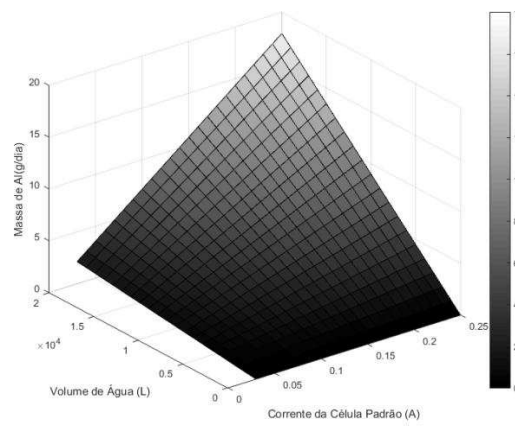


Figura 7. Gráficos de superfícies em função de intensidade de corrente da célula unitária e do volume de água para (a) Numero de baterias; (b) Massa de alumínio.

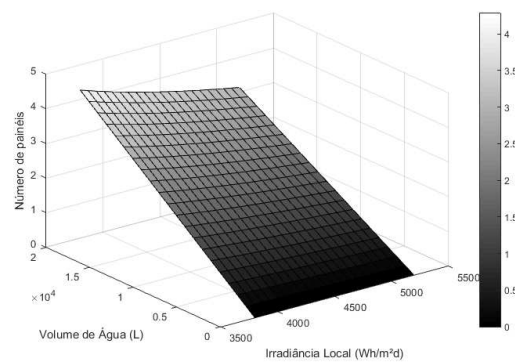


Figura 8. Número de módulos fotovoltaicos em função do volume de água e da radiação local (condições experimentais para a célula eletrolítica unitária: $i = 0,25 A$ e $t = 30 s$).

3.3.2. Estimativa econômica

A vida útil do sistema EC-SF é estabelecida pela vida útil da bateria escolhida (Tabela 5). Os dois principais fatores que influenciam a vida útil das baterias estacionárias são a profundidade de descarga e a temperatura. Quanto maior o percentual de profundidade de descarga, menor a vida útil estimada da bateria. Temperaturas acima de 25°C reduzem a vida útil da bateria. Segundo o manual técnico do fabricante tem-se que a vida útil da bateria escolhida e consequentemente do sistema é de aproximadamente 2 anos (Minha casa solar, 2018).

Considerando que o 99,45 % das chapas do eletrodo são de alumínio e a densidade deste elemento é 2.697 kg.m⁻³, foi avaliado o preço por Kg de alumínio seguindo as especificações das lâminas utilizadas nos eletrodos da célula padrão. O desgaste diário das chapas para tratar 10.000 L de água nas condições de densidade de corrente de 4 A.m⁻² é de 10 g de Al, ou seja, 7,3 kg de Al ao final de dois anos.

A Tabela 6 apresenta a estimativa dos custos de instalação de um sistema fotovoltaico que abasteça um reator de eletrocoagulação com placas monopolares para clarificação por dois anos de 10.000 litros de água bruta com as características da amostra em estudo. Para avaliação do custo de implementação do sistema integrado EC-SF foram considerados o custo do material do eletrodo (R\$ 30 kg⁻¹ Al) e o custo de energia elétrica proveniente do sistema fotovoltaico desenhado (R\$ 21,17 KWh⁻¹), para a determinação de uma tarifa de R\$ 0,7 m⁻³ (USD \$ 0,168) de água tratada.

Tabela 5. Resumo dos principais parâmetros do sistema integrado EC-SF para o tratamento de um volume específico de água bruta, tomando como padrão a amostra estudada.

Parâmetro	Valor	Unidades	Parâmetro	Valor	Unidades
Considerações			Especificações dos painéis fotovoltaicos e do banco de baterias		
População a ser atendida	50	Habitantes	Potência máxima	330	W
Consumo médio per capita	162	L d ⁻¹ Habitante ⁻¹	Tensão de máxima potencia	37,2	V
Radiação solar local	4.200	Wh m ⁻² d ⁻¹	Corrente de máxima potencia	8,8	A
Volume de água a ser tratado considerando uma tolerância de 20 % a mais	10	m ³ d ⁻¹	Área de cada painel	1,9	m ²
Condutividade de água bruta	122,7	μS cm ⁻¹	Eficiência do painel	16,5	%
Eficiência mínima de remoção de cor	86	%	Tensão da bateria	12	V
Eficiência mínima de remoção de turbidez	84	%	Corrente requerida pela bateria	105	Ah
Concentração de Al	1	mg L ⁻¹	Descarga máxima da bateria	0,5	*
Tempo de autonomia do sistema	5	d	Eficiência de carga e descarga da bateria	0,9	*
Intensidade de corrente por volume de água bruta	0,17	A L ⁻¹	Variáveis de projeto para dois anos de operação		
Densidade de corrente	4	A m ⁻²	Número de painéis fotovoltaicos	3	*
Energia requerida pelo Eletrocoagulador por volume de água bruta	0,032	Wh L ⁻¹	Número de baterias	3	*
Potência total por volume de água bruta	4,24	W L ⁻¹	Controladores de carga de 10 A	3	*
Variáveis de operação para o atendimento diário de uma população de 50 habitantes					
Tempo de eletrolise	30	s			
Intensidade de corrente	1700	A			
Massa de Al	10	g d ⁻¹			
Energia	320	Wh			
Potência	42,4	KW			

Tabela 6. Orçamento da instalação de um sistema EC-SF para 50 pessoas por dois anos.

Parâmetro	Quantidade	Custo da unidade R\$	Custo total R\$
Massa de Al (Kg)	7,3	30	219
Painel fotovoltaico	3	700	2.100
Bateria	3	609	1.827
Controlador de carga 10 A	3	65	195
Mão de obra + estrutura (20 %)	*	*	824
Total			5.165

4. Conclusões

O projeto de um sistema de eletrocoagulação em nível de bancada permitiu relacionar o processo de remoção de cor e turbidez da água de um corpo superficial com o valor ideal do binômio *i.t.*, que por sua vez foi utilizado para determinar os parâmetros relativos às necessidades energéticas e de dimensionamento de um sistema fotovoltaico integrado à célula eletrolítica.

A MSR mostrou-se eficiente como análise estatística, pois apesar de não haver otimização das variáveis de saída, foram alcançados valores satisfatórios de 88 % e 85 % para remoção de cor e turbidez respectivamente (cor < 15 uH e turbidez < 5 uT), conseqüentemente não foi necessário deslocar os dois parâmetros de entrada estudados.

O projeto de um sistema de clarificação de água superficial EC-SF que abastecesse a necessidade de consumo de 50 pessoas foi realizado, a necessidade de 3 módulos fotovoltaicos, 3 baterias, 3 controladores de carga e uma massa de eletrodo de 7,3 Kg de Al foram suficientes para suprir uma demanda diária de 10.000 L de água tratada por dois anos.

Para avaliação do custo de implementação do sistema integrado EC-SF foram considerados o custo do material do eletrodo (R\$ 30 kg⁻¹ Al) e o custo de energia elétrica proveniente do sistema fotovoltaico desenhado (R\$ 21,17 KWh⁻¹), para a determinação de uma tarifa de R\$ 0,7 m⁻³ (USD \$ 0,168) de água clarificada. É importante salientar que o preço calculado inclui só os custos do material do eletrodo e da energia elétrica necessária para a eletrocoagulação. Outros custos como bombas, filtros, válvulas, entre outros acessórios não são considerados.

5. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro. Aos colaboradores do laboratório de Gerência De Especialistas Em Sistemas Elétricos De Potência (GESEP), pela disposição e apoio com a pesquisa.

6. Referências

- ALVAREZ-GUERRA, E.; DOMINGUEZ-RAMOS, A.; IRABIEN, A. Design of the Photovoltaic Solar Electro-Oxidation (PSEO) process for wastewater treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p. 2679–2685, 2011.
- BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; SRINIVASAKANNAN, C. Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1–3, p. 966–9, 15 ago. 2009.
- CAÑIZARES, P.; CARMONA, M.; LOBATO, J.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A. Electrodeposition of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4178–4185, jun. 2005.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, jul. 2004.
- DUBRAWSKI, K. L.; FAUVEL, M.; MOHSENI, M. Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 135–141, jan. 2013.
- DUBRAWSKI, K. L.; MOHSENI, M. In-situ identification of iron electrocoagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal. **Water research**, v. 47, n. 14, p. 5371–80, 15 set. 2013.
- FERIDE, U. L. U.; BARISCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Batch Electrocoagulation Reactor for Natural Organic Matter Removal from Synthetic and Real Water Samples. **Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, Sci.**, n. MAY 2014, p. 369–379, 2014
- GORDON, B.; CALLAN, P.; VICKERS, C. WHO guidelines for drinking-water quality. **WHO chronicle**, v. 38, n. 3, p. 564, 2008.
- HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water research**, v. 46, n. 10, p. 3177–88, 15 jun. 2012.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.
- HU, C.; SUN, J.; WANG, S.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 248–254, mar. 2017.

HUSSIN, F.; ABNISA, F.; ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, 2017.

JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 102–108, set. 2012.

KOURDALI, S.; BADIS, A.; SAIBA, A.; BOUCHERIT, A.; BOUTOUMI, H. Humic acid removal by electrocoagulation using aluminium sacrificial anode under influencing operational parameters. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 28–30, p. 5442–5453, 2013.

KRYSTYNIK, P.; TITO, D. N. Key process parameters affecting performance of electro-coagulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 117, n. March, p. 106–112, 2017.

MARMANIS, D.; DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; OUZOUNIS, K.; MOUMTZAKIS, A. Electrochemical treatment of actual dye house effluents using electrocoagulation process directly powered by photovoltaic energy. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 11, p. 2988–2993, 2015.

MINHA CASA SOLAR. <https://www.minhacasasolar.com.br>, acessado em julho de 2018.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. D. P.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 1, p. 124–35, 15 jan. 2008.

NBR 12216. Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. **Associação Brasileira De Normas Técnicas**, p. 18, 1992.

ORTIZ, J. M.; EXPÓSITO, E.; GARCÍA-GARCÍA, V.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behaviour. **Desalination**, v. 208, n. 1–3, p. 89–100, 2007.

PALLIER, V.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G.; SERPAUD, B. Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. **Chemosphere**, v. 83, n. 1, p. 21–8, mar. 2011.

PIHL, E.; KUSHNIR, D.; SANDÉN, B.; JOHNSON, F. Material constraints for concentrating solar thermal power. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 944–954, 2012.

PIRKARAMI, A.; OLYA, M. E.; TABIBIAN, S. Treatment of colored and real industrial effluents through electrocoagulation using solar energy. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 48, n. 10, p. 1243–52, 2013.

SEMERJIAN, L.; DAMAJ, A.; SALAM, D. Comparative study of humic acid removal and floc characteristics by electrocoagulation and chemical coagulation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 11, p. 670, 2015.

SNIS. http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/Diagnostico_AE2014.pdf, acessado em junho de 2018., 2014.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Removal of humic

substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 246–253, set. 2014.

ULU, F.; BARIŞCI, S.; KOBYA, M.; SILLANPÄÄ, M. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 125, p. 108–14, abr. 2015.

VALERO, D.; ORTIZ, J. M.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behaviour. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 3, p. 291–297, 2008.

VEPSÄLÄINEN, M.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC). **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 20–27, out. 2012.

WAN, W.; PEPPING, T. J.; BANERJI, T.; CHAUDHARI, S.; GIAMMAR, D. E. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. **Water research**, v. 45, n. 1, p. 384–92, jan. 2011.

YILDIZ, Y. S.; KOPARAL, A.; KESKINLER, B.; DEMIRCI OGLU, N. Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. **Journal of hazardous materials**, v. 139, n. 2, p. 373–80, 10 jan. 2007.

YILDIZ, Y. Ş.; KOPARAL, A. S.; KESKINLER, B. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1–3, p. 63–72, maio 2008.

ZHANG, S.; ZHANG, J.; WANG, W.; LI, F.; CHENG, X. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 117, p. 73–80, 2013.

5. CONCLUSÕES GERAIS

- Foi construído um reator de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio para o tratamento de três amostras provenientes do Ribeirão São Bartolomeu (Viçosa; MG-Brasil) com características de turbidez inicial diferente. Foram desenvolvidos modelos matemáticos que permitiram encontrar os melhores pontos de operação para a remoção percentual de cor aparente, DQO e turbidez. Os valores desejáveis dos parâmetros de entrada foram: a.) água com turbidez baixa, pH = 4,8, $i = 0,075$ A e $t = 60$ s, obtendo eficiências de remoção simuladas de cor aparente, DQO e turbidez de 30,35 %, 43,5 % e 39 %; b.) água com turbidez média, pH = 5, $i = 0,1$ A e $t = 53$ s, remoção simulada de 88 %, 88 % e 91 % de cor aparente, DQO e turbidez; c.) água com turbidez alta, pH = 2,6, $i = 0,074$ A e $t = 84$ s, remoções de cor aparente, DQO e turbidez de 96 %, 68 % e 97 %.

- Os resultados da simulação do tratamento de eletrocoagulação para os três tipos de águas mostraram que a exigência do produto tempo e intensidade de corrente se torna maior na medida em que as condições iniciais de turbidez aumentam quando fixado o pH inicial das amostras num valor específico.

- Condições onde predomina o mecanismo de adsorção-neutralização de cargas pela presença dos monômeros e polímeros catiônicos, devem ser favorecidas quando usada a eletrocoagulação para remoção de cor, DQO e turbidez dos diferentes tipos de amostras estudadas.

- O processo de filtração direta unido a eletrocoagulação é uma opção vantajosa para pequenas regiões rurais, onde é difícil levar as tecnologias de tratamento de águas por ser um conjunto que demanda um nível de infraestrutura e uso de produtos químicos menor que o processo convencional.

- A metodologia de superfície de resposta mostrou-se acertada na escolha do melhor ponto de dosagem e pH da água para auxiliar os estudos de tratabilidade quando utilizada a coagulação convencional, devido a que os melhores pontos de operação encontrados pelos modelos estatísticos estiveram conforme as regiões de maior eficiência e amplitude de remoção nos diagramas dos dados reais para os três tipos de águas estudadas.

- Os resultados para os três tipos de águas estudadas mostram que a exigência de dosagem de sulfato de alumínio é maior na medida em que as condições iniciais de turbidez aumentam, este fato leva a que o mecanismo de coagulação também mude, pelo que águas com turbidez baixas devem ser favorecidas doses baixas de coagulante ($D < 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

com o domínio do mecanismo de adsorção neutralização de cargas; para águas com turbidez média a região de corona é ideal ($D = 21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e para águas com turbidez alta o mecanismo de varredura se faz desejável ($D = 26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

- Quando utilizada a coagulação convencional e a eletrocoagulação para águas com turbidez inicial baixa, tem-se que para ambas as técnicas o mecanismo de neutralização de cargas é fundamental e deve ser favorecido. Para águas com turbidez inicial média e alta o mecanismo de varredura foi comum nas duas técnicas utilizadas, no entanto, a amplitude de eficiência de remoção quando utilizada a coagulação convencional abrange uma área maior que quando utilizada a eletrocoagulação, o que pode dar uma segurança operacional quando apresentadas eventuais flutuações das características da água bruta e do controle da dosagem de coagulante.

- Para águas com turbidez inicial média e alta, foram encontrados valores próximos ao ponto isoelétrico em pHs e doses baixas, resultado esperado devido ao mecanismo de neutralização das cargas nessas condições. Para água com turbidez inicial alta, para pH acima de 5,5 e doses altas comparadas com aquelas encontradas para águas com turbidez inicial média, foi possível encontrar valores de potencial zeta próximo a zero ou pouco negativos na região de varredura provavelmente pela ausência das partículas coloidais removidas nessas condições.

- O projeto de um sistema de eletrocoagulação em nível de bancada permitiu relacionar o processo de remoção de cor e turbidez da água de um corpo superficial (amostra do Rio Turvo Sujo) com o valor ideal do binômio i.t, que por sua vez foi utilizado para determinar os parâmetros relativos às necessidades energéticas e de dimensionamento de um sistema fotovoltaico integrado à célula eletrolítica.

- O desenho de um sistema de clarificação de água superficial EC-SF que abastecesse a necessidade de consumo de 50 pessoas foi realizado, a necessidade de 3 módulos fotovoltaicos, 3 baterias, 3 controladores de carga e uma massa do eletrodo de 7,3 Kg de Al foram suficientes para suprir uma demanda diária de 10.000 L de água tratada por dois anos.

- Para avaliação do custo de implementação do sistema integrado EC-SF foram considerados o custo do material do eletrodo (R\$ 30 kg^{-1} Al) e o custo de energia elétrica proveniente do sistema fotovoltaico desenhado (R\$ 21,17 KWh^{-1}), para a determinação de uma tarifa de R\$ 0,7 m^{-3} (USD \$ 0,168) de água clarificada.