

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

THIAGO CASTANHO PEREIRA

**APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO ASSISTIDA POR RADICAIS LIVRES
NA REMOÇÃO DE *P*-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

CURITIBA

2020

THIAGO CASTANHO PEREIRA

**APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO ASSISTIDA POR RADICAIS LIVRES
NA REMOÇÃO DE *P*-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristina Benincá

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Pereira, Thiago Castanho

Aplicação da eletrocoagulação assistida por radicais livres na remoção de p-nitrofenol em solução aquosa [recurso eletrônico] / Thiago Castanho Pereira. -- 2020.

1 arquivo texto (169 f.): PDF; 5,73 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 25 ago. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 137-163.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Eletroquímica. 3. Compostos nitroaromáticos. 4. Água - Purificação. I. Carvalho, Karina Querne de, orien. II. Benincá, Cristina, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 138

A Dissertação de Mestrado intitulada: **APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO ASSISTIDA POR RADICAIS LIVRES NA REMOÇÃO DE P-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**, defendida em sessão pública pelo candidato **Thiago Castanho Pereira**, no dia 13 de julho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência E Tecnologia Ambiental, área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais, linha de pesquisa: Tratamento De Águas de Abastecimento E Residuárias, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência E Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Karina Querne de Carvalho Passig - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig - UTFPR

Prof. Dr. Vitor Jorge Pais Vilar - FEUP

-

-

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 13 de julho de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me conceder a sabedoria, perseverança e força, características imprescindíveis para concluir mais essa etapa. Certamente fui abençoado por poder conhecer e conviver com pessoas que foram (e sempre serão) especiais na minha vida.

Agradeço a meus pais e minha irmã, por todo o apoio e suporte durante todas as etapas da minha vida, especialmente por todos os incentivos durante o mestrado.

Agradeço a minha orientadora Prof^a Dr^a Karina Querne de Carvalho Passig, por todo o apoio, orientação e pela oportunidade de crescimento pessoal que eu tive no Laboratório de Saneamento. Desde o início de minhas atividades em novembro de 2015, durante a graduação, sempre fui incentivado a desenvolver um trabalho de qualidade. Tais agradecimentos se estendem ao Prof. Dr. Fernando Hermes Passig, pelas orientações na IC e todo o auxílio no laboratório.

Agradeço a Prof.^a Dr^a Cristina Benincá (FURG), por aceitar a coorientação do presente trabalho. Sou grato por todas as reuniões em que você compartilhou seu conhecimento, além das correções, colaborando para o desenvolvimento do meu trabalho. Agradeço também ao Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo (UFPR), pelo auxílio no desenvolvimento dos artigos científicos.

Agradeço ao Prof. Dr. André Nagalli, pelo auxílio no procedimento de compra de alguns reagentes.

Agradeço ao Prof. Dr. Vitor Vilar (UPorto) e a Prof^a Dr^a Cristiane Kreutz (UTFPR - CM) por participarem da banca de qualificação, colaborando grandemente para o desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço a MsC. Rúbia Camila Ronqui Bottini do LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas) pelo auxílio com as análises de absorção atômica.

Agradeço a todas as pessoas especiais que estiveram ao meu lado durante tantos anos, especialmente a Thaineh Emily Alves de Souza. Você é imensamente especial por me incentivar em todas as etapas da minha vida. Agradeço aos meus queridos amigos do Laboratório de Saneamento: Aldria Belini, Amanda Pacheco, Daiane Freitas, Daiane Kuhn, Débora Sikora de Lima, Francine Leal, Izadora Consalter, Jéssica Trevizani, Jonar Roth, José Ramos, Jossy Brasil, Laryssa Rodrigues, Lucas Lacerda, Paula Freitas, Paula Lopes, Ruana Franzoni, Williani Almeida e Yeimy Nuñez.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Toda pessoa deveria ser aplaudida de pé pelo menos uma vez na vida,
porque todos nós vencemos o mundo.”*

(R.J. Palácio)

RESUMO

PEREIRA, T. C. **APLICAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO ASSISTIDA POR RADICAIS LIVRES NA REMOÇÃO DE P-NITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA.** 169 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

O *p*-nitrofenol (PNF) é um composto químico nitroaromático tóxico, mutagênico e recalcitrante em compartimentos ambientais. A eletrocoagulação (EC) tem se mostrado um método eficiente para remoção de poluentes tóxicos. Pela eletrodissolução de ânodos de sacrifício e redução catódica da água, espécies coagulantes são formadas *in situ*, levando a adsorção dos poluentes nos coagulantes formados. Adicionando agentes oxidantes, como por exemplo persulfato de sódio nos processos de EC é possível aumentar a eficiência na remoção de poluentes tóxicos e recalcitrantes de soluções aquosas. Neste trabalho foi avaliado o processo da EC para remoção do PNF em solução aquosa em um reator *air-lift* cilíndrico (15 L de volume útil) com recirculação interna, utilizando eletrodos de alumínio e ferro, separadamente. Os eletrodos foram ligados em modo monopolar em série, e conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua. Para otimizar o processo de tratamento foi realizado planejamento experimental fatorial 2^3 para avaliar os efeitos das variáveis pH inicial (pH_i), densidade de corrente (j) e concentração do PNF (C_{PNF}), tendo como variável resposta a eficiência de remoção do PNF e liberação de metal residual após 10800 s de tratamento. A partir da condição ótima apresentada para os eletrodos de Fe foram realizados experimentos com a adição de persulfato de sódio (PS) em diferentes concentrações (2380,8; 1190,3; 476,1 mg L^{-1}). O efeito da adição do PS foi verificado na presença de corrente elétrica (EC + PS) e na ausência corrente elétrica ($\text{Fe}^0 + \text{PS}$). Para os ensaios com agentes oxidantes também foram verificados os efeitos do ânion bicarbonato no processo. Para os processos de EC, observado o ajuste dos dados de remoção de PNF ao modelo cinético de primeira ordem. A remoção máxima do PNF atendendo os padrões de lançamento de Al e Fe em efluentes foi observado em $\text{pH}_i = 5,22$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{PNF}} = 14,12 \text{ mg L}^{-1}$. A eficiência de remoção do PNF foi de 61% ($k = 8,43(0,19)10^{-5} \text{ s}^{-1}$) com eletrodos de Al e de 69% ($k = 10,28(0,36)10^{-5} \text{ s}^{-1}$) com eletrodos de Fe em 10800 s de reação. Para os ensaios com PS, foi possível observar a degradação do PNF mesmo na ausência de corrente elétrica, devido a processos de ativação heterogênea do agente oxidante. Com a adição de 2380,8 mg L^{-1} de PS foi possível observar constantes cinéticas $k = 7,56(0,24)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o processo $\text{Fe}^0 + \text{PS}$ e $k = 7,88(0,28)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o processo EC + PS. A adição de PS apresentou uma economia de 81% na energia elétrica empregada no processo. Os resultados demonstraram maiores benefícios na utilização de eletrodos de Fe, devido a maiores eficiências de remoção e maior compatibilidade ambiental.

Palavras chave: Eletroquímica, nitrofenóis, composto químico sintético, persulfato.

ABSTRACT

PEREIRA, T. C. **FREE RADICAL ASSISTED ELECTROCOAGULATION FOR *p*-NITROPHENOL REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTION**. 169 p. Dissertation. Graduate Program in Environmental Science and Technology. Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2020.

The *p*-nitrophenol (PNP) is a hazardous nitroaromatic synthetic compound, with mutagenic and recalcitrant characteristics in environmental compartments. The electrocoagulation processes (EC) have arisen as an efficient method for hazardous pollutant removal. As a result of sacrificial anodes dissolution and cathodic water reduction, coagulant species are formed in situ leading to charge neutralization and pollutant adsorption in the formed coagulant. Coupling EC with chemical oxidants like sodium persulfate can increase the removal of toxic and recalcitrant pollutants in aqueous solution. In this issue, the present work aimed to optimize the EC process for PNP removal in aqueous solution. The process was carried out in a 15 L cylindrical air-lift reactor with internal recirculation using four aluminum or iron electrodes in monopolar arrangement connected to a DC power supply. For this optimization, a 2³ factorial experimental design was performed to evaluate the effects of the initial pH (pH_i), current density (*j*), and concentration of PNP (C_{PNF}), having as response variable the efficiency of PNP removal and soluble metal residual concentration after 10800 s of treatment. For the optimal condition with Fe electrodes experiments were carried out with the addition of sodium persulfate (PS) in different concentrations (2380.8, 1190.3, 476.1 mg L⁻¹). The effect of SP was verified in the presence of electrical current (EC + PS) and in its absence (Fe⁰ + PS). For the experiments with oxidizing agents, the effect of bicarbonate anion was verified in the process. For EC process was verified the adjust of data to a first-order kinetic model. PNP removal meeting environmental standards of Al e Fe discharges in wastewater was verified in pH_i = 5.22, *j* = 8.06 mA cm⁻² and C_{PNF} = 14.12 mg L⁻¹, for both electrodes. For Al electrodes maximum removal efficiency observed was 61% (*k* = 8,43(0,19)10⁻⁵ s⁻¹), and 69% (*k* = 10.28(0.36)10⁻⁵ s⁻¹) for Fe electrodes in 10800 s of reaction. For PS experiments it was observed PNP degradation even in the absence of electrical current between electrodes, due to PS heterogeneous activation. In a PS concentration of 2380.8 mg L⁻¹ was achieved kinetic constants *k* = 7.56(0.24)10⁻⁴ s⁻¹ for Fe⁰ + PS process, and *k* = 7.88(0.28)10⁻⁴ s⁻¹ for EC + PS process. PS presence in EC process led to an 81% less electrical energy consumption in the process. Results showed better advantages for Fe electrodes utilization, due to its higher removal efficiencies and higher environmental compatibility.

Keywords: Electrochemistry, nitrophenols, synthetic chemical compound, persulfate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do p-nitrofenol.....	21
Figura 2 -	Solubilidade do PNF na presença de diferentes eletrólitos NaCl (399,99 mg L ⁻¹), HCl (59,13 mg L ⁻¹), NaOH (0,438 mg L ⁻¹) e surfactantes lauril sulfato de sódio (SDS) (1117,7 mg L ⁻¹), BRIJ-30 (poli(oxietileno-4-lauril éter)) (20,75 mg L ⁻¹) e NP-10 (4808,1 mg L ⁻¹).	23
Figura 3 -	Efeitos dos materiais dos eletrodos na eficiência de remoção do PNF, C ₀ = 20 mg L ⁻¹ , NaCl = 300 mg L ⁻¹ , t = 600 s, j = 10 mA cm ⁻² , pH = 9, κ = 0,706 mS cm ⁻¹	26
Figura 4 -	Eficiência de remoção de (HQ) hidroquinona, (CR) <i>m</i> -cresol, (ONP) <i>o</i> -nitrofenol e (FN) fenol (C ₀ = 40mg L ⁻¹ , pH = 7, NaCl = 1 g L ⁻¹ , j = 8,59 mA cm ⁻² , T = 25°C.	27
Figura 5 -	Estrutura da dupla camada elétrica.....	31
Figura 6 -	Processos envolvidos na eletrocoagulação.	32
Figura 7 -	Solubilidade do cátion Al ³⁺ (a), e concentração dos hidróxidos de alumínio formados em equilíbrio de acordo com o pH (b) , em [Al ³⁺] = 10,00 μmol L ⁻¹ , T = 25 °C e I = 0,072 M.	34
Figura 8 -	Solubilidade dos cátions Fe ²⁺ e Fe ³⁺ (a), e concentração dos hidróxidos de ferro formados em equilíbrio de acordo com o pH (b) , em [Fe ²⁺] = 10,00 μmol L ⁻¹ , [Fe ³⁺] = 10,00 μmol L ⁻¹ T = 25 °C e I = 0,072 M.	36
Figura 9 -	Esquema dos mecanismos de remoção de poluentes por EC.....	37
Figura 10 -	Arranjos de eletrodos em células de EC: (a) monopolar em paralelo, (b) monopolar em série e (c) bipolar em série.	41
Figura 11 -	Mecanismos de ativação heterogênea do PS.	47
Figura 12 -	Efeito do pH no mecanismo de degradação do PS.....	50
Figura 13 -	Configurações de reatores <i>air-lift</i> com recirculação (a) externa, (b) interna e (c) recirculação interna com tubo concêntrico.	57
Figura 14 -	Aparato experimental utilizado por Ammar e Akbar (2018).	58
Figura 15 -	Diagrama esquemático do sistema utilizado no experimento: (1) compressor de ar, (2) controlador de pressão e vazão, (3) duto de ascensão, (4) duto de recirculação, (5) eletrodos e (6) fonte de alimentação.	60
Figura 16 -	Esquema de validação do método de determinação de PAF.....	64
Figura 17 -	Representação gráfica da determinação de Fe residual.	65
Figura 18 -	Etapas de execução da pesquisa.	67
Figura 19 -	(a) Espectros de absorção no UV-Vis do PNF e (b) valores de absorbância máxima nos comprimentos de onda de 316 nm e 400 nm, (C _{PNF} = 20 mg L ⁻¹).	70
Figura 20 -	Espectros de varredura do (a) PNF e (b) PAF e curvas analíticas do (c) PNF e (d) PAF.....	71
Figura 21 -	Remoção do PNF nos ensaios realizados com eletrodos de Al e Fe e respectivas condições reacionais, de acordo com os ensaios do planejamento fatorial: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8. C _{PNF} = 14,11 mg L ⁻¹ , pH _i = 5,22, C _{NaCl} = 1000 mg L ⁻¹ , j = 8,06 mA cm ⁻²	74

Figura 22 -	Variação do pH nos ensaios com $pH_i = 5,22$ em diferentes concentrações de PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ com eletrodos de Al.....	77
Figura 23 -	Variação do pH nos ensaios com $pH_i = 8,78$ em diferentes concentrações de PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ com eletrodos de Al.....	78
Figura 24 -	Variação do pH nos ensaios com $pH_i = 5,22$ em diferentes concentrações do PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando eletrodos de Fe.	79
Figura 25 -	Variação do pH nos ensaios com $pH_i = 8,78$ em diferentes concentrações do PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando eletrodos de Fe.	80
Figura 26 -	Variação da temperatura no processo de EC com eletrodos de Al e Fe. $pH_i = 5,22$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, $C_{PNF} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$	81
Figura 27 -	Eficiência de remoção do PNF de acordo com o pH_i para eletrodos de (a) Al, (b) Fe.	82
Figura 28 -	Estimativa da eletrodissolução dos cátions (a) Al^{3+} e (b) Fe^{2+} de acordo com a lei de Faraday.....	84
Figura 29 -	Eficiência de remoção do PNF de acordo com a densidade de corrente (j) aplicada nos eletrodos de (a) Al, (b) Fe.	85
Figura 30 -	Eficiência de remoção do PNF de acordo com concentração do PNF (C_{PNF}) nos ensaios com eletrodos de (a) Al, (b) Fe.	86
Figura 31 -	Concentração de ferro total (Fe_{total}), Fe^{2+} e Fe^{3+} nos experimentos do planejamento experimental: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.....	90
Figura 32 -	Efeito dos íons Fe^{2+} na remoção do PNF nos ensaios: (a) 3, $pH = 5,22$,	93
Figura 33 -	Gráfico de Pareto para remoção do PNF com eletrodos de Al	95
Figura 34 -	Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do PNF com eletrodos de Al.....	97
Figura 35 -	Representações gráficas dos (a) Valores normais esperados em função do residual, (b) resíduos em função do número de ensaios para a remoção de PNF com eletrodos de Al.....	98
Figura 36 -	Superfícies de resposta para as eficiências de remoção do PNF com eletrodos de Al de acordo com as variáveis (a) C_{PNF} e j , (b) C_{PNF} e pH e (c) j e pH	98
Figura 37 -	Gráfico de Pareto para a remoção de PNF com eletrodos de Fe. ...	101
Figura 38 -	Valores preditos em função dos valores obtidos para a remoção do PNF com eletrodos de Fe.....	103
Figura 39 -	Representação gráfica dos(a) Valores normais esperados em função do residual, (b) resíduos em função do número de ensaios para a remoção de PNF com eletrodos de Fe.....	104
Figura 40 -	Superfícies de resposta para as eficiências de remoção de PNF com eletrodos de Al de acordo com as seguintes variáveis (a) C_{PNF} e pH , (b) C_{PNF} e j e (c) j e pH	104
Figura 41 -	Remoção do PNF para os eletrodos de Al e Fe na condição ótima.	106
Figura 42 -	Ajustes dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.....	107

Figura 43 - Varreduras dos espectros UV-Vis das amostras durante a EC com eletrodos de (a) Al e (b) Fe, e (c) formação de <i>p</i> -aminofenol. $C_{PNF} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	110
Figura 44 - Mecanismo de redução dos grupos nitro a grupos amino ligados a compostos aromáticos na presença de cátions Fe^{2+}	111
Figura 45 - Degradação do (a) PNF e (b) residual do PS, em diferentes condições reacionais. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	112
Figura 46 - Evolução do pH do efluente durante o processo. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	115
Figura 47 - Evolução da temperatura do efluente durante o processo. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	116
Figura 48 - Variação na (a) constante cinética de reação e (b) evolução do pH para o processo EC + PS em diferentes concentrações de PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	117
Figura 49 - Concentração do Fe residual nos processos (a) EC, (b) $Fe^0 + PS$, (c) EC + PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	118
Figura 50 - Efeito do ânion bicarbonato na (a) constante cinética de degradação do PNF e (b) concentração do PS ao longo dos processos. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	120
Figura 51 - Evolução do pH do efluente durante os processos na presença do bicarbonato. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	121
Figura 52 - Concentração do Fe residual no processo EC + PS na presença de bicarbonato. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	123
Figura 53 - Estimativa da solubilidade das espécies químicas presentes em solução no processo EC + PS na presença de bicarbonato. $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[NaHCO_3^-] = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $I = 0,072 \text{ M}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	123
Figura 54 - Degradação do (a) PNF e (b) PS, em diferentes condições reacionais. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	124
Figura 55 - Evolução do pH do efluente durante o processo na presença de bicarbonato. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	125
Figura 56 - Concentração do Fe residual nos processos (a) $Fe^0 + PS$, (b) EC + PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	126

- Figura 57 - (a) Varreduras dos espectros UV-Vis das amostras e (b) formação de *p*-aminofenol durante o processo EC + PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ 127
- Figura 58 - Determinação do nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) durante o processo EC + PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ 129
- Figura 59 - Consumo específico de energia elétrica para os processos de EC com eletrodos de Al e Fe. $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ 131
- Figura 60 - Consumo de energia elétrica específico para os processos de EC com eletrodos de Fe na presença de PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ 132
- Figura 61 - Mecanismo de degradação do PNF em um sistema $\text{Fe}_0/\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$. (1) *p*-nitrofenol, (2) *p*-nitrosofenol, (3) *p*-aminofenol, (4) hidroquinona, (5) *p*-benzoquinona, (6) ácido fumárico e (7) ácido maleico. 163
- Figura 62 - Número de publicações pesquisando o termo "*wastewater treatment*" associado aos termos "*peroxide*" e "*persulfate*" na base de dados *Web of Science*. 164
- Figura 63 - Espectros de varredura UV-Vis das misturas aleatórias de PNF e PAF utilizadas na validação de método espectrofotométrico. 165

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Propriedades físico-químicas do PNF.....	16
Quadro 2 -	Vantagens e desvantagens na aplicação da EC no tratamento de águas residuárias.....	24
Quadro 3 -	Propriedades físico-químicas do persulfato de sódio (PS) e peroximonosulfato de potássio (PMS).....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Ocorrência do p-nitrofenol (PNF) em águas naturais.....	20
Tabela 2 -	Aplicações da eletrocoagulação na remoção de contaminantes aromáticos e fenólicos.....	11
Tabela 3 -	Ensaio propostos de acordo com o planejamento fatorial e respectivas condições reacionais.....	68
Tabela 4 -	Condições reacionais dos ensaios realizados com PS.....	69
Tabela 5 -	Parâmetros inerentes as curvas analíticas do PNF e PAF.....	72
Tabela 6 -	Recuperação dos analitos em misturas aleatórias.....	73
Tabela 7 -	Parâmetros reacionais e concentrações de Al residual nos respectivos ensaios.....	88
Tabela 8 -	Fatores experimentais e variável resposta para processo de EC com eletrodos de Al.....	94
Tabela 9 -	Efeitos estimados para remoção do PNF com eletrodos de Al.....	94
Tabela 10 -	Análise de variância para a remoção do PNF com eletrodos de Al....	96
Tabela 11 -	Coefficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção do PNF com eletrodos de Al.....	96
Tabela 12 -	Fatores experimentais e variável resposta para processo de EC com eletrodos de Fe.....	100
Tabela 13 -	Efeitos estimados para a remoção do PNF com eletrodos de Fe....	100
Tabela 14 -	Análise de variância para a remoção do PNF com eletrodos de Fe.	102
Tabela 15 -	Coefficientes de regressão para remoção de PNF na EC com eletrodos de Fe.....	102
Tabela 16 -	Dados referentes a aplicação de processos de EC na remoção de diversos contaminantes.....	24
Tabela 17 -	Constantes cinéticas de primeira ordem para os processos realizados na presença de PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$	114
Tabela 18 -	Condições experimentais nos ensaios realizados com eletrodos de Al e <i>p-valor</i> para a análise de normalidade pelo método de Shapiro-Wilk.....	167
Tabela 19 -	Análise de variância para a liberação de Al residual nos ensaios realizados.....	168
Tabela 20 -	Análise <i>post-hoc</i> pelo método de Tukey.....	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALRs	<i>Air-lift reactors</i>
AOPs	<i>Advanced oxidation processes</i>
BDD	<i>Boron doped diamond</i>
BP-S	Bipolar em série
CAS	<i>Chemical abstract service</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQ	Coagulação química
CR	Meta-cresol
DNF	2,4-dinitrofenol
DQO	Demanda química de oxigênio
EAOP	<i>Electrochemical advanced oxidation processes</i>
EC	Eletrocoagulação
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FN	Fenol
HQ	Hidroquinona
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
M	Espécie metálica
MNP	Meta-nitrofenol
MP-P	Monopolar em paralelo
MP-S	Monopolar em série
NFs	Nitrofenóis
OD	Oxigênio dissolvido
ONP	Orto-nitrofenol
P	Poluente
PAF	Para-aminofenol
PMS	Peroximonossulfato de potássio
PNF	Para-nitrofenol
PS	Persulfato de sódio
RSM	<i>Response surface methodology</i>
SDS	Lauril sulfato de sódio
STD	Sólidos totais dissolvidos
STS	Sólidos totais suspensos
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère
Å	Angstron
C	Coulomb
C_0	Concentração inicial (mg L^{-1})
C_{PNF}	Concentração de <i>p</i> -nitrofenol (mg L^{-1})
E^0	Potencial padrão de oxidação (V)
F	Constante de Faraday (C mol^{-1})
i	Corrente elétrica (A)
j	Densidade de corrente (mA cm^{-2})
J	Joule
K_{ow}	coeficiente de partição octanol/água
M	Massa molar (mol g^{-1})
mol	Quantidade de matéria
Pa	Pascal
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Logaritmo negativo da constante de equilíbrio da ionização do ácido
S	Área submersa do ânodo (cm^2)
t	Tempo (s)
V	Voltagem
Z	Número de elétrons
ϵ	Absorptividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
κ	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (nm)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Nitrofenóis	20
3.2 Processos de tratamento	25
3.3 ELETROCOAGULAÇÃO	30
3.3.1 Mecanismos envolvidos na remoção de poluentes	37
3.3.2 Fatores que influenciam a eletrocoagulação	38
3.3.2.1 pH da solução eletrolítica	39
3.3.2.2 Densidade de corrente	39
3.3.2.3 Eletrólito suporte	40
3.3.2.4 Arranjo de eletrodos	40
3.4 Eletrocoagulação assistida por processos oxidativos	42
3.4.1 Agentes oxidantes.....	43
3.4.2 Métodos de ativação	45
3.4.3 Ativação eletroquímica	48
3.4.4 Fatores que influenciam a oxidação química	50
3.4.4.1 pH da solução eletrolítica	50
3.4.4.2 Carbonatos e bicarbonatos	51
3.4.4.3 Cloretos	52
3.4.4.4 Oxigênio dissolvido.....	54
3.5 Aspectos econômicos	55
3.6 Reatores <i>air-lift</i>	57
4. METODOLOGIA	60
4.1 Aparato experimental	60
4.2 Padrões e reagentes	61
4.3 Métodos Analíticos	61
4.3.1 pH e Temperatura	61
4.3.2 Determinação de PNF e PAF	62
4.3.3 Determinação de Al residual	64

4.3.4 Determinação e especiação de Fe residual	65
4.3.5 Determinação de Persulfato residual	65
4.4 Planejamento experimental	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Validação espectrofotométrica	70
5.2 Planejamento experimental para eletrocoagulação (EC) com eletrodos de Al e Fe	74
5.2.1 Influência dos parâmetros no processo de EC.....	77
5.2.1.1 pH e temperatura do meio reacional	77
5.2.1.2 Densidade de corrente (j).....	84
5.2.1.3 Concentração do PNF (C_{PNF})	86
5.2.2. Determinação de metais residuais	88
5.2.2.1 Al residual.....	88
5.2.2.2 Fe residual.....	90
5.3 Determinação dos modelos estatísticos	94
5.3.1 EC com eletrodos de Al.....	94
5.3.2 EC com eletrodos de Fe.....	100
5.3.3. Ensaios na condição ótima e validação dos modelos	106
5.5 Ensaios de eletrocoagulação assistida por PS	112
5.5.1 Degradação do PNF.....	112
5.5.2 Efeito do íon bicarbonato (HCO_3^-)	119
5.5.3 Condição ótima	124
5.6 Aspectos econômicos	131
6 CONCLUSÕES	134
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
REFERÊNCIAS.....	136
ANEXO A	163
APÊNDICE A	164
APÊNDICE B	165
APÊNDICE C	167

1 INTRODUÇÃO

A presença de compostos orgânicos aromáticos em efluentes tem aumentado gradativamente com o crescimento industrial. Não somente a presença destes contaminantes recalcitrantes, mas micropoluentes, microplásticos e outros poluentes tóxicos estão presentes em águas superficiais, efluentes e rejeitos líquidos. Esta contaminação indesejada leva a constante necessidade de desenvolvimento de novos processos e tecnologias para a remoção e degradação de compostos tóxicos e recalcitrantes. Nesse contexto, o tratamento de águas residuárias se faz necessário para redução do impacto da poluição nos corpos hídricos (BRILLAS, 2013; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Dentre os vários compostos utilizados nos processos industriais, os nitrofenóis (NFs) se destacam por sua ampla utilização na síntese de corantes, explosivos, pesticidas e fármacos. Devido à sua origem antropogênica, estes compostos são encontrados em diversos compartimentos ambientais, como águas superficiais, água da chuva, geleiras, neve, nevoeiros e esgotos (JI *et al.*, 2019). Por serem potencialmente tóxicos e mutagênicos, os NFs são considerados poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) (LI *et al.*, 2017).

O tratamento de efluentes industriais por processos físico-químicos como flotação, precipitação, coagulação, adsorção, evaporação, filtração com membranas e troca iônica, associados ou não com processos biológicos, é uma prática comum devido à natureza complexa dos poluentes (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Dentre os processos atualmente desenvolvidos, a eletrocoagulação (EC) vem sendo aplicada na remoção de vários poluentes, desde metais pesados (DOGGAZ *et al.*, 2019) a poluentes orgânicos persistentes (DANIAL *et al.*, 2019). Este processo distingue-se de vários outros por combinar diferentes mecanismos como a dissolução do metal (geração de coagulante *in situ*) e redução da água, eletrooxidação ou eletroredução dos poluentes, precipitação de hidróxidos, reações redox, equilíbrio ácido/base com alteração de pH da solução, adsorção física, coagulação e flotação (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2017).

As vantagens da eletrocoagulação, quando comparada a coagulação convencional são a redução na utilização de reagentes químicos e formação de

espécies oxidantes reativas, que auxiliam na remoção e degradação de poluentes (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOLLAH *et al.*, 2004).

A combinação da EC com outros processos de tratamento é promissora na remoção de diversos poluentes (AL-QODAH *et al.*, 2018). A adição de agentes oxidantes, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio ou o persulfato de sódio apresenta vantagens como a ativação dos agentes oxidantes através de cátions metálicos eletrogerados ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+}), além da remoção dos poluentes pela própria coagulação/flotação (SILVEIRA *et al.*, 2017; XU, 2001; ZHENG *et al.*, 2019).

Neste contexto, no presente trabalho foi avaliada a aplicação da EC com eletrodos de alumínio e de ferro na remoção do *p*-nitrofenol (PNF) em solução aquosa. Além disso, será estudada a aplicação de agentes oxidantes na EC com eletrodos de ferro, avaliando o potencial sinérgico dos processos na remoção do PNF.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a aplicação do processo de eletrocoagulação (EC) utilizando eletrodos de alumínio (Al) e ferro (Fe) na remoção do p-nitrofenol (PNF) em solução aquosa.

2.2 Específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros pH, densidade de corrente (j) e concentração de PNF (C_{PNF}) no processo de EC com eletrodos de Al e Fe;
- Otimizar o processo por meio da obtenção das condições ótimas por meio da metodologia de superfície de resposta;
- Avaliar o efeito da adição de persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) no processo de EC com eletrodos de Fe;
- Determinar a concentração de Al e Fe residuais na fração aquosa em cada processo;
- Realizar estudos cinéticos dos processos, verificando o ajuste dos modelos de cinética de primeira ordem e segunda ordem aos dados experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos seguintes tópicos serão fundamentados os conceitos relacionados ao desenvolvimento do projeto, como a importância e efeitos do *p*-nitrofenol na natureza, a descrição dos processos de EC e processos oxidativos, fatores econômicos e a descrição de reatores *air-lift*.

3.1 Nitrofenóis

Os nitrofenóis (NFs) são compostos orgânicos aromáticos sintéticos cuja presença em compartimentos ambientais provém de diversas fontes antropogênicas, majoritariamente de atividades industriais, como a produção de tintas, adesivos, pesticidas, fármacos, corantes e preservantes para madeira (YE; SINGH; WARD, 2004).

A introdução destes compostos na natureza também pode ocorrer através da emissão atmosférica de carros movidos a combustíveis fósseis como diesel, e a reações fotoquímicas entre compostos fenólicos e radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e nitro ($\cdot\text{NO}_2$) presentes na atmosfera (SCHUMMER *et al.*, 2009), assim como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Ocorrência do *p*-nitrofenol (PNF) em águas naturais.

Amostra	Localidade	Concentração (ng L ⁻¹)	Referência
Águas superficiais	Lago Carezza, Antártida	70 (7)	Vanni <i>et al.</i> (2001)
Águas superficiais	Edmonson, Antártida	34 (11)	Vanni <i>et al.</i> (2001)
Neve	Glaciar Rennick, Antártida	13 (6)	Vanni <i>et al.</i> (2001)
Água de chuva	Melpitz, Alemanha	4000	Hofmann, Hartmann e Herrmann (2008)
Nuvens	Holme Moss, Inglaterra	70	Hofmann, Hartmann e Herrmann (2008)
Águas de escoamento agrícola	Punjab, Índia	873 (57)	Saini, Copello e Rao (2017)
Efluente industrial	Punjab, Índia	848 (140)	Saini, Copello e Rao (2017)
Água de irrigação	Sudeste da Espanha	17000 (1000)	Pastor-Belda <i>et al.</i> (2018)

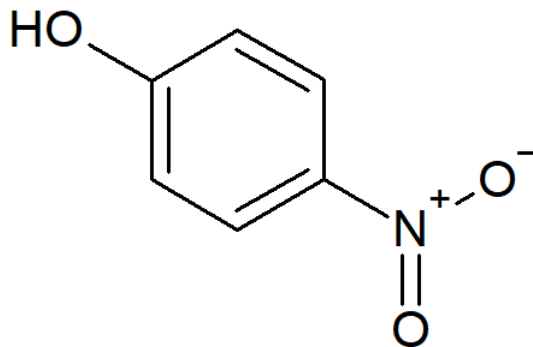
Legenda: os valores entre parênteses representam o desvio padrão da análise.

Fonte: Autoria Própria (2020).

Os NFs são moléculas caracterizadas por apresentarem grupos nitro (-NO₂) e hidroxila (-OH) ligados a um anel aromático, incluindo mono, poli, metil (-CH₃) e amino (-NH₂) nitrofenóis (ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014).

Os mono-nitrofenóis são isômeros que possuem um grupo nitro ligado a posições *orto*, *meta* ou *para* do anel benzênico. Dentre eles o *para*-nitrofenol (PNF) é o mais comum e de amplo uso nas indústrias de corantes, farmacêutica, de explosivos e agroquímica. O *p*-nitrofenol (PNF), apresentado na Figura 1, é considerado um dos compostos mais tóxicos e recalcitrantes na classe dos nitrofenóis, causando distúrbios no carreamento de oxigênio pela hemoglobina, danos aos rins e fígado, irritações cutâneas e oculares, além de câncer em concentrações abaixo de 20 µg L⁻¹ (SAINI; COPELLO; RAO, 2017; FATIMA *et al.*, 2019). Além de danos causados a humanos, o PNF também pode causar danos a plantas e animais, mesmo em baixas concentrações (THIRUMALRAJ *et al.*, 2017).

Figura 1 - Estrutura molecular do *p*-nitrofenol.



Fonte: Autoria própria (2020).

Por possuir alta toxicidade, carcinogenicidade e potencial de bioacumulação, o PNF é considerado um poluente prioritário pela agência americana de proteção ambiental (US EPA - *United States Environmental Protection Agency*), sendo regulamentada sua concentração máxima em 10 ng L⁻¹ em águas naturais (LI *et al.*, 2017). No Brasil não há legislação específica para o PNF, porém na Resolução n° 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é regulamentada a concentração de fenóis totais, considerando substâncias que reagem com 4-aminoantipirina. Para o lançamento de efluentes, a concentração máxima de fenóis totais é estipulada em 0,5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Algumas propriedades físico-químicas do PNF são apresentadas no Quadro 1. O PNF apresenta pKa de 7,15 conferindo acidez moderada para soluções aquosas, sendo mais ácido que o fenol (pKa = 9,99) (HAYNES, 2015). O aumento na acidez é devido ao grupo nitro na posição *para* que atua como forte grupo retirador de elétrons.

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas do PNF.

Fórmula molecular	C ₆ H ₅ NO ₃
Massa molar (g mol ⁻¹)	139,11
Número CAS	100-02-7
pKa (a 25°C)	7,15
Solubilidade em água (mg L ⁻¹) (a 25°C)	15600
log K _{ow}	1,91
Pressão de vapor (kPa) (20 °C)	32 × 10 ⁻⁶

Fonte: Adaptado de Wang e Chen (2002), Yalkowsky, He e Jain (2010), Hansch, Leo e Hoekman (1995) e ICSC (2020).

O efeito retirador de elétrons do grupo nitro é o principal fator que prejudica a degradação do PNF por clivagem oxidativa dos anéis aromáticos por processos aeróbios, elevando a recalcitrância da molécula (NGAH; FATINATHAN, 2006; SHEN *et al.*, 2012; SPONZA, KUŞKU, 2005).

Com pKa próximo de 7,15 o PNF está predominantemente presente nas formas neutra (molecular) e iônica (ânion nitrofenolato) em solução aquosa com pH de 5,0 e 8,0 respectivamente (WU *et al.*, 2016). No solo, sugere-se que a forma iônica confere maior mobilidade ao PNF. E com relação a sua pressão de vapor, ele não é suscetível à volatilização de superfície de solos secos e úmidos devido à constante da Lei de Henry ($3,4 \times 10^4$ mol kg⁻¹ atm⁻¹ a 20°C) (PUBCHEM 2019; USEPA 1982).

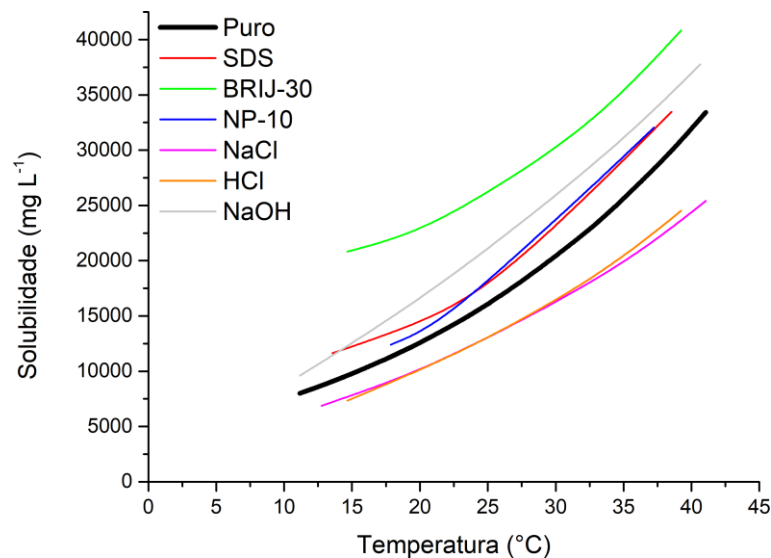
O valor do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) abaixo de 4,5 indica pouca afinidade com biosólidos e baixo potencial de bioacumulação (OMS, 2000; SCHWARZENBACH *et al.*, 1988), mas na cadeia alimentar podem bioacumular (DONLON *et al.*, 2000). O fator de bioacumulação do PNF (1,43) é maior que o de seu isômero *o*-nitrofenol (1,23) e do fenol (0,97) (WANG *et al.*, 2012). A alta estabilidade do PNF aliada à sua mobilidade em fase aquosa acarreta na dispersão do poluente na atmosfera, por meio de eventos de precipitação na forma de chuvas, nevoeiros e neve (HOFMANN, HARTMANN E HERRMANN, 2008)

O PNF apresenta uma solubilidade menor quando comparado ao fenol (82800 mg L⁻¹, a 25°C) (HMDB, 2019). Analisando os mononitrofenóis, o PNF possui

a maior solubilidade quando comparado ao *orto*-nitrofenol (2100 mg L^{-1}) e *meta*-nitrofenol (13550 mg L^{-1}) (JAOUÏ; ACHARD; ROGALSKI, 2002; SIDGWICK; ALDOUS, 1921).

A solubilidade do PNF em meio aquoso é influenciada por diversos fatores, como presença de eletrólitos e surfactantes. Jaoui, Achard e Rogalski (2002) verificaram a influência de eletrólitos comuns em esgotos industriais como NaCl, HCl e NaOH. Os pesquisadores verificaram uma diminuição na solubilidade do PNF na presença de NaCl e HCl, quando comparado a uma solução do PNF puro em diversas temperaturas, conforme apresentado na Figura 2. É possível observar que a presença de NaOH contribui para o aumento da solubilidade do PNF em meio aquoso.

Figura 2 - Solubilidade do PNF na presença de diferentes eletrólitos NaCl ($399,99 \text{ mg L}^{-1}$), HCl ($59,13 \text{ mg L}^{-1}$), NaOH ($0,438 \text{ mg L}^{-1}$) e surfactantes lauril sulfato de sódio (SDS) ($1117,7 \text{ mg L}^{-1}$), BRIJ-30 (poli(oxietileno-4-lauril éter)) ($20,75 \text{ mg L}^{-1}$) e NP-10 ($4808,1 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Adaptado de Jaoui, Achard e Rogalski (2002).

A presença de surfactantes mesmo em baixas concentrações, também levam a uma maior solubilidade do PNF (HUANG *et al.*, 2015). De acordo com os dados apresentados na Figura 2 a presença de surfactantes utilizados na indústria, como lauril sulfato de sódio, poli(oxietileno-4-lauril éter) BRIJ-30 e poli(glicol éter) (NP-10) contribuem para o aumento da solubilidade do PNF, mesmo em concentrações menores que a concentração micelar crítica.

Na presença de metais ou agentes redutores como NaBH_4 , o PNF pode ser reduzido a *p*-aminofenol (PAF) (BARAN; NASROLLAHZADEH, 2019; POZUN *et al.*,

2013). Como sugerido por Lai *et al.*, (2014) a redução do grupo nitro (-NO₂) para grupo amino (-NH₂) pode ser devido à geração de hidrogênio atômico e por Fe²⁺ resultante da corrosão do Fe⁰. No primeiro caso, como proposto por Li e Farrell (2000) e Rajic, Fallahpour, Alshwabkeh (2015), tem-se a redução indireta dos compostos orgânicos via reação com hidrogênio atômico, o qual está adsorvido no cátodo, podendo reduzir os compostos orgânicos mediante formação de complexos híbridos quimiossorvidos. Este mecanismo de redução é mais lento quando se utiliza eletrodos com alto sobrepotencial de hidrogênio como o ferro, mas em alguns casos é possível aumentar a taxa de formação de hidrogênio aumentando a área superficial do eletrodo.

Na oxidação direta dos compostos via eletroquímica as reações são heterogêneas, dependem da adsorção do poluente no eletrodo e ocorrem na região de interface entre o eletrodo e a solução. Sendo então as reações de oxidação ou de redução do poluente, dependentes tanto da taxa de transferência de massa quanto de transferência de carga. Lembrando que entre a superfície do eletrodo e o bulk da solução existe gradiente de concentração de poluente e de potencial e as espécies químicas devem se difundir da fase líquida para a superfície do eletrodo para serem reduzidas ou oxidadas pelo elétron transferido pelo eletrodo (HOLT, 2002; RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

Esta redução do grupamento nitro ao grupo amino é de grande importância ambiental e industrial, já que o PAF além de possuir menor toxicidade e recalcitrância que o PNF, é utilizado como reagente na síntese de fármacos antipiréticos como o acetaminofeno (WALDMAN, 2009).

3.2 Processos de tratamento

Vários processos de tratamento podem ser utilizados para remoção ou degradação do PNF em solução aquosa. Devido à recalcitrância do composto, métodos biológicos são pouco aplicados, sendo necessária a utilização de cepas específicas de microrganismos para degradação do PNF (KIMURA; KITAGAWA; KAMAGATA, 2013).

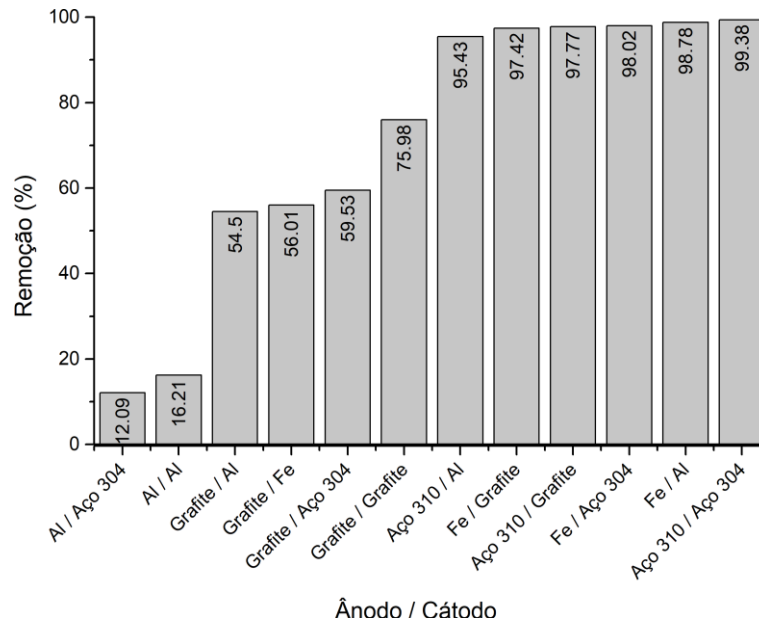
Dentre os métodos físicos e físico-químicos para remoção do PNF podem ser citados os processos de adsorção (BERNAL *et al.*, 2018; GUZMAN *et al.*, 2019; NWOSU; ADEKOLA; SALAMI, 2017), Fenton (CHEN *et al.*, 2017; KHALOO; ZOLFAGHARI; GHOLAMNIA, 2014; PANDEY; KUMAR; GHOSH, 2017), fotocatalise (ABAZARI; MAHJOUR; SALEHI, 2019; GÓMEZ-SOLÍS *et al.*, 2019; MUERSHA; SOYLU, 2018), ozonização catalítica (NAWAZ *et al.*, 2015; NAWAZ *et al.*, 2017; RAFIEE *et al.*, 2015), redução catalítica (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2019; DAS *et al.*, 2019; RAVI *et al.*, 2019), utilização de ultrassom e Fenton (PRADHAN; GOGATE, 2010) e ultrassom na presença de ferro zero valente (LAI *et al.*, 2013).

A eletrocoagulação tem apresentado grande aplicação na remoção de contaminantes orgânicos e metais tóxicos em efluentes industriais e sanitários (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-Aghdam (2008) avaliaram o processo de eletrocoagulação do PNF em um reator contendo 250 mL de solução de PNF 20 mg L⁻¹, utilizando várias combinações de eletrodos de aço, alumínio, ferro e grafite. Os autores avaliaram as seguintes condições reacionais: densidade de corrente de 10 mA cm⁻², pH 9 e utilizando como eletrólito suporte NaCl 300 mg L⁻¹. Os autores obtiveram diferentes eficiências de remoção para o tempo de reação de 600 s, conforme apresentado na Figura 3.

Os autores observaram as maiores eficiências de remoção aplicando ânodos de aço 310 e cátodos de aço 304. A aplicação do processo também foi verificada utilizando efluente industrial, obtido na planta petroquímica de Tabriz, no Irã. Utilizando um ânodo de aço 301 e um cátodo de aço 304, os autores notaram remoção de 52% de PNF para concentração inicial de 20 mg L⁻¹, densidade de corrente de 10 mA cm⁻², distância entre eletrodos de 15 mm e agitação a 400 rpm no tempo de reação de 10 minutos.

Figura 3 - Efeitos dos materiais dos eletrodos na eficiência de remoção do PNF, $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{NaCl} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 600 \text{ s}$, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 9$, $\kappa = 0,706 \text{ mS cm}^{-1}$.



Fonte: Adaptado de Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008).

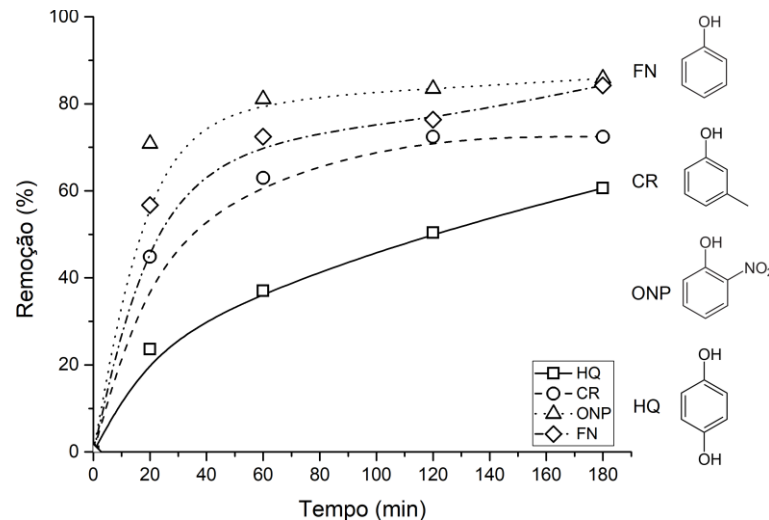
Poucos estudos têm sido reportados utilizando a EC na remoção de PNF na literatura científica, com destaque para o trabalho anteriormente discutido desenvolvido por Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008). Diversos autores estudaram a remoção de compostos similares, como nitrofenóis e fenóis, conforme descrito a seguir.

El-Ashtoukhy *et al.* (2013) verificaram a remoção de compostos fenólicos totais utilizando a EC no tratamento de solução de hidroquinona (HQ), *m*-cresol (CR), *o*-nitrofenol (ONF) e fenol (FN). A EC foi avaliada em um reator retangular com volume útil de 1,5 L, utilizando um ânodo de leito fixo. O ânodo consistia em uma camada de anéis de alumínio conectados a uma fiação de alumínio, e o cátodo consistia de uma chapa de alumínio.

Os autores observaram condições ótimas com densidade de corrente em $8,59 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 7, concentração de NaCl de 1000 mg L^{-1} e temperatura de 25°C , apresentando eficiências de remoção de até 85% em 180 minutos de tratamento. Os autores também analisaram os efeitos dos grupos funcionais presentes nos compostos fenólicos, como apresentado na Figura 4. Para essa análise os compostos foram tratados separadamente, utilizando as condições ótimas observadas nos estudos com as misturas dos compostos.

Os autores obtiveram maior remoção do *o*-nitrofenol (85%) e menor remoção da hidroquinona (60%), e atribuíram a eficiência na remoção à acidez de cada composto. Segundo estes autores, a acidez de um composto fenólico depende da natureza dos grupos funcionais ligados ao anel benzênico.

Figura 4 - Eficiência de remoção de (HQ) hidroquinona, (CR) *m*-cresol, (ONP) *o*-nitrofenol e (FN) fenol ($C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $\text{NaCl} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $j = 8,59 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25^\circ\text{C}$).



Fonte: Adaptado de El-Ashtoukhy et al. (2013).

Grupos retiradores de elétrons, como o nitro ($-\text{NO}_2$) ligados em posições *orto* ou *para*, promovem o aumento da acidez do fenol pela dispersão da carga negativa do composto. Grupos doadores de elétrons, como a hidroxila ($-\text{OH}$) quando presentes em posições *orto* e *para* diminuem a acidez do composto, concentrando as cargas negativas (BRUICE, 2007; EL-ASHTOUKHY et al., 2013).

Além de processos de tratamento como a EC, processos como oxidação química *in situ* também apresentam grande potencial de degradação do PNF. Li et al. (2017) verificaram a influência da dosagem de Fe^0 (0 a 4 g L^{-1}), dosagem de H_2O_2 (0 a $1,02 \text{ g L}^{-1}$), dosagem de persulfato de sódio (0 a $5,95 \text{ g L}^{-1}$) e pH inicial (3,0 a 13,0) na degradação do PNF (500 mg L^{-1}) em meio aquoso.

Os autores observaram a condição ótima utilizando $1,3 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^0 , concentração de H_2O_2 de $0,843 \text{ g L}^{-1}$, concentração de persulfato de sódio de $1,59 \text{ g L}^{-1}$ e pH inicial em 5,1, com eficiências de remoção de 99% do PNF em 1200 segundos de reação.

A combinação de processos eletroquímicos e oxidação química *in situ* também pode ser aplicada na degradação de nitrofenóis, como reportado por Li et al. (2018)

na degradação do 2,4-dinitrofenol (DNF de 200 mg L^{-1}), utilizando eletrólise assistida por persulfato de sódio. Para o desenvolvimento do trabalho, os autores utilizaram um reator com volume útil de $0,2 \text{ L}$, equipado com um ânodo circular de ferro com 80 mm de diâmetro e 120 mm de altura, com um cátodo de grafite de 10 mm de diâmetro e 120 mm de altura.

Os autores verificaram os efeitos da densidade de corrente (0 a 10 mA cm^{-2}), dosagem de persulfato de sódio (0 a $1,90 \text{ g L}^{-1}$), pH inicial ($3,0$ a $11,0$), temperatura de reação (25 a 60°C) e tempo de reação (0 a 30 min). Os autores obtiveram eficiências de remoção do DFN de até $63,4\%$ em termos de DQO nas condições ótimas com densidade de corrente de $4,0 \text{ mA cm}^{-2}$, dosagem de persulfato de sódio de $1,19 \text{ g L}^{-1}$, pH 7 , temperatura de 30°C e tempo de reação de 900 s .

Outras aplicações da eletrocoagulação e processos eletroquímicos na remoção de contaminantes aromáticos e fenólicos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Aplicações da eletrocoagulação na remoção de contaminantes aromáticos e fenólicos.

Composto	C ₀ (mg L ⁻¹)	Ânodo/ Cátodo	Eletrólito suporte	pHi	j (mA cm ⁻²)	Tempo (s)	Remoção (%)	Referência
Anilina	100	Fe/ODC	Na ₂ SO ₄ (710 mg L ⁻¹), H ₂ O ₂ (1190 mg L ⁻¹)	3	10	1800	74	Brillas e Casado (1997)
					30	1800	85	
					45	1800	98	
					45	600	80	
Anilina	1000	Fe/ODC	Na ₂ SO ₄ (710 mg L ⁻¹), H ₂ O ₂ (1190 mg L ⁻¹)	3	200	3600	95	Brillas e Casado (2002)
Benzoquinona	50	Al/Aço	NaNO ₃	7.5	2	1200	90	Can e Bayramoglu (2010)
4-Clorofenol	178	Fe/ODC	Na ₂ SO ₄ (710 mg L ⁻¹), H ₂ O ₂ (1190 mg L ⁻¹)	3,5	10	7200	80	Brillas, Sauleda e Casado (1998)
Fenol	2,5	Fe/Grafite	H ₂ O ₂ (gerado eletroquimicamente)	2	1	1800	92	Vasudevan (2014)
Mistura de ácidos fenólicos (3,4,5-trimetoxibenzóico, 4- hidroxibenzóico, Gálico, Protocatecóico, Trans- cinâmico e Veratrico)	100 (cada ácido)	Al/Al	NaCl (1500 mg L ⁻¹)	3	11,9	4800	24,4*	Fajardo, Martins e Quinta-Ferreira (2014)
		Cu/Cu					12*	
		Fe/Fe					40,8*	
		Pb/Pb					23,7*	
		Zn/Zn					48,8*	

**Nota: *Remoção em termos de COT (Carbono orgânico total), ODC (Cátodo de oxigênio difuso, do inglês *Oxygen diffusion cathode*).
Fonte: Autoria Própria (2020).**

3.3 ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrocoagulação é uma técnica físico-química de tratamento de águas e efluentes que é constantemente comparada ao processo de coagulação química em termos de eficiência e vantagens. A principal diferença é que na coagulação química o coagulante (sulfato de alumínio) que está na forma de sal libera um ânion para a solução, além de acidificar o meio.

Já na eletrocoagulação o alumínio (coagulante) liberado para a solução não está associado a nenhum ânion e o pH normalmente estabiliza em faixa alcalina. Além disso, o alumínio liberado pelo ânodo pode hidrolisar e formar complexos de hidróxidos e dependendo do pH da solução, pode interagir diretamente com o poluente, dependendo das propriedades do poluente, ou ainda pode precipitar (HOLT, 2002; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Algumas vantagens e desvantagens do processo de EC são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens na aplicação da EC no tratamento de águas residuárias.

Vantagens	Desvantagens
Rapidez na remoção de contaminantes orgânicos	Passivação do eletrodo ao longo do tempo
Combinação dos processos de coagulação, oxidação e precipitação.	Necessidade de condutividade da solução, limitando o uso em soluções com baixa concentração de sólidos dissolvidos.
Redução da utilização de reagentes químicos, diminuindo a poluição secundária.	Reposição periódica dos ânodos de sacrifício.
A pureza das espécies coagulantes formadas aumenta a remoção de poluentes, levando a uma menor produção de lodo.	Deposição de Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 na superfície dos cátodos, dificultando a liberação de H_2 , no tratamento de efluentes em larga escala.
Custos operacionais reduzidos.	Falta de sistemática no projeto de reatores.
Geralmente não há necessidade de controle do pH.	Formação de subprodutos de oxidação, os quais podem ser tóxicos, como organoclorados.
As bolhas de gás produzidas podem levar a flotação dos flocos formados, facilitando a separação.	O custo da eletricidade pode ser elevado em alguns locais.
O lodo formado é de fácil desidratação, facilitando a destinação final do resíduo.	

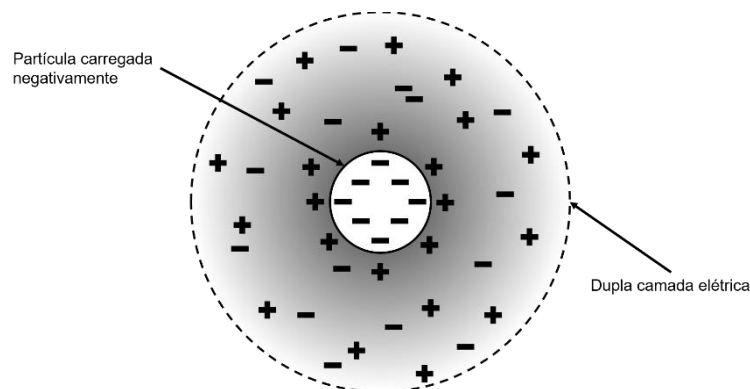
Fonte: Adaptado de Brillas e Martínez-Huitle (2015), Garcia-Segura *et al.* (2017), Hakizimana *et al.*, (2017), Khandegar e Saroha (2013) e Mollah *et al.* (2004).

As espécies coagulantes também têm a capacidade de remover/separar contaminantes orgânicos e metálicos da fase aquosa por meio de precipitação ou adsorção nestas espécies (BERNARDO; DANTAS, 2005; JIANG, 2015).

Com relação à remoção dos poluentes, a tendência das partículas é coagular ou permanecer em solução, e o que governa o comportamento são as forças intermoleculares. Tais forças são previstas pela soma de forças atrativas de Van der Waals e forças repulsivas da dupla camada elétrica na interface partícula-solução (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

A dupla camada elétrica consiste em uma região interna, onde íons de cargas opostas estão fortemente ligados às partículas coloidais, e uma camada mais externa onde os íons se movem livremente devido a difusão, assim como demonstrado na Figura 5 (MOUSSA *et al.*, 2017).

Figura 5 - Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptado de Besra e Liu (2007).

A compressão da dupla camada elétrica presente nas partículas coloidais é causada pela interação entre as espécies iônicas solúveis e os agentes coagulantes. Isso afeta a diferença de potencial entre a superfície da partícula e a solução, resultando na redução das forças repulsivas entre as partículas (HARIF; ADIN, 2011).

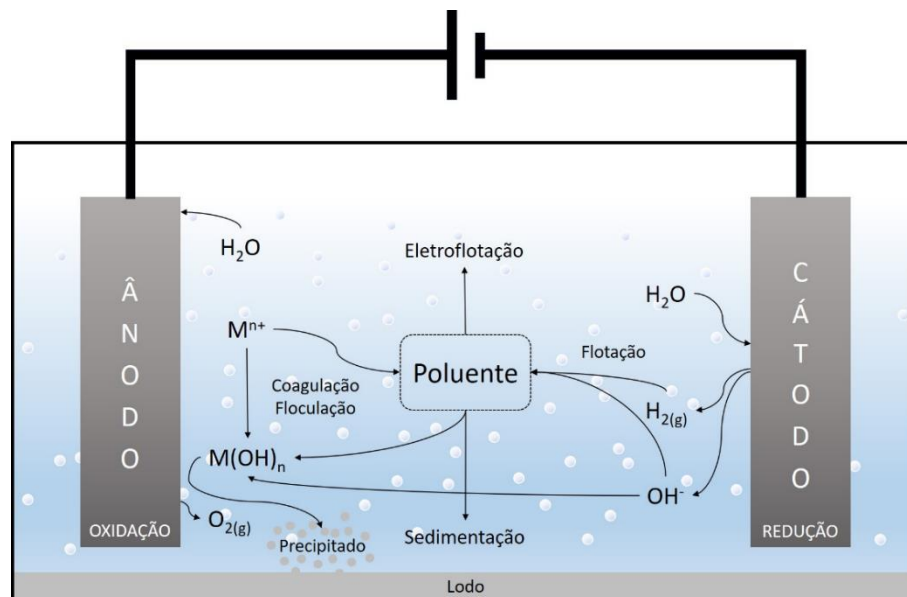
A neutralização das cargas presentes nos poluentes dissolvidos é realizada pela adsorção das espécies coagulantes ou pela precipitação de hidróxidos na superfície de partículas presentes na solução. A precipitação dos coloides na superfície das partículas coloidais também pode ser denominada coagulação por varredura. Este mecanismo prevalece em pH próximo a neutralidade (CANIZARES *et al.*, 2008; RICHTER, 2009).

A combinação entre os mecanismos de redução da repulsão entre as moléculas e a neutralização das cargas, permite a agregação das partículas, acarretando na formação de partículas maiores e conseqüentemente ocorre o processo de coagulação (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Já na eletrocoagulação (EC), vários processos eletroquímicos (dissolução metálica, redução da água e eletrooxidação ou eletroredução de contaminantes), químicos (mudanças de pH, precipitação de hidróxidos e reações redox) e físicos (adsorção física, coagulação e flotação) ocorrem de forma simultânea (HAKIZIMANA *et al.*, 2017), como apresentado na Figura 6.

A formação de espécies metálicas devido à oxidação anódica, e a produção de íons hidroxila devido à redução catódica da água acarretam na formação de espécies coagulantes. Os flocos formados pelas espécies coagulantes (hidróxidos metálicos) podem sedimentar pela ação da gravidade ou flotar pela ação do gás hidrogênio produzido no cátodo e do gás oxigênio produzido no ânodo (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; GHERNAOUT *et al.*, 2014).

Figura 6 - Processos envolvidos na eletrocoagulação.



Fonte: Adaptado de Brillas e Martínez-Huitle (2015) e Hakizimana *et al.*, (2017) e Mollah *et al.* (2004).

Aplicando corrente elétrica entre os eletrodos na célula eletrolítica ocorre a oxidação do metal no cátodo, conforme apresentado na Reação 1.



Em que: M é a espécie metálica,

Z é o número de elétrons transferidos na dissolução anódica.

Na aplicação de altos potenciais, podem ocorrer reações secundárias como a oxidação direta de compostos orgânicos, além da oxidação da água produzindo gás oxigênio. Os íons cloreto podem ser oxidados a Cl_2 , conforme a Reação 2 (MOUEDHEN *et al.*, 2008; KOBAYASHI *et al.*, 2003; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).



A presença de cloro gasoso no meio aquoso pode contribuir para oxidação de compostos orgânicos dissolvidos ou levar à formação de outras espécies oxidantes como o ácido hipocloroso, de acordo com a Reação 3.



No cátodo, a água é reduzida. De tal forma ocorre a formação de gás hidrogênio e íons hidroxila, como representado na Reação 4.

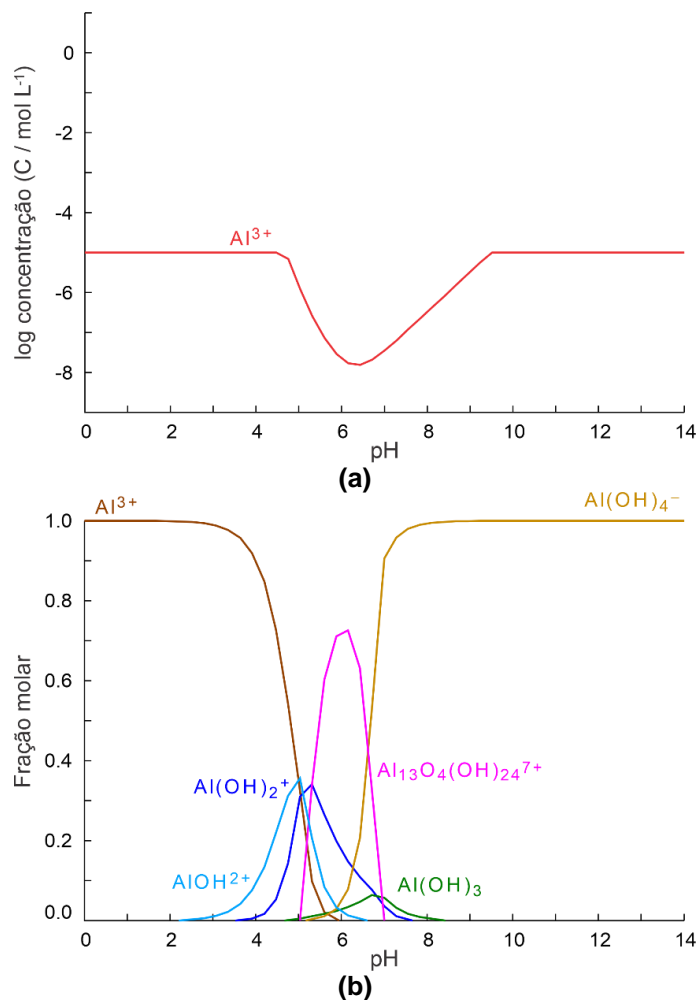


Nos processos de EC utilizando eletrodos de alumínio, a oxidação do metal no ânodo é descrita na Reação 5 e o íon Al^{3+} liberado reage com o OH^{-} gerado pela redução da água no cátodo (Reação 4), formando espécies monoméricas, de acordo com as Reações 6, 7, 8 e 9 (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).



Na Figura 7 é apresentada a especiação dos monômeros de alumínio presentes durante o processo, sendo que a formação destes depende do pH da solução. A solubilidade do alumínio e dos monômeros formados foi calculada a partir da base de dados fornecida pelos softwares *Hydra* e *Medusa*, fornecidos gratuitamente pelo departamento de química do *KTH Royal Institute of Technology*, em Estocolmo, Suécia.

Figura 7 - Solubilidade do cátion Al^{3+} (a), e concentração dos hidróxidos de alumínio formados em equilíbrio de acordo com o pH (b), em $[\text{Al}^{3+}] = 10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $I = 0,072 \text{ M}$.

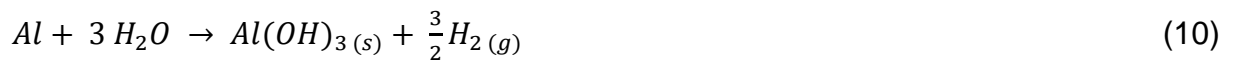


Fonte: Adaptado de Eriksson (1979) e Ingri *et al.* (1967).

Espécies como Al(OH)_2^{2+} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_3 são predominantes em meio ácido, e a espécie Al(OH)_4^- prevalece em meio básico. As espécies catiônicas podem formar polímeros como $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, dentre outras. A menor solubilidade do alumínio pode ser observada em pH próximo a 6, conforme apresentado na Figura 7 (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Em meio alcalino, pode ocorrer a reação dos íons OH^- com o Al^{3+} liberado no cátodo, levando à formação de espécies solúveis de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Isso leva a uma maior concentração de Al^{3+} solúvel, quando comparado ao comportamento do metal em meio ácido. O excesso de íons de alumínio também pode ocorrer pela corrosão anódica pelo excesso de íons cloreto presentes na solução (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Contudo, o $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ é a espécie responsável pela formação de flocos e agregados, formados por complexos mecanismos de precipitação a partir dos cátions monoméricos e poliméricos. A principal reação que ocorre na solução é descrita na Reação 10 (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).



As reações eletroquímicas envolvendo a eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro apresentam maior complexidade, quando comparadas às do alumínio. A oxidação anódica pode levar a formação de íons ferrosos ou férricos, como apresentado nas Reações 11 e 12, respectivamente (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

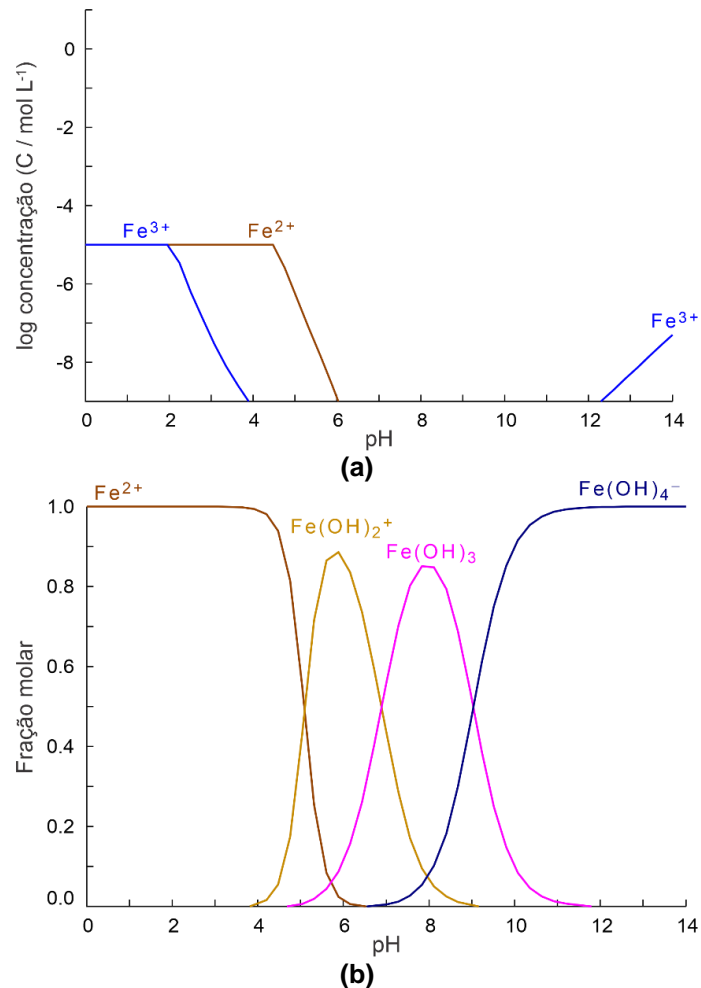


Os íons ferrosos (Fe^{2+}) apresentam elevada solubilidade em pH ácido e neutro e decréscimo em pH básico, e os íons férricos (Fe^{3+}) são solúveis em pH ácido até 4, e em pH acima de 12, conforme apresentado na Figura 8.

Os íons ferrosos e férricos hidrolisam e formam espécies monoméricas e poliméricas. A formação destas espécies depende da concentração de íons de ferro e do pH da solução, podendo ser formados: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Alguns autores discutem o mecanismo de oxidação anódica do Fe, e indicam a formação majoritária do Fe^{2+} , considerando irrelevante a formação de Fe^{3+} (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; MALAKOOTIAN; MANSOORIAN; MOOSAZADEH, 2010; SASSON; CALMANO; ADIN, 2009).

Figura 8 - Solubilidade dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} (a), e concentração dos hidróxidos de ferro formados em equilíbrio de acordo com o pH (b), em $[Fe^{2+}] = 10,00 \mu mol L^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 10,00 \mu mol L^{-1}$ T = 25 °C e I = 0,072 M.



Fonte: Adaptado de Eriksson (1979) e Ingri *et al.*, (1967).

A oxidação dos íons ferrosos a férricos depende fortemente do pH e da concentração de oxigênio dissolvido. Em meio ácido, os cátions Fe^{2+} oxidam lentamente quando em contato com o oxigênio dissolvido, assim como apresentado na Reação 13. Em meio neutro ou alcalino, o Fe^{2+} é imediatamente transformado em hidróxido ferroso, o qual é oxidado a hidróxido férrico, conforme apresentado nas Reações 14 e 15, respectivamente.

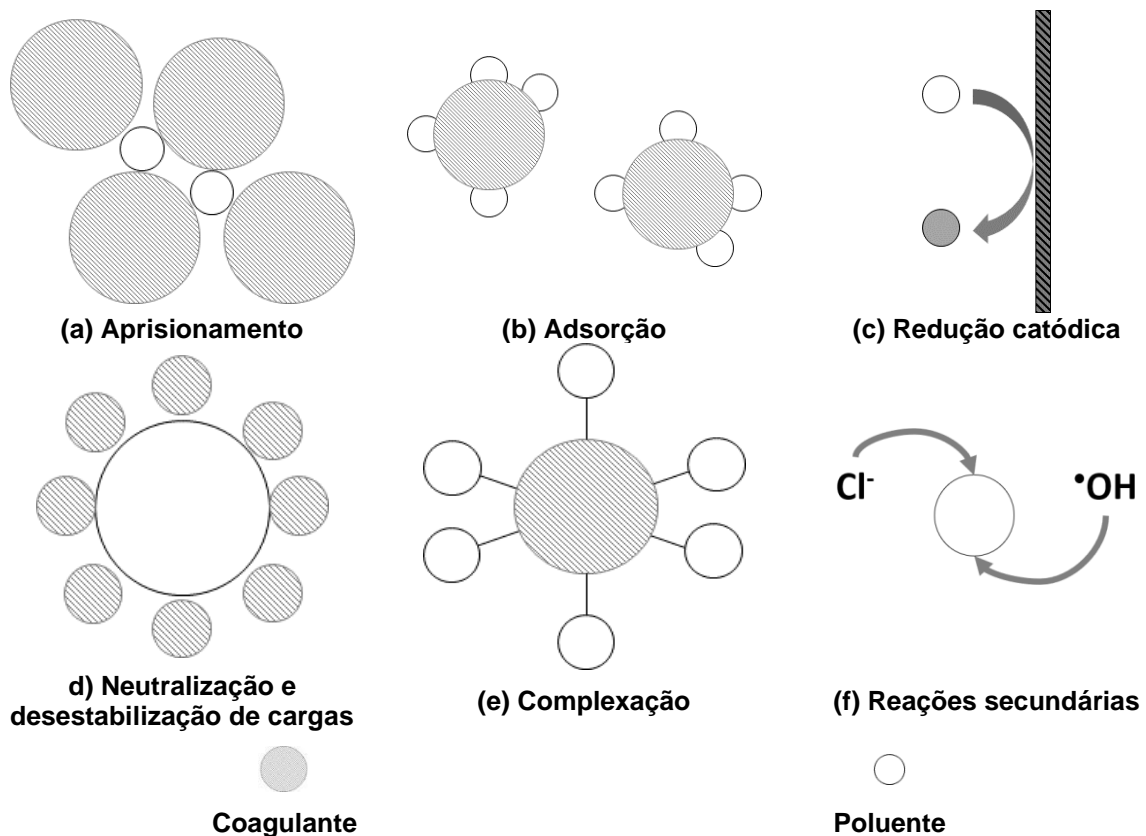


Nos próximos tópicos serão discutidos detalhadamente os mecanismos envolvidos na remoção de poluentes no processo de EC.

3.3.1 Mecanismos envolvidos na remoção de poluentes

A EC é caracterizada pela ocorrência de diversos mecanismos simultâneos. Alguns autores apresentam hipóteses para elucidar os mecanismos que ocorrem durante a remoção dos poluentes. Os principais mecanismos de remoção de poluentes orgânicos são: complexação, neutralização e desestabilização de cargas, aprisionamento e/ou a combinação destes mecanismos, conforme apresentado na Figura 9 (CHAFFI *et al.*, 2011).

Figura 9 - Esquema dos mecanismos de remoção de poluentes por EC.



Fonte: Adaptado de Garcia-Segura *et al.*, (2017).

A neutralização e desestabilização de cargas é o principal mecanismo de remoção de poluentes orgânicos. Os coagulantes blindam a carga do poluente,

comprimindo sua respectiva dupla camada elétrica, favorecendo a formação de agregados e sua posterior precipitação (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

A complexação ocorre quando o poluente (P) se comporta como um ligante e se coordena ao centro metálico das espécies coagulantes geradas (geralmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$), assim como exemplificado nas Reações 16 e 17.



O processo de aprisionamento ocorre pelo confinamento de moléculas de poluentes orgânicos entre as moléculas de coagulantes. O mecanismo ocorre em altas doses de agentes coagulantes em meio aquoso. Um mecanismo similar é a coagulação, onde os poluentes orgânicos interagem com as cargas elétricas presentes na superfície dos agentes coagulantes, levando à remoção do poluente presente na fase aquosa (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

A redução catódica é um processo que pode ocorrer com moléculas orgânicas, onde os átomos dos grupos funcionais ligados as cadeias carbônicas podem ganhar elétrons, reduzindo seu número de oxidação (JIANG *et al.*, 2010).

Além destes mecanismos, agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, íons cloreto, íon hipoclorito ou radicais hidroxila, podem ser formados em reações eletroquímicas secundárias. Os agentes oxidantes podem reagir com os poluentes orgânicos levando a sua degradação parcial e formação de subprodutos (GHERNAOUT; NACEUR; AOUABED, 2011).

A influência de agentes oxidantes no processo de EC será discutida no item 3.4.

3.3.2 Fatores que influenciam a eletrocoagulação

Nos próximos tópicos, serão discutidos fatores de importância na aplicação dos processos de EC, como pH da solução eletrolítica, densidade de corrente (j), presença de eletrólito suporte e o arranjo dos eletrodos na célula eletrolítica.

3.3.2.1 pH da solução eletrolítica

O pH da solução tem grande importância no processo da EC. O primeiro efeito a ser destacado é relacionado com as espécies coagulantes em equilíbrio em diferentes valores de pH. As espécies iônicas de hidróxidos monoméricos e poliméricos possuem comportamentos dependentes do pH. Conforme descrito anteriormente, o valor do pH influencia na solubilidade dos íons metálicos, além de interferir no tamanho das partículas coloidais formadas pelas espécies coagulantes (GANESAN *et al.*, 2012; VASUDEVAN; LAKSHMI; SOZHAN, 2011).

Outro efeito significativo na mudança do pH é a alteração na estrutura química dos poluentes. A protonação ou desprotonação de grupos funcionais presentes em poluentes orgânicos afeta diretamente as interações eletrostáticas entre o poluente e as espécies coagulantes. Conseqüentemente, as alterações na dupla camada elétrica do poluente irão afetar a formação dos agregados (KOBAYASHI; DEMIRBAS; SÖZBIR, 2010).

3.3.2.2 Densidade de corrente

A densidade de corrente (j) é uma grandeza em função da corrente aplicada (i) pela área submersa do ânodo (S), como descrito na Equação 1 (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

$$j = \frac{i}{S} \quad (1)$$

É a densidade de corrente que controla as reações eletroquímicas que ocorrem na solução, como a taxa de eletrodissolução metálica, redução catódica e produção de hidrogênio. Além disso, a densidade de corrente é o fator que controla a dosagem de espécies coagulantes no processo da EC por influenciar a eletrodissolução metálica. A quantidade de metal dissolvido (m) pela oxidação anódica pode ser calculada através da lei de Faraday, descrita pela Equação 2.

$$m = \frac{i \cdot t}{Z \cdot F} M \quad (2)$$

Em que, i é a corrente (A),

t é o tempo de aplicação da corrente elétrica (s),

Z é o número de elétrons envolvidos na reação,

F é a constante de Faraday ($F= 96485,3329 \text{ C mol}^{-1}$),

M é a massa molar (g mol^{-1}) do material que constitui o eletrodo.

3.3.2.3 Eletrólito suporte

Em processos eletroquímicos, o eletrólito suporte é necessário para aumentar a condutividade elétrica, diminuindo a queda ôhmica e o consumo de energia do sistema. A presença do eletrólito suporte também colabora para a cinética de eletrodissolução dos ânodos de sacrifício, influenciando na blindagem da dupla camada pelos coagulantes para a formação de agregados (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; IZQUIERDO *et al.*, 2010).

Dentre os sais utilizados como eletrólito suporte, destacam-se os cloretos, pois favorecem as reações eletroquímicas para eletrodos de Fe e Al (LIN *et al.*, 2010). Os cloretos são suscetíveis à redução (Reação 2), levando à formação de ácido hipocloroso (Reação 3). Posteriormente, pode ocorrer a formação de íons hipoclorito pelo equilíbrio ácido-base do ácido hipocloroso (Reação 18) com pKa de 7,55. A formação de espécies cloradas altamente reativas favorece a oxidação anódica, e a oxidação dos poluentes orgânicos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

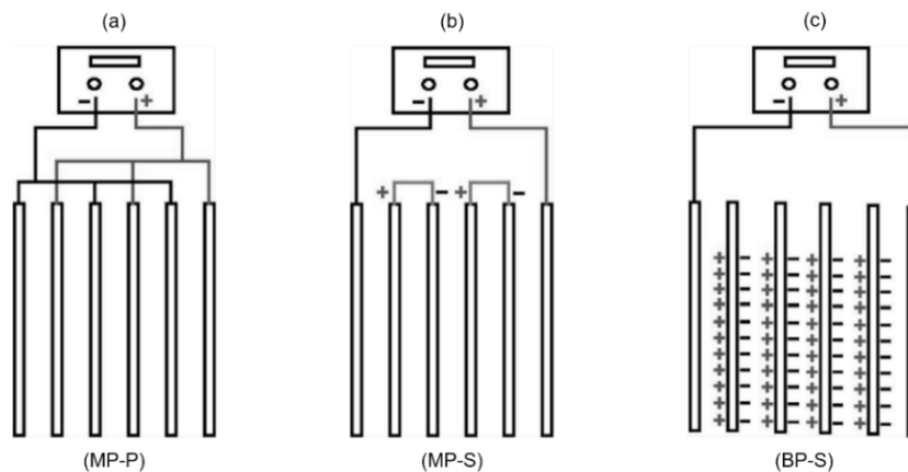


3.3.2.4 Arranjo de eletrodos

A conexão dos eletrodos em células de EC afeta a eficiência de remoção de poluentes e o consumo de energia. Os arranjos mais comuns para os eletrodos são: monopolar em paralelo (MP-P), monopolar em série (MP-S) e bipolar em série (BP-S) (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2013), conforme apresentado na Figura 10. Uma diferença apontada entre os arranjos monopolar e bipolar dos eletrodos é que o primeiro necessita de baixa voltagem e maior corrente, enquanto que o segundo arranjo trabalha com alta tensão e menor corrente (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

No modo monopolar, cada eletrodo atua como ânodo ou cátodo dependendo da sua polaridade elétrica na célula eletroquímica. A diferença entre os modos paralelo e em série pode ser observada na Figura 10. Para o modo monopolar em paralelo (MP-P) cada ânodo é diretamente conectado a outro ânodo, e a mesma condição é observada para os cátodos. No modo monopolar em série (MP-S), cada par cátodo-ânodo é internamente conectado, porém não são conectados com os eletrodos externos (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Figura 10 - Arranjos de eletrodos em células de EC: (a) monopolar em paralelo, (b) monopolar em série e (c) bipolar em série.



Fonte: Adaptado de Garcia-Segura *et al.* (2017).

Para os eletrodos em arranjo bipolar em série (BP-S), cada um dos eletrodos, exceto os externos que são monopolares, apresentam diferentes polaridades em cada lado do eletrodo, dependendo da carga na superfície do eletrodo adjacente (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Na utilização de arranjos em série, são requeridas altas diferenças de potencial entre os eletrodos, o que eleva o consumo de energia. Porém, os custos de manutenção são menores em ligações em série. O arranjo mais utilizado atualmente é o MP-P que apresenta menores custos operacionais (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Mas é importante salientar que a eficiência dos tratamentos com eletrocoagulação depende, sobretudo, dos parâmetros operacionais adotados, da matriz da solução (água, efluente) a ser tratada e da natureza dos poluentes, e não essencialmente do arranjo dos eletrodos (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

3.4 Eletrocoagulação assistida por processos oxidativos

Processos oxidativos são amplamente utilizados no tratamento de águas residuárias contendo moléculas orgânicas e organometálicas complexas. Dentre as diversas técnicas utilizadas destacam-se os processos oxidativos avançados (AOPs, do inglês *advanced oxidation processes*). Tais processos são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais possuem alto potencial oxidante. A formação destes radicais pode ocorrer em vários processos, tais como ozonização em meio básico (GLAZE, 1987), na presença de peróxido de hidrogênio (GULYAS *et al.*, 1995), aplicação de peróxido de hidrogênio sob radiação UV (BELTRÁN *et al.*, 1997), processos Fenton (BAUTISTA *et al.*, 2008; FENTON, 1894), dentre outros (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Tais processos oxidativos podem ser acoplados a técnicas eletroquímicas, sendo assim denominados processos eletroquímicos oxidativos avançados, EAOPs (do inglês *electrochemical advanced oxidation processes*). Os EAOPs vem sendo mais recentemente pesquisados reportados na literatura por vários autores (AL-QODAH; AL-SHANNAG, 2018; AL-QODAH *et al.*, 2018; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; MOREIRA *et al.*, 2017).

Os processos EAOPs possuem a vantagem de utilizarem elétrons como reagentes para as reações de degradação de poluentes, sem utilização de produtos químicos tóxicos e danosos ao ambiente. Além destas vantagens, também podem ser destacadas a fácil automatização dos processos e a operação em condições de temperatura e pressão ambiente, quando comparado a processos como incineração ou oxidação úmida em altas pressões. Tais processos podem ser aplicados principalmente no tratamento de efluentes industriais com cargas orgânicas variando entre 0,1 a 100 g L⁻¹, em termos de DQO (SIRÉS *et al.*, 2014).

Por outro lado, algumas das dificuldades na aplicação dos EAOPs estão relacionadas à baixa condutividade de alguns efluentes, necessitando a adição de eletrólitos suporte. Também pode ser citada a perda da atividade dos eletrodos, devido à deposição de carbonatos ou matéria orgânica em sua superfície, acarretando a necessidade de manutenção periódica dos eletrodos (SIRÉS *et al.*, 2014).

A adição de espécies oxidantes ao processo da EC pode elevar a eficiência na remoção de poluentes devido ao aumento na velocidade de oxidação anódica e, conseqüente, dissolução dos íons metálicos e degradação de moléculas orgânicas

por meio de reações radicalares, podendo acarretar na completa mineralização ou formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (malônico, oxálico, dentre outros) (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). As propriedades de agentes oxidantes utilizados no tratamento de águas residuárias serão discutidas no próximo tópico.

3.4.1 Agentes oxidantes

Alguns compostos podem ser aplicados como agentes oxidantes no tratamento de esgotos, tais como cloro (WANG; XUE; ZHANG, 2020), permanganato (SHI *et al.*, 2019), ozônio (HUANG *et al.*, 2020), dentre outros. Porém um dos compostos mais utilizados é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) cuja ativação gera radicais hidroxila ($\cdot OH$) ($E^0 = 1,8 - 2,7 V$) (DEVI; DAS; DALAI, 2016; HERNEY-RAMIREZ *et al.*, 2010).

A utilização do peróxido de hidrogênio se tornou ampla devido aos processos do tipo Fenton nos quais a ativação catalítica do H_2O_2 ocorre na presença de íons Fe^{2+} meio pH ácido (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015). Por outro lado, há desvantagens nas reações do tipo Fenton como a necessidade de ser conduzida em meio ácido (pH = 2 a 4), e posterior adição de agentes alcalinizantes para correção do pH dos efluentes em atendimento às legislações vigentes para disposição final. Além destas desvantagens, devem ser consideradas também a instabilidade e a periculosidade do H_2O_2 no transporte a armazenagem (XIAO *et al.*, 2020).

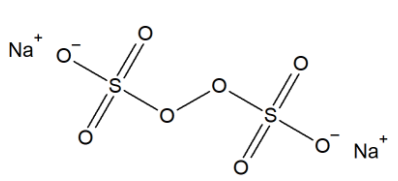
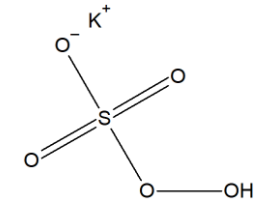
Recentemente a utilização de radicais sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) vem sendo considerada uma alternativa promissora para processos em que são utilizados radicais hidroxila ($\cdot OH$). No Apêndice A (Figura 62), pode ser observada a evolução nas publicações relacionadas ao tratamento de esgotos associada aos termos “peróxido” e “persulfato”.

O número de publicações foi obtido a partir do mecanismo de pesquisa da base de dados *Web of Science* para o período de 2000 a 2019. É possível observar crescimento das publicações utilizando processos baseados em persulfato, porém em menor número quando comparado ao número de pesquisas com utilização do peróxido. Tendo como base o ano de 2019, foram publicados 302 artigos relacionados a utilização de peróxido, estudando a utilização de persulfato foram 144 artigos publicados no ano de 2019.

Nos processos oxidativos aplicados no tratamento de águas residuárias a formação de radicais sulfato ocorre pela ativação dos ânions persulfato ($S_2O_8^{2-}$) ou

peroximonosulfato (HSO_5^-) (IKE *et al.*, 2018; WANG; WANG, 2018), cujas propriedades físico-químicas são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Propriedades físico-químicas do persulfato de sódio (PS) e peroximonosulfato de potássio (PMS).

Composto	Persulfato de sódio	Peroximonosulfato de potássio
Fórmula química	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	KHSO_5
Estrutura molecular		
Número CAS	7775-27-1	7722-86-3
Massa molecular (g mol^{-1})	238,092	152,2
Distância ligação O-O (Å)	1,497	1,453
Energia de dissociação da ligação O-O (kJ mol^{-1})	140,2	213,3
Radicais formados		$\text{SO}_4^{\cdot-}$
Faixa ótima de pH para a oxidação		2 a 8
Tempo de meia vida dos radicais gerados (s)		$3 \text{ a } 4 \times 10^{-5}$
Potencial padrão de oxidação (E^0/V)	2,5 a 3,1	1,82

Fonte: Adaptado de Bouzayani *et al.* (2019), Ghanbari; Moradi; Gohari (2016); Devi; Das; Dalai (2016); Ike *et al.* (2018), Kolthoff; Miller (1951) Wang e Wang (2018) e Xiao *et al.* (2020).

Uma das principais vantagens dos radicais sulfato é seu maior potencial redox, que pode variar entre 1,8 a 3,1 V, em comparação ao potencial redox dos radicais hidroxila. Além disso, o tempo de meia vida dos radicais sulfato é cerca de 1000 maior que o dos radicais hidroxila (2×10^{-8} s). Estes fatores promovem aumento na eficiência de oxidação e degradação dos compostos orgânicos (XIAO *et al.*, 2020). Aliado a estas vantagens, os radicais persulfato são eficientes em faixa maior de pH, quando comparados aos radicais hidroxila, permitindo a ocorrência de processos de oxidação em pH próximo a neutralidade e evitando a necessidade de alcalinização do efluente para descarte (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015).

O persulfato (PS) e o peroximonosulfato (PMS) possuem diferenças estruturais significativas, sendo que o PS possui uma estrutura simétrica e, o PMS possui apresenta uma estrutura assimétrica. Esta característica tem influência na energia de ativação necessária para quebrar a ligação O-O, e consequente na formação dos radicais.

A presença de dois pares de elétrons não ligantes na camada de valência dos átomos de oxigênio promove maior repulsão entre a ligação O-O, acarretando em uma menor energia de ativação para o PS ($140,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Devido à estrutura assimétrica do PMS, a presença do átomo de hidrogênio diminui a repulsão entre os átomos na ligação O-O, acarretando em maior energia de ativação ($213,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) (WANG e WANG, 2018). Os métodos utilizados para ativação do PS serão discutidos a seguir.

3.4.2 Métodos de ativação

A reação direta do PS com contaminantes orgânicos é lenta, apesar deste composto possuir termodinamicamente alto potencial de oxidação. Para tornar as reações oxidativas cineticamente favoráveis, tem sido utilizados agentes ativadores como calor, radiação UV, metais de transição (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Ni^{2+} , V^{3+} , Ru^{3+} e Co^{2+}), bases fortes (KOH, NaOH), e alguns minerais como cobaltita, ilmenita, pirita e siderita (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2003; FAN *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2014; FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; LIU *et al.*, 2012; TEEL *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2014).

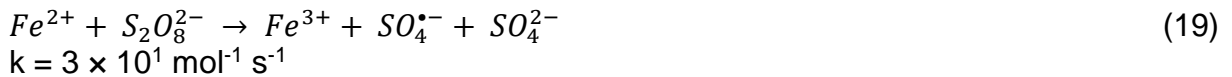
Dentre os metais utilizados para ativação do PS, o Fe se destaca por ser um metal de grande abundância e por sua participação fundamental em processos industriais. Mesmo com o conhecimento de outros metais como Ag e Co que possuem eficiências de ativação comparáveis ao Fe, tais metais não são utilizados devido à toxicidade e altos custos (SIMONSEN *et al.*, 2012).

Recentemente a utilização de persulfato de sódio vem sendo estudada para aplicação na oxidação do PNF, utilizando ferro como agente ativador (JI *et al.*, 2017; JOSHAGHANI; YAZDANI; ZINATIZADEH, 2017; LI *et al.*, 2017).

A ativação do PS através da utilização de Fe pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, porém a ativação homogênea vem sendo mais utilizada devido a maior simplicidade de operação e menor custo (NFODZO; CHOI, 2011). Além disto, os sistemas homogêneos apresentam melhores eficiências de transferência de massa e maiores constantes de reação quando comparados aos sistemas heterogêneos (KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

A formação dos radicais sulfato em sistemas homogêneos contendo Fe é apresentada na Reação 19. O principal processo para formação dos radicais é a

quebra da ligação O-O pela transferência de um elétron do Fe^{3+} para o oxidante, gerando um radical sulfato, um íon sulfato e o Fe^{3+} (AL-SHAMSI *et al.*, 2013).



Uma vez formados, os radicais $SO_4^{\bullet-}$ podem participar ativamente em diversas reações em cadeia com os compostos presentes no meio. O objetivo é promover a reação dos radicais com os compostos orgânicos a serem degradados, mas algumas outras reações indesejadas podem ocorrer. Após a ativação, quando em grande quantidade, os radicais sulfato podem reagir entre si diminuindo a eficiência do processo (KIM *et al.*, 2018), conforme apresentado na Reação 20.



Os íons Fe^{2+} além de atuarem como ativadores podem atuar como sequestrantes quando em altas concentrações, de acordo com a Reação 21 (XIAO *et al.* 2020).



Analisando as constantes das Reações 20 e 21 é possível observar que a constante da reação de sequestro do radical sulfato (Reação 20) é cerca de 10^8 vezes maior que a reação de formação dos radicais (Reação 19). De tal forma, pode-se relacionar o excesso de íons Fe^{2+} em solução com a diminuição da eficiência do processo de oxidação (XU; LI, 2010; YANG *et al.*, 2018).

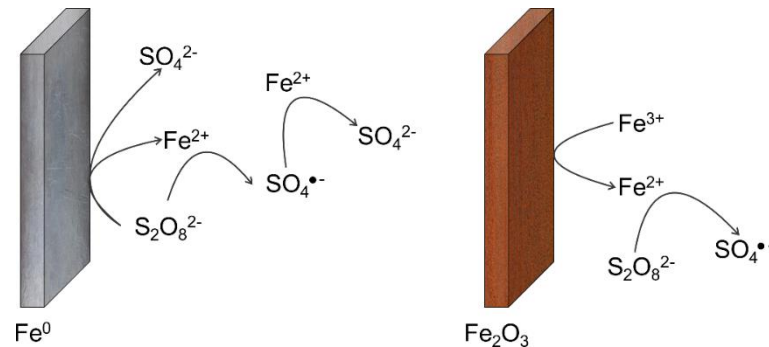
Para contornar os efeitos do excesso de íons Fe^{2+} podem ser tomadas algumas medidas como a otimização da razão Fe^{2+}/PS , adição sequencial de Fe^{2+} ou utilização de agentes quelantes, como ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ou citrato de sódio (XIAO *et al.*, 2020).

Uma alternativa para evitar algumas das desvantagens da ativação homogênea é promover a ativação heterogênea na qual são utilizados materiais como Fe^0 (ferro zero valente), óxidos de ferro, oxihidróxidos e sulfetos ferrosos. Neste processo também podem ser utilizados catalisadores ferrosos imobilizados em diversos

suportes como óxidos, materiais carbonáceos (grafeno ou nanotubos), estruturas metal-orgânicas (PU *et al.*, 2017), dentre outros.

Os mecanismos de ativação heterogênea do PS na superfície do Fe^0 são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Mecanismos de ativação heterogênea do PS.



Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, (2018).

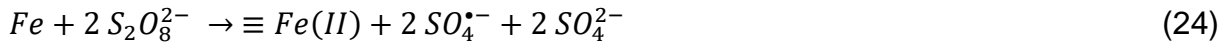
A ativação heterogênea consiste basicamente em dois processos, a corrosão do Fe^0 induzida pelo PS e a transferência de elétrons na superfície metálica (KIM *et al.*, 2018). Na presença do PS, o Fe^0 pode ser oxidado a Fe^{2+} . Os íons ferrosos podem atuar como ativadores do PS de forma similar a ativação homogênea em condições aeróbias e anaeróbias (ZHANG *et al.*, 2019; ZHEN *et al.*, 2018), de acordo com as Reações 22 e 23.



Os íons Fe^{2+} também podem ser regenerados a partir da interação dos íons Fe^{3+} na superfície do Fe^0 ou na camada de óxidos formada na superfície de materiais ferrosos expostos a agentes oxidantes (KIM *et al.*, 2018), como pode ser observado na Figura 11.

Mesmo com a ocorrência de processos homogêneos na ativação heterogênea, alguns autores afirmam que somente a lixiviação dos íons Fe^{2+} não é suficiente para ativação do PS para a completa remoção de contaminantes orgânicos (PU *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2017).

Nos processos heterogêneos, a principal forma de ativação é pela transferência direta de elétrons do Fe^0 ao PS (OH *et al.*, 2010; ZHONG *et al.*, 2015), conforme apresentado na Reação 24. Essa reação leva formação de espécies metálicas oxidadas ($\equiv Fe(II)$) na superfície do eletrodo.



A ativação do PS com o Fe^0 é uma alternativa que permite a lixiviação lenta e controlada dos íons Fe^{2+} (oxidante), diminuindo o sequestro dos radicais. Neste processo, os íons Fe^{3+} podem ser reduzidos na superfície do Fe^0 por transferência direta de elétrons, assim regenerando os íons Fe^{2+} que atuam na ativação do PS (XIAO *et al.*, 2020).

3.4.3 Ativação eletroquímica

A ativação eletroquímica é um método promissor dentre as novas técnicas de ativação no qual são utilizados elétrons como reagentes ambientalmente amigáveis (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009; FARHAT *et al.*, 2015; BU *et al.*, 2017).

Para este processo podem ser utilizados eletrodos inertes ou não inertes. Dentre os principais eletrodos inertes utilizados destacam-se os eletrodos de diamante dopado com boro (BDD, do inglês *boron doped diamond*) (FARHAT *et al.*, 2015; MATZEK *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2018a), eletrodos carbonáceos baseados em carvão ativado granular, nanotubos de carbono e grafite (NIE *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2018b), eletrodos de Ti/Pt (SONG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018) e eletrodos de óxidos metálicos (TiO_2 e PbO_2) (SANTOS *et al.*, 2018).

O processo de oxidação com estes eletrodos ocorre principalmente na superfície anódica pela oxidação direta de íons persulfato a radicais sulfato, como descrito na Reação 25 (CHEN *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2010).



Um dos problemas relacionados a estes eletrodos é o alto custo, além da dificuldade de utilização em estações de tratamento em escala plena (TAGO *et al.*, 2017).

A utilização de eletrodos metálicos reativos, como os de Fe, vem sendo estudada para geração eletroquímica de íons ferrosos e consequente ativação do PS (SILVEIRA *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2019).

Conforme descrito anteriormente, a geração do ferro por meio da oxidação anódica é descrita pela Lei de Faraday, sendo controlada pela corrente aplicada nos eletrodos. Isto permite a contínua geração de cátions metálicos, ativando gradativamente os agentes oxidantes, de forma similar à ativação homogênea (Reação 19). Na literatura não há indícios que a ativação anódica (Reação 25) ocorra com utilização de eletrodos de Fe. A ativação catódica só possui relevância na formação de radicais na presença de eletrodos nobres, como os de diamante dopados com boro (DAVIS *et al.*, 2014; FARHAT *et al.*, 2015). Neste caso, na utilização de eletrodos de Fe, a via principal de ativação é a catálise mediada por cátions metálicos (Reação 19) (KIM *et al.*, 2020).

O sequestro de radicais sulfato por excesso de cátions Fe^{2+} (Reação 21) pode ser evitado devido à liberação controlada e gradual dos cátions. Por meio da redução catódica, o Fe^{3+} pode ser regenerado a Fe^{2+} , assim como descrito na Reação 26 (ZHANG *et al.*, 2019). A contínua regeneração de cátions Fe^{2+} no cátodo, permite que a ativação do PS (reação 19) ocorra de forma contínua até o consumo total do oxidante (KIM *et al.*, 2020).



Outro fator de importância é a geração de ânions hidroxila na superfície do cátodo, assim como descrito na Reação 4, acarretando à formação de hidróxidos metálicos insolúveis. A formação dos hidróxidos apresenta duas vantagens: a coagulação dos poluentes por mecanismos previamente citados, devido à formação de hidróxidos metálicos, e a remoção dos cátions metálicos por meio da precipitação. Desta forma, o processo diminui os efeitos de lixiviação de cátions metálicos no meio aquoso (AKBARI; GHANBARI; MORADI, 2016). Assim, a remoção dos poluentes ocorre através da oxidação e coagulação simultâneas (NIDHEESH, 2018). Em processos de tratamento de esgotos, alguns compostos podem causar interferências nas reações de oxidação devido à complexidade da matriz, conforme será discutido no próximo tópico.

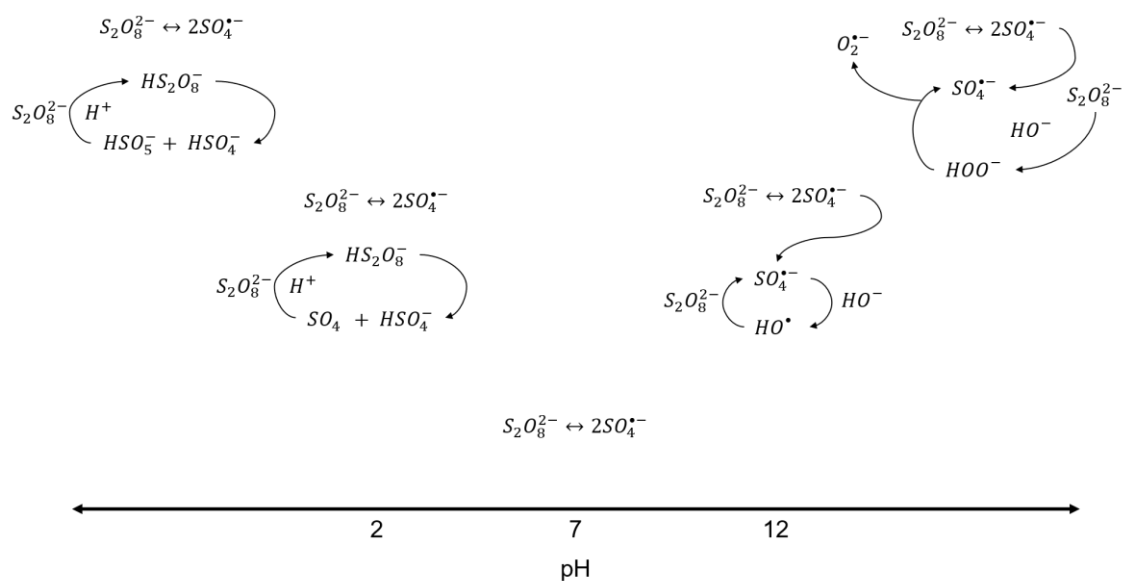
3.4.4 Fatores que influenciam a oxidação química

Nos seguintes tópicos serão discutidos fatores de importância durante os processos oxidativos baseados em PS, como pH da solução eletrolítica, carbonatos e bicarbonatos, cloretos e oxigênio dissolvido no meio reacional.

3.4.4.1 pH da solução eletrolítica

O pH do meio reacional é considerado um parâmetro de importância para os processos oxidativos, afetando a decomposição dos agentes oxidantes e a especiação dos radicais (XIAO *et al.*, 2020), assim como demonstrado na Figura 12. Além disso, o pH influencia a solubilidade dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , conforme discutido anteriormente no item 3.3.

Figura 12 - Efeito do pH no mecanismo de degradação do PS.



Fonte: Adaptado de Devi, Das e Dalai (2016).

A formação de radicais sulfato é predominante em meio ácido (FANG *et al.*, 2012). Processos de ativação homogênea são favorecidos em pH ácido (pH = 3 a 4), visto que nestas condições os íons Fe^{2+} são solúveis.

Porém, condições extremamente ácidas podem levar à formação das espécies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (pH < 2,5), que reduzem a disponibilidade do Fe^{2+} no meio,

desfavorecendo a ativação do PS (WANG; CHU, 2011). Na ativação homogênea o efeito do pH da solução tem menor influência (XIAO *et al.*, 2020).

A formação de radicais hidroxila na presença de PS pode ocorrer devido a hidrólise do ânion $S_2O_8^{2-}$ ou em excesso de ânions hidroxila ($\cdot OH$) (WOJNÁROVITS; TAKÁCS, 2019), conforme apresentado nas Reações 27 e 28.



Além da formação de radicais $\cdot OH$, com menor potencial redox que os radicais $SO_4^{\bullet-}$, pode ocorrer formação de óxidos e oxihidróxidos de ferro em meio básico (pH < 12), o que pode diminuir a eficiência de corrosão do metal, prejudicando a ativação do PS (YANG *et al.*, 2018). Além do pH, a presença de alguns ânions na matriz do efluente a ser tratado também podem influenciar os processos oxidativos, conforme será discutido a seguir.

3.4.4.2 Carbonatos e bicarbonatos

Carbonatos e bicarbonatos são ânions presentes em águas superficiais, de abastecimento e residuárias que podem atuar como agentes sequestrantes de radicais, afetando a degradação de poluentes em processos oxidativos (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015).

Ânions como o carbonato e bicarbonato possuem alta capacidade tamponante, o que pode ocasionar efeitos negativos devido ao aumento do pH, suprimindo a corrosão do Fe^0 ou diminuindo os potenciais redox das espécies oxidantes (DONG *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2020). Nas Reações 29 e 30 são descritas as reações entre carbonatos e bicarbonatos com os radicais sulfato.



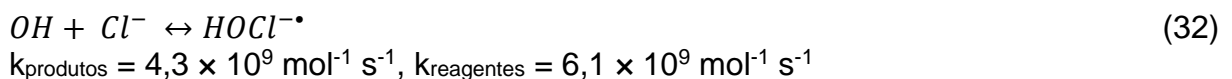
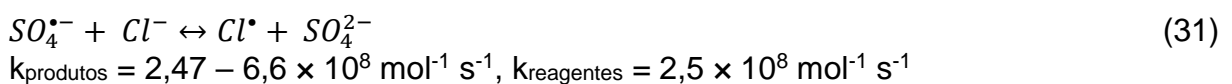
O potencial padrão de oxidação do radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) é de aproximadamente 1,63 V, menor quando comparado ao radical hidroxila (1,78 V) e ao sulfato (2,01 V). Embora este potencial seja menor quando comparado ao radical hidroxila e ao sulfato, este também participa como espécie ativa para degradação de poluentes (ZHOU *et al.*, 2013; BENNEDSEN *et al.*, 2016). Estudos indicam que a presença de carbonatos não afeta a eficiência de processos oxidativos em pH neutro, mas que podem ser observados efeitos inibitórios em pH alcalino (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015).

Em processos oxidativos utilizando Fe como ativador radicalar, foi observada a tendência dos carbonatos e bicarbonatos em adsorver na superfície metálica, inativando os processos catalíticos. Além disso, os carbonatos e bicarbonatos podem formar complexos solúveis ou insolúveis com cátions metálicos, prejudicando a eficiência de ativação dos agentes oxidantes (KEEN *et al.*, 2014).

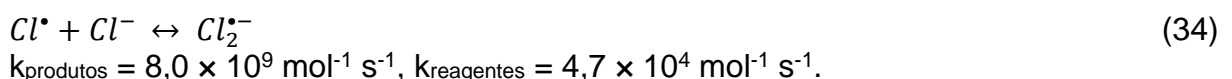
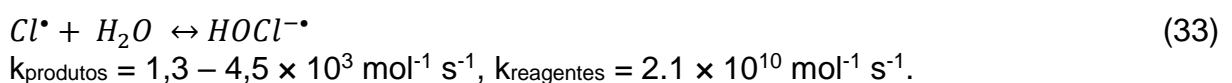
3.4.4.3 Cloretos

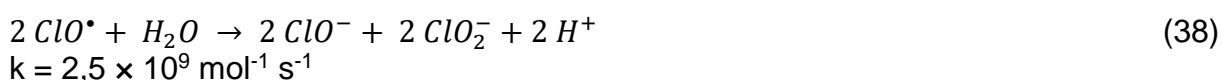
Os cloretos são ânions presentes em águas residuárias e amplamente utilizados como eletrólitos suporte em processos eletroquímicos (GHERNAOUT; NACEUR; AOUABED, 2011). Assim como outros ânions, os cloretos também podem atuar como agente sequestrante de radicais por meio de uma série de reações em cadeia (XIAO *et al.*, 2020), descritas nas Reações 31 a 43.

Iniciação



Propagação





Terminação



As principais espécies radicalares formadas nestas reações são Cl^\bullet ($E^0 = 2,0 \text{ V}$), Cl_2^\bullet ($E^0 = 2,4 \text{ V}$) e HOCl^\bullet ($E^0 = 1,48 \text{ V}$), e possuem menor potencial redox que o do radical sulfato ($E^0 = 2,4 \text{ a } 3,1 \text{ V}$), podendo causar efeitos negativos na degradação de poluentes (GAO *et al.*, 2018).

Alguns autores observaram inibição dos processos oxidativos na presença de íons cloreto (ZHOU *et al.*, 2016). Porém, também tem sido observados efeitos promotores relacionados à presença de Cl^- em processos oxidativos, como por Li *et al.* (2018) na degradação de carbamazepina, acetaminofeno e sulfametoxazola devido ao aumento da força iônica na solução.

Rao *et al.* (2014) observaram maiores eficiências de degradação de carbamazepina em meio aquoso em função do aumento na concentração de Cl^- até $540,88 \text{ mg L}^{-1}$ (10 mmol L^{-1}). Diversos autores também observaram efeitos semelhantes (AMASHA *et al.*, 2018; JIA *et al.*, 2017; QI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2019). Tais efeitos podem estar relacionados às reações reversíveis entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ com o Cl^- (Reações 31 e 32). O sentido direto das reações descreve mecanismos de sequestro dos radicais, porém os radicais clorados formados também podem participar na degradação dos contaminantes. O sentido inverso da reação mostra a regeneração dos radicais sulfato e hidroxila, a partir de radicais clorados, mantendo assim a eficiência de remoção (NAIM; GHAUCH, 2016).

3.4.4.4 Oxigênio dissolvido

Diversos autores investigaram a influência do oxigênio dissolvido (OD) (FANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). O OD pode participar em reações radicalares recebendo elétrons de espécies ferrosas formando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ($E^0 = -0,046 \text{ V}$), de acordo com a Reação 44. Os radicais superóxido podem reagir com o PS para formar radicais sulfato (Reação 45) (GHAUCH *et al.*, 2010).



Em reações de redução na presença de prótons (H^+) pode ocorrer a reação entre o radical superóxido e íons Fe^{2+} levando à produção do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), (Reação 46) que pode atuar como oxidante pela geração de radicais hidroxila (ZHANG *et al.*, 2017).

3.5 Aspectos econômicos

Quando os processos eletroquímicos como a EC são empregados industrialmente deve-se considerar os aspectos econômicos inerentes ao mesmo, como por exemplo, o consumo energético em função do volume tratado e da massa de poluente removido do efluente (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019). A viabilidade da aplicação dos processos pode ser estimada através de parâmetros energéticos, os quais serão discutidos a seguir.

O consumo de energia elétrica (CEE) por volume de efluente tratado no processo em corrente constante pode ser calculado de acordo com a Equação 3.

$$CEE = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (3)$$

Em que:

U é a diferença de potencial (V),

i é a corrente elétrica (A),

t é o tempo de reação (h),

V o volume do reator (m³).

Outro cálculo utilizado é o consumo específico de energia (CEEP) referente a massa de poluente removida da fase aquosa (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015), de acordo com a Equação 4.

$$CEEP = \frac{U \cdot i \cdot t}{V \cdot \Sigma Y \cdot M_{pol} \cdot [pol]_0} \quad (4)$$

Em que: Y é a porcentagem de remoção do poluente (%),

M_{pol} é a massa molar do poluente (g mol⁻¹),

$[pol]_0$ é a concentração inicial do poluente (mol L⁻¹).

Os parâmetros CEE e CEEP estão diretamente relacionados a densidade de corrente, e a diferença de potencial entre os eletrodos. A diferença de potencial por sua vez é influenciada pela condutividade do efluente e a distância entre os eletrodos.

De tal forma, o consumo de energia elétrica é influenciado por parâmetros relacionados a matriz da solução a ser tratada e ao projeto do reator.

Segundo Hakizimana *et al.* (2017), o processo da EC possui uma melhor relação custo-benefício em comparação com outros processos físico-químicos. Por exemplo, a eletrocoagulação (EC) apresenta uma maior eficiência econômica em comparação a à coagulação convencional química (CC), quando operada em baixas densidades de corrente ($j < 20 \text{ mA cm}^{-2}$).

Outra vantagem que a EC apresenta em comparação a CC, são as reações secundárias com os eletrólitos, levando a formação de agentes oxidantes que contribuem para a degradação dos poluentes, conforme discutido anteriormente. Devido a menor formação de lodo na EC, os custos com a disposição de resíduos sólidos também são menores quando comparados a CC coagulação química (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Em relação à formação de lodo entre os processos de CC e EC, estudos demonstram a geração de volume de 30% menor na EC (KURT *et al.*, 2008).

Akbal e Camcı (2010) compararam os processos de eletrocoagulação (EC) e coagulação química (CC) na remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} em solução aquosa. Para a CC foi utilizado sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 500, 1000, e 2000 mg L^{-1} . Para os experimentos de EC foram utilizados eletrodos de Al e Fe, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH} = 2$. Em ambos os processos foram observadas remoções de até 99% dos cátions metálicos. Na análise do custo total dos processos, a EC se destacou. Para os processos com a utilização de Al como coagulante, o custo da CC foi US\$ 1,176 e para a EC foi observado US\$ 0,970. Para os processos utilizando Fe, foi observado um custo de US\$ 0.859 para a CC e US\$ 0,590 para a EC.

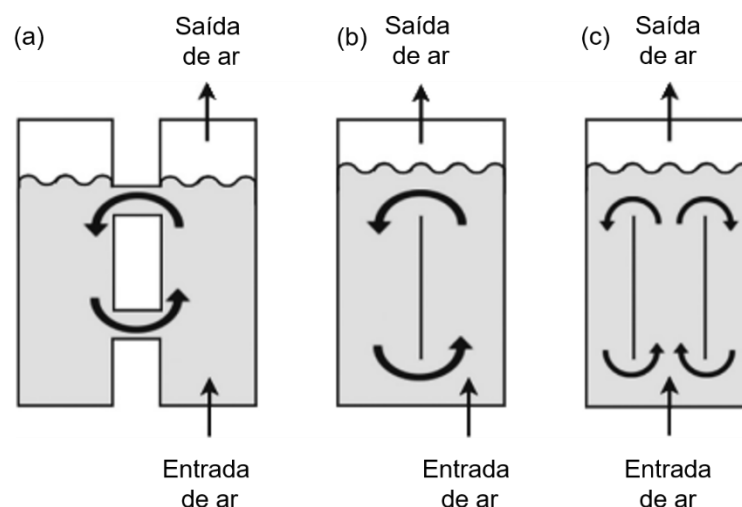
3.6 Reatores *air-lift*

Diversos processos eletroquímicos são realizados em reatores que necessitam de agitação mecânica. A agitação do líquido dentro do reator permite o contato dos poluentes com os agentes coagulantes e agentes oxidantes. A inserção de agitadores mecânicos pode aumentar o custo operacional, além da necessidade de manutenção periódica (AMMAR; AKBAR, 2018).

Como alternativa à agitação mecânica, esta pode ser substituída por agitação pneumática, por meio de inserção de ar na parte inferior do reator promovendo a circulação e mistura do líquido presente no reator. Existem basicamente dois tipos de reatores pneumáticos, os de coluna de bolhas onde o líquido circula em direções aleatórias, e reatores *air-lift*, onde há uma circulação ordenada do líquido (STANBURY; WHITAKER; HALL, 2017).

Recentemente reatores *air-lift* (ALR, do inglês *air-lift reactor*) (Figura 13) vêm sendo empregados em processos eletroquímicos para o tratamento de águas residuárias (AMMAR; AKBAR, 2018; AMMAR *et al.*, 2019; BANNARI *et al.*, 2019). Tais reatores vêm sendo reconhecidos por serem opções simples a reatores de coluna de bolhas, exibindo melhores eficiências de homogeneização, transferência de massa, transferência de calor e minimizando as zonas mortas (LUO *et al.*, 2017; JIN; YIN; LANT, 2006).

Figura 13 - Configurações de reatores *air-lift* com recirculação (a) externa, (b) interna e (c) recirculação interna com tubo concêntrico.



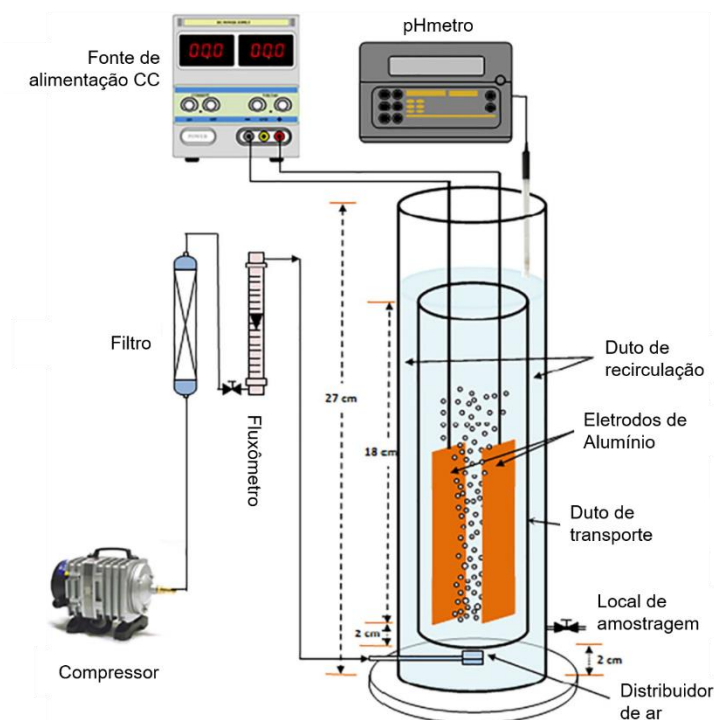
Fonte: Adaptado de Stanbury, Whitaker e Hall (2017).

Os ALRs consistem em reatores com dois tubos verticais interligados, que podem ser concêntricos, caracterizando um ALR de recirculação interna ou paralelo, caracterizando um ALR de recirculação externa, e pelo duto de transporte, ou *riser*, é feita a injeção de gás, com fluxo ascendente dos fluidos. Assim este duto é a área de maior importância do reator, pois é onde ocorre o surgimento da interface gás-líquido, levando aos fenômenos de reações químicas ou adsorção e dessorção (RAMOS, 2014).

O outro duto presente no reator é o de recirculação ou *downcorner*, onde ocorre a circulação do líquido, com movimento descendente. Este movimento de circulação é gerado através da diferença de densidade entre o líquido presente inicialmente no duto de circulação e o oriundo do duto de transporte (RAMOS, 2014).

Ammar e Akbar (2018) utilizaram o processo de EC em um reator air-lift no tratamento de efluente proveniente da extração de petróleo. O aparato experimental utilizado pelos autores é apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Aparato experimental utilizado por Ammar e Akbar (2018).



Fonte: Adaptado de Ammar e Akbar (2018).

O efluente tratado apresentava concentração de óleos e graxas de 600 mg L^{-1} , pH 7,2, condutividade elétrica de $170,5 \text{ mS cm}^{-1}$, turbidez de 206 UNT, concentração

de sólidos totais dissolvidos (STD) de 137800 mg L⁻¹ e de sólidos totais suspensos (STS) de 21 mg L⁻¹. Para o tratamento os autores variaram a densidade de corrente aplicada entre 6,8 a 45,4 mA cm⁻², pH entre 3 a 11 e fluxo de ar entre 0 a 1 L min⁻¹.

Os autores observaram que a formação de microbolhas de hidrogênio no cátodo teve papel fundamental na mistura das gotículas de óleo presentes no efluente, aumentando a eficiência na remoção do poluente. Os resultados demonstraram que variando a densidade de corrente de 6,8 a 45,5 mA cm⁻², o tempo para 90% da remoção dos óleos e graxas diminuiu de 2760 s para 900 s.

Foi observado que a utilização do reator *air-lift* foi altamente eficiente no processo de EC, com menor consumo de energia, quando comparado a processos de EC com agitação mecânica.

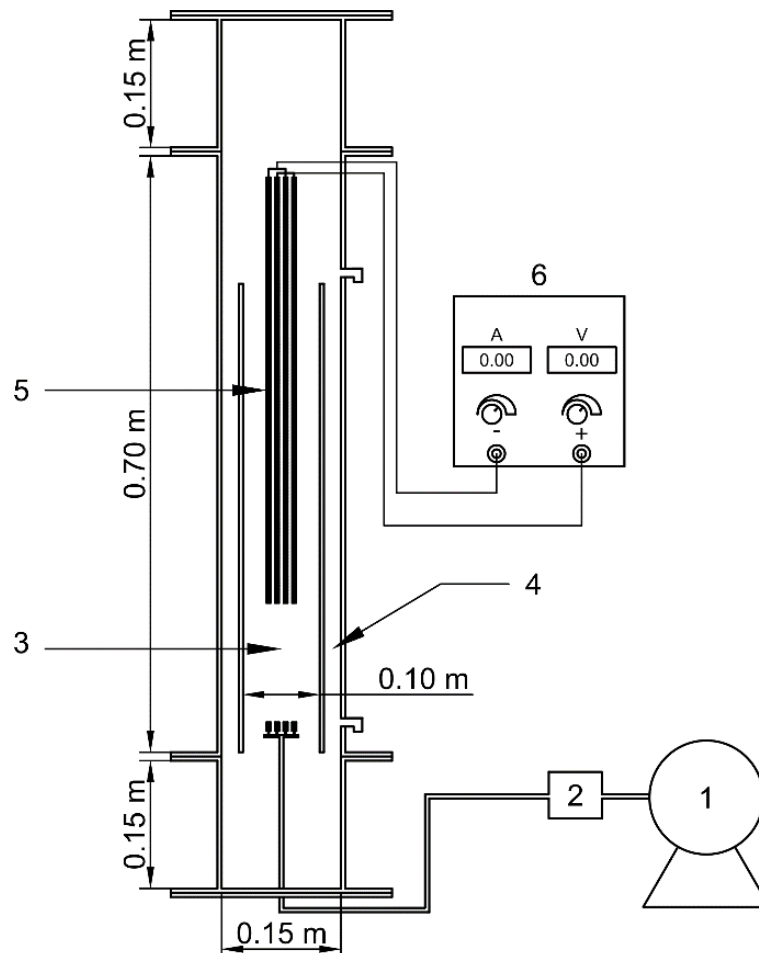
4. METODOLOGIA

No seguinte capítulo serão abordados os aspectos metodológicos aplicados no presente projeto, como a descrição do aparato experimental, padrões e reagentes, métodos analíticos e planejamento experimental.

4.1 Aparato experimental

O experimento foi desenvolvido em um reator *air-lift* (ALR) de recirculação interna, construído em *plexiglass*, com volume útil de 15 L (Figura 15). O aparato experimental foi instalado nas dependências do Laboratório de Saneamento (LabSan) na UTFPR, Câmpus Curitiba, Sede Ecoville.

Figura 15 - Diagrama esquemático do sistema utilizado no experimento: (1) compressor de ar, (2) controlador de pressão e vazão, (3) duto de ascensão, (4) duto de recirculação, (5) eletrodos e (6) fonte de alimentação.



Fonte: Autoria Própria (2020).

A recirculação no reator foi realizada através da aplicação de ar comprimido (Compressor Schutz, Pro CSV 10/100) por uma mangueira porosa situada na parte interna do duto de transporte. O fluxo de ar foi controlado por um fluxômetro em 3 L min^{-1} , a uma pressão de aproximadamente de 1 atm. A célula eletrolítica interna do reator foi composta por 4 eletrodos metálicos (Al e Fe) dimensões de 50 x 5 cm, com um espaçamento de 1 cm entre eletrodos e área submersa de 240 cm^2 para cada eletrodo.

Os eletrodos foram ligados em série a uma fonte de alimentação de corrente contínua, Minipa (MPS-3005), com capacidade máxima de 5 A de corrente e 30 V de diferença de potencial. Os ensaios foram executados com duração de 10800 s, conforme descrito por El-Ashtoukhy *et al.* (2013).

4.2 Padrões e reagentes

No desenvolvimento da pesquisa foram utilizados reagentes de grau analítico, sem purificação prévia. Os reagentes utilizados foram *p*-nitrofenol (PNF) (pureza $\geq 98\%$) e cloreto de sódio (pureza $\geq 99\%$) Êxodo (Sumaré, Brasil), *p*-aminofenol (PAF) (pureza $\geq 99\%$) Merck (Darmstadt, Alemanha), metanol (pureza $\geq 99\%$) e persulfato de sódio (PS) (pureza $\geq 99\%$) Reatec (Colombo, Brasil), bicarbonato de sódio (pureza $\geq 98\%$) Biotec (Pinhais, Brasil), hidróxido de sódio (pureza $\geq 98\%$) e ácido sulfúrico (pureza $\geq 98\%$) Synth (Diadema, Brasil).

4.3 Métodos Analíticos

No seguinte tópico serão apresentados os métodos analíticos utilizados no presente projeto. As análises de determinação de Al residual foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), situado na UTFPR Campus Curitiba, Sede Ecoville. As demais análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LabSan).

4.3.1 pH e Temperatura

Durante os experimentos o pH (4500_H+) e a temperatura (2550_B) foram determinados de acordo com metodologias descritas no *Standard Methods for the*

Examination of Water and Wastewater (RICE *et al.*, 2012), utilizando um pHmetro de bancada da marca Quimis, modelo q400a.

4.3.2 Determinação de PNF e PAF

A determinação de compostos que apresentam absorção molecular entre 190 nm e 1000 nm pode ser realizada por meio de espectrometria UV-Vis. A quantificação destes compostos é baseada na Lei de Beer (Equação 3), na qual a absorbância da amostra em um determinado comprimento de onda é correlacionada com sua respectiva concentração (SKOOG *et al.*, 2016).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3)$$

Em que: A é a absorbância da amostra,
 ε é a absorptividade molar em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$,
 b é o caminho óptico do meio (tamanho da cubeta) em cm,
 c é a concentração da amostra em mol L^{-1} .

Em soluções com mais de um composto opticamente ativo, a Equação 3 pode ser escrita de acordo com a Equação 4 (LEVINE, 2009).

$$A_{\lambda n} = (\varepsilon_{a,\lambda n} \cdot c_n + \varepsilon_{b,\lambda n} \cdot c_b + \dots) \cdot l \quad (4)$$

Em que os índices a e b se referem às espécies químicas do sistema, e o índice n se refere ao comprimento de onda.

O *p*-nitrofenol (em meio básico) apresenta forte absorção em $\lambda = 400 \text{ nm}$ (BOWERS, 1980) e o *p*-aminofenol apresenta o pico de absorbância em $\lambda = 316 \text{ nm}$ (MALATHI *et al.*, 2014). Assim, a determinação do PAF foi realizada pela solução do sistema descrito na Equação 5 devido à interferência do PNF nas bandas de absorção do PAF.

$$\begin{cases} A_{316} = \varepsilon_{316}^{PAF} \cdot C_{PAF} + \varepsilon_{316}^{PNF} \cdot C_{PNF} \\ A_{400} = \varepsilon_{400}^{PAF} \cdot C_{PAF} + \varepsilon_{400}^{PNF} \cdot C_{PNF} \end{cases} \quad (5)$$

Em que:

A_{316} é a absorbância da amostra em $\lambda = 316$ nm,

A_{400} é a absorbância da amostra em $\lambda = 400$ nm,

ε_{316}^{PAF} é a absorptividade molar do PAF em $\lambda = 316$ nm,

ε_{316}^{PNF} é a absorptividade molar do PNF em $\lambda = 316$ nm,

ε_{400}^{PAF} é a absorptividade molar do PAF em $\lambda = 400$ nm,

ε_{400}^{PNF} é a absorptividade molar do PNF em $\lambda = 400$ nm,

C_{PAF} e C_{PNF} são as concentrações de PAF e PNF, respectivamente.

Para cada amostra coletada durante o processo, foram obtidos espectros de absorção no UV-Vis com comprimentos de onda (λ) variando de 190 a 600 nm. As amostras eram previamente filtradas em papel filtro qualitativo 80 g (Unifil) e inseridas em cubetas de quartzo, com caminho óptico de 10 mm, utilizando espectrofotômetro HACH, modelo DR5000, para obtenção dos espectros.

Para determinação do PNF, foi construída curva analítica a partir de uma solução inicial com concentração de 100 mg L^{-1} . A partir desta solução, foram realizadas diluições nas seguintes concentrações 0,4; 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20 mg L^{-1} . Nestas soluções foi adicionado 1 mL de solução de NaOH 2 mol L^{-1} , elevando o pH das amostras para aproximadamente 12. Tal ajuste no pH foi necessário devido à mudança de comprimento de absorção máxima do PNF de acordo com o pH

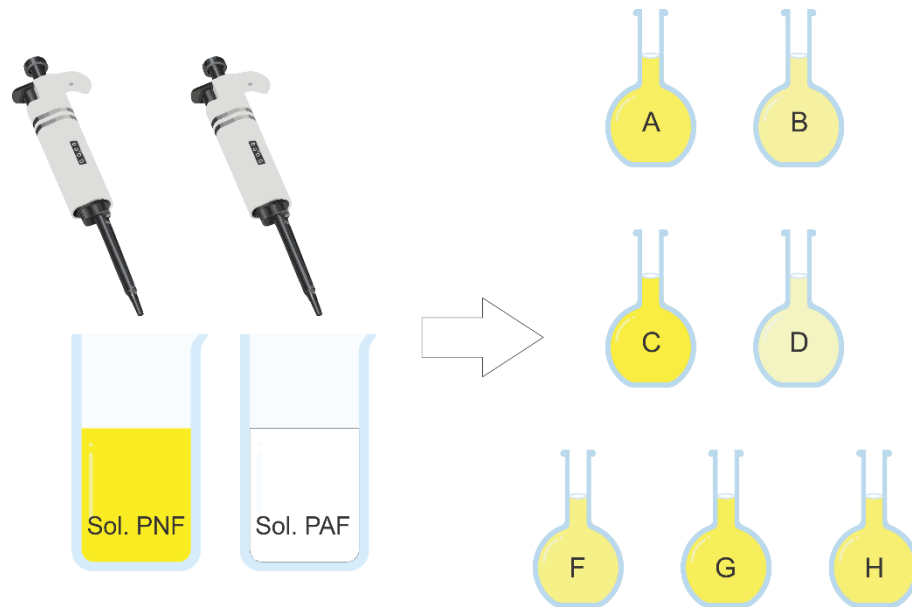
A curva foi construída com os dados obtidos em 400 nm, no qual ocorre absorção máxima do PNF em meio básico. Para ensaios com concentração do PNF superior a 20 mg L^{-1} , foram realizadas diluições com água destilada na proporção de 1:1 (5 mL da solução contendo PNF e 5 mL de água destilada). A determinação do PAF foi realizada de forma análoga à determinação do PNF, porém o comprimento de onda utilizado foi 316 nm.

Para validação do modelo de determinação do PAF, foram preparadas misturas de PNF e PAF com concentrações aleatórias, dentro da faixa de 0,4 a 20 mg L^{-1} , assim como descrito na Figura 16.

Para cada amostra foram obtidos espectros de absorção no UV-Vis com comprimentos de onda (λ) variando de 190 a 600 nm. A recuperação dos analitos foi calculada pela da Equação 6.

$$R (\%) = \frac{\text{conc.observada (mg L}^{-1}\text{)}}{\text{conc.estimada (mg L}^{-1}\text{)}} \quad (6)$$

Figura 16 - Esquema de validação do método de determinação de PAF.



Fonte: Autoria própria (2020).

Para validação deste método, os valores de recuperação foram comparados com os critérios de aceitação para recuperação estabelecidos no protocolo sobre validação de métodos fornecido pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2016).

4.3.3 Determinação de Al residual

Para determinação do alumínio residual na solução sobrenadante, o preparo das amostras foi feito de acordo com metodologia descrita no item 3030_B *Filtration for Dissolved and Suspended Metals*, do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (RICE *et al.*, 2012). As amostras foram filtradas à vácuo em membrana filtrante de ésteres mistos de celulose (MCE), com diâmetro de poro de 0,45 μm , e posteriormente acidificadas com 2 mL de ácido nítrico (2 mol L^{-1}) até pH 2.

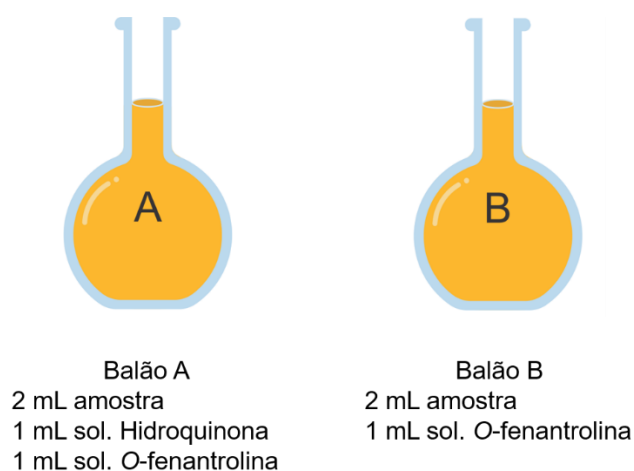
A determinação do alumínio residual foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) em um espectrofotômetro de absorção atômica GBC, modelo Avanta. As análises foram realizadas utilizando chama de acetileno, no comprimento de onda de 396,2 nm.

4.3.4 Determinação e especiação de Fe residual

As análises de determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} residuais no sobrenadante, foram realizadas no espectrofotômetro HACH, modelo DR5000, utilizando a metodologia da complexação do Fe^{2+} com *o*-fenantrolina descrita no método 3500_FeB do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (RICE *et al.*, 2012).

A determinação foi realizada conforme apresentado na Figura 17, em procedimento descrito por Benincá (2012). A determinação dos íons Fe^{2+} foi realizada de forma direta a partir da reação com a *o*-fenantrolina, no balão A. A determinação do Fe^{3+} era realizada de forma indireta, a partir da redução dos íons na presença de hidroquinona. Desta forma a concentração do Fe total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) era realizada no balão B. A concentração do Fe^{3+} foi determinada a partir da diferença entre as concentrações de Fe total e Fe^{2+} .

Figura 17 - Representação gráfica da determinação de Fe residual.



Fonte: Autoria Própria (2020).

A reação entre os íons ferrosos e a *o*-fenantrolina produz um complexo colorido com absorção em 508 nm. Desta forma, foi construída uma curva analítica utilizando sulfato ferroso amoniacal hexahidratado hidratado $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como padrão.

4.3.5 Determinação de Persulfato residual

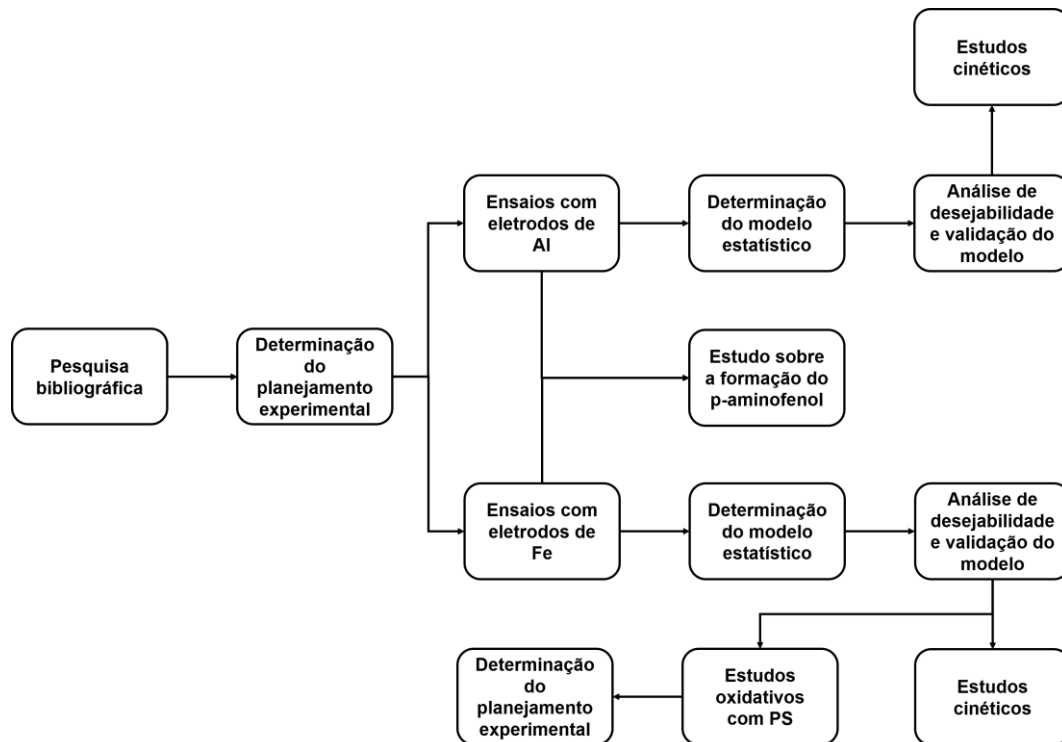
A determinação do persulfato de sódio (PS) residual foi realizada por espectroscopia UV-Vis, de acordo com o método iodométrico descrito por Liang *et al.* (2008). Este método é baseado na reação entre o PS e o iodeto de potássio na presença de bicarbonato de sódio, levando a formação de I₂, que possui forte absorção nos comprimentos de onda 352 nm e 400 nm.

Antes de cada ensaio era preparada solução contendo KI (100 g L⁻¹) e NaHCO₃ (5 g L⁻¹). Em tubos *Falcon* de 50 mL eram adicionados 40 mL desta solução e 1 mL da amostra. Após a adição da amostra, os tubos eram acondicionados em ambiente escuro para evitar a interferência da luz nos resultados. A absorbância das amostras era determinada em duplicata no $\lambda = 400$ nm. A curva analítica foi construída a partir de diluições de uma solução padrão do PS com concentração de 2380,3 mg L⁻¹ (10 mmol L⁻¹).

4.4 Planejamento experimental

Na Figura 18 é apresentado o fluxograma com as etapas referentes ao desenvolvimento do presente trabalho.

Figura 18 - Etapas de execução da pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2020).

Para o desenvolvimento do trabalho foi inicialmente desenvolvido um planejamento fatorial 2^3 , utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *surface response methodology*) para otimização do processo com a utilização do *software Statistica 10* (durante o período da licença gratuita). Para o desenvolvimento do planejamento foram utilizados como fatores os parâmetros pH, densidade de corrente e concentração de p-nitrofenol (C_{PNF}), em níveis de acordo com valores utilizados por El-Ashtouky *et al.* (2013), conforme descrito na Tabela 3. Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como eletrólito suporte na concentração de 1000 mg L^{-1} , também de acordo com El-Ashtouky *et al.* (2013). A descrição detalhada sobre a pesquisa desenvolvida por El-Ashtouky *et al.* (2013) encontra-se no item 3.2 - Processos de tratamento.

O planejamento fatorial foi aplicado para os ensaios com eletrodos de Al e Fe, tendo como variável resposta à porcentagem de remoção de PNF.

Tabela 3 - Ensaios propostos de acordo com o planejamento fatorial e respectivas condições reacionais

Ensaios	Variáveis Codificadas			Variáveis descodificadas		
	pH	j (mA cm ⁻²)	C_{PNF} (mg L ⁻¹)	pH	j (mA cm ⁻²)	C_{PNF} (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	5,22	2,94	14,12
2	1	-1	-1	8,78	2,94	14,12
3	-1	1	-1	5,22	8,06	14,12
4	1	1	-1	8,78	8,06	14,12
5	-1	-1	1	5,22	2,94	40,88
6	1	-1	1	8,78	2,94	40,88
7	-1	1	1	5,22	8,06	40,88
8	1	1	1	8,78	8,06	40,88

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; j : densidade de corrente; C_{PNF} : concentração de *p*-nitrofenol.

Fonte: Autoria Própria (2020).

A partir dos dados obtidos nos ensaios com os eletrodos de Al e Fe, foram determinados modelos estatísticos (nível de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) utilizando a eficiência de remoção do PNF como variável resposta. A partir da condição ótima apresentada nos ensaios, foi realizada a validação do modelo, comparando os dados observados experimentalmente com os dados preditos na modelagem.

Com base nas condições ótimas apresentadas nos ensaios com eletrodos de Al e Fe, foram realizados estudos cinéticos com ajuste do modelo cinético de primeira ordem aos dados experimentais, de acordo com a Equação 7.

$$\ln[C] = -k \cdot t + \ln[C_0] \quad (7)$$

Em que: C é a concentração de PNF em equilíbrio (mg L⁻¹),
 C_0 é a concentração inicial de PNF (mg L⁻¹).

Baseado nos valores ótimos de pH e densidade de corrente obtidos nos ensaios de EC com eletrodos de Fe, foram realizados ensaios com adição de persulfato de sódio (PS) no processo. Tais ensaios não foram realizados com eletrodos de Al, visto que tal metal não promove ativação do PS (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

A descrição dos parâmetros reacionais dos ensaios realizados com PS é apresentada na Tabela 4. Para o desenvolvimento dos ensaios foi utilizada solução de PNF (10 mg L⁻¹) contendo NaCl (1000 mg L⁻¹) como eletrólito suporte de acordo com procedimentos descritos por Li *et al.* (2018). As dosagens do PS foram realizadas no começo do ensaio (t = 0 s), em concentrações descritas por Zhu *et al.* (2016) e Zheng *et al.* (2019).

Tabela 4 - Condições reacionais dos ensaios realizados com PS

Ensaio	j (mA cm ⁻²)	Conc. PS (mg L ⁻¹)	Conc. NaHCO ₃ (mg L ⁻¹)
1	0	2380,30	0
2	0	2380,30	336,02
3	0	1190,15	336,02
4	8,06	476,06	0
5	8,06	1190,15	0
6	8,06	2380,30	0
7	8,06	2380,30	336,02
8	8,06	1190,15	336,02
9	8,06	0	0
10	8,06	0	336,02

Fonte: Autoria Própria (2020).

Os ensaios 1 a 3 foram conduzidos com os eletrodos de Fe, porém sem a aplicação de corrente elétrica. Desta forma foi possível analisar a performance do processo pela ativação por Fe⁰. Nos demais ensaios foi verificada a influência da corrente elétrica no processo, através da conexão dos eletrodos a fonte de alimentação. Também foi avaliada a influência de íons bicarbonato no processo, sendo que a concentração utilizada de 336,02 mg L⁻¹ (4 mmol L⁻¹) foi escolhida por ter sido verificada em publicações de águas naturais (STIFF *et al.*, 1971).

As concentrações residuais do PS e a especiação dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ liberados na solução também foram analisadas nos ensaios na presença do PS. Também foi realizado o ajuste do modelo cinético de primeira ordem para os dados de remoção de PNF nos processos envolvendo PS.

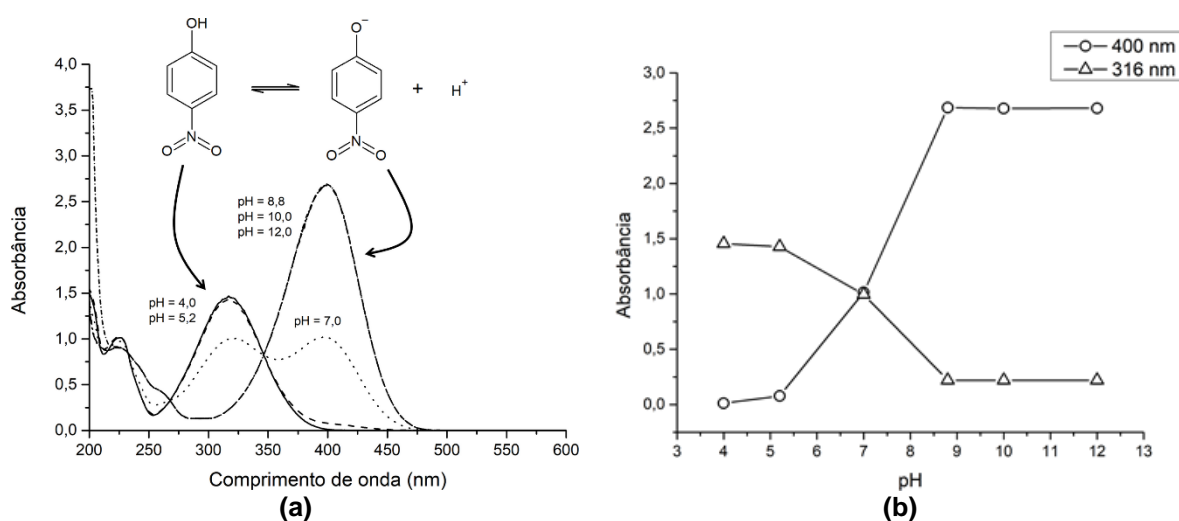
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão discutidos os resultados sobre a validação espectrofotométrica, ensaios de eletrocoagulação com eletrodos de Al e Fe e ensaios com persulfato de sódio (PS).

5.1 Validação espectrofotométrica

Para a quantificação do PNF em solução aquosa primeiramente foram analisados os espectros de absorção UV-Vis do composto e seus respectivos valores de absorbância em diferentes valores de pH, conforme apresentado na Figura 19^a e 19b.

Figura 19 - (a) Espectros de absorção no UV-Vis do PNF e (b) valores de absorbância máxima nos comprimentos de onda de 316 nm e 400 nm, ($C_{\text{PNF}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser observado, a variação do pH da solução contendo PNF acarreta no aumento do comprimento de onda de absorção máxima do composto. Segundo Oldfield *et al.* (1990), tal efeito é denominado deslocamento batocrômico que geralmente gera o efeito hiperacrômico, que por sua vez leva ao aumento da absorptividade molar do composto.

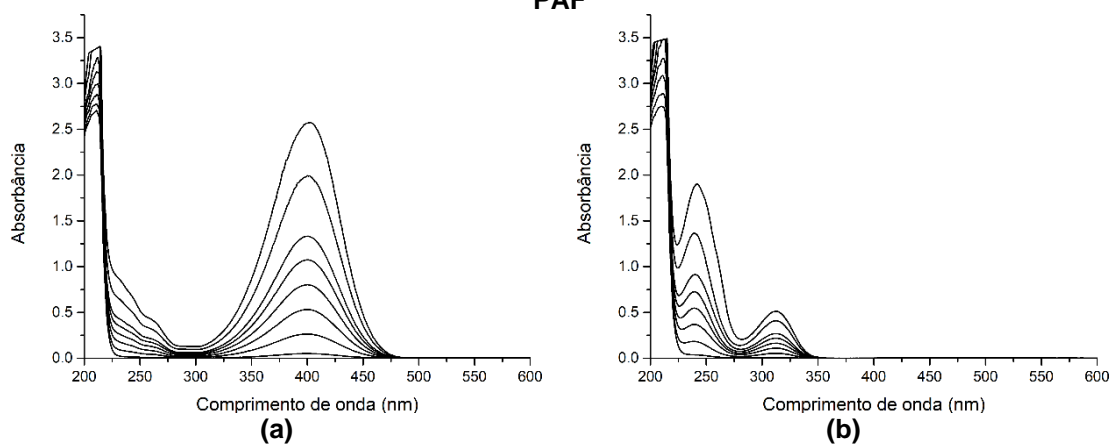
Conforme mencionado anteriormente no Quadro 1, o pKa do PNF é 7,15. Assim, o PNF se apresenta em sua forma protonada em $\text{pH} < 7,15$, com absorção máxima em 316 nm. Para $\text{pH} > 7,15$ há desprotonação do composto, que se

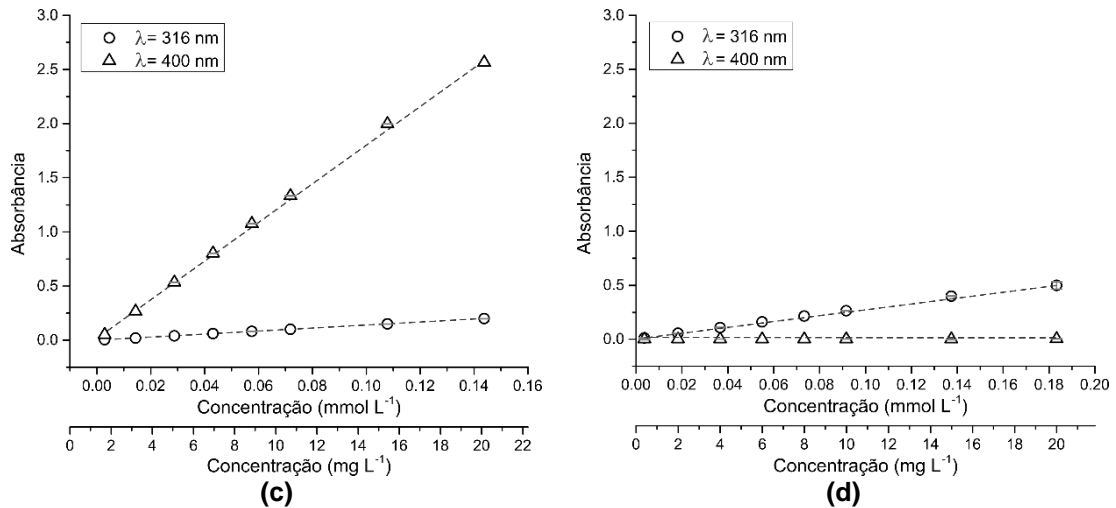
apresenta na forma de ânion *p*-nitrofenolato. O ânion *p*-nitrofenolato possui forte absorção em 400 nm.

Para construção da curva analítica, foram observados os valores de absorbância máxima do PNF nos diferentes valores de pH, conforme apresentado na Figura 19b. Observando a estabilidade dos valores de absorbância em $\lambda = 400$ nm em pH básico (pH > 8,80), optou-se por construir a curva analítica com os valores de absorbância nesse comprimento de onda, realizando o ajuste do pH $\cong 12$ com solução de NaOH 2 mol L⁻¹. Após a verificação das condições ótimas para a determinação do PNF, foi realizada a determinação da curva analítica do PAF em $\lambda = 316$ nm, seguindo as mesmas condições de pH (pH $\cong 12$).

As curvas analíticas do PNF e PAF são apresentadas na Figura 20. Analisando os espectros de varredura, são observadas as bandas de absorção máxima dos dois compostos. Na Figura 20a, pode-se verificar o pico do PNF em $\lambda = 400$ nm, também é possível observar que o composto possui absorção em $\lambda = 316$ nm. No espectro do PAF (Figura 20b) é verificado o pico de absorção máxima do composto em $\lambda = 316$ nm, e absorção nula em $\lambda = 400$ nm.

Figura 20 - Espectros de varredura do (a) PNF e (b) PAF e curvas analíticas do (c) PNF e (d) PAF





Fonte: Autoria Própria (2020).

De tal forma, considerando uma mistura dos dois compostos, o pico de absorção máxima do PNF não sofre influência devido à presença do PAF. Porém, o pico de absorção máxima do PAF apresenta distorções de acordo com a presença do PNF. Assim, as curvas analíticas foram determinadas, como apresentado nas Figuras 20c e 20d.

Portanto, a determinação do PNF foi realizada de forma direta, substituindo o valor de absorbância na equação de ajuste linear da curva analítica. Para a determinação do PAF, foi necessária a utilização de um sistema de equações, anteriormente discutido no item 4.3.2. Para a validação do método, foram determinados alguns parâmetros, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros inerentes as curvas analíticas do PNF e PAF

Parâmetro	PNF	PAF
Ajuste linear	$y = a + b \cdot x$	
a	0,0085 (0,0065)	0,0131 (0,0106)
b	0,1325 (0,0006)	0,0243 (0,0005)
R ²	0,9999	0,9971
LOD (mg L ⁻¹)	0,02	0,08
LOQ (mg L ⁻¹)	0,05	0,24
ϵ_{316} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	1,3896	2,7564
ϵ_{400} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	18,011	0

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar que os valores dos coeficientes de determinação (R²) para as curvas do PNF e PAF indicam alta correlação entre a absorbância das amostras e a concentração dos respectivos analitos (SKOOG *et al.*, 2016). O cálculo dos limites

ópticos de detecção e quantificação seguiram o protocolo sobre validação de métodos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2016).

Para validação da aplicação dos sistemas de equações na determinação do PAF, foram realizados ensaios de recuperação dos analitos em amostras de misturas de PAF e PNF. Os valores reais e obtidos através do método podem ser observados na Tabela 6. Conforme pode ser observado, foram preparadas 7 misturas contendo concentrações aleatórias de PNF e PAF. Os espectros de varredura UV-Vis para cada amostra são apresentados no Apêndice B. De acordo com o INMETRO (2016), as taxas de recuperação aceitáveis variam entre 80 a 110% para analitos em concentrações na ordem de 10 mg L^{-1} .

Tabela 6 - Recuperação dos analitos em misturas aleatórias

Amostra	PNF			PAF		
	Valor real (mg L^{-1})	Valor obtido (mg L^{-1})	R (%)	Valor real (mg L^{-1})	Valor obtido (mg L^{-1})	R (%)
A	10,00	10,38	104	6,00	6,07	101
B	3,00	3,08	103	8,00	8,24	103
C	8,00	8,41	105	2,00	1,94	97
D	6,00	6,19	103	4,00	3,97	99
E	4,00	4,15	104	3,00	2,93	98
F	0,40	0,39	98	0,40	0,22	55
G	1,00	1,01	101	10,00	10,29	103

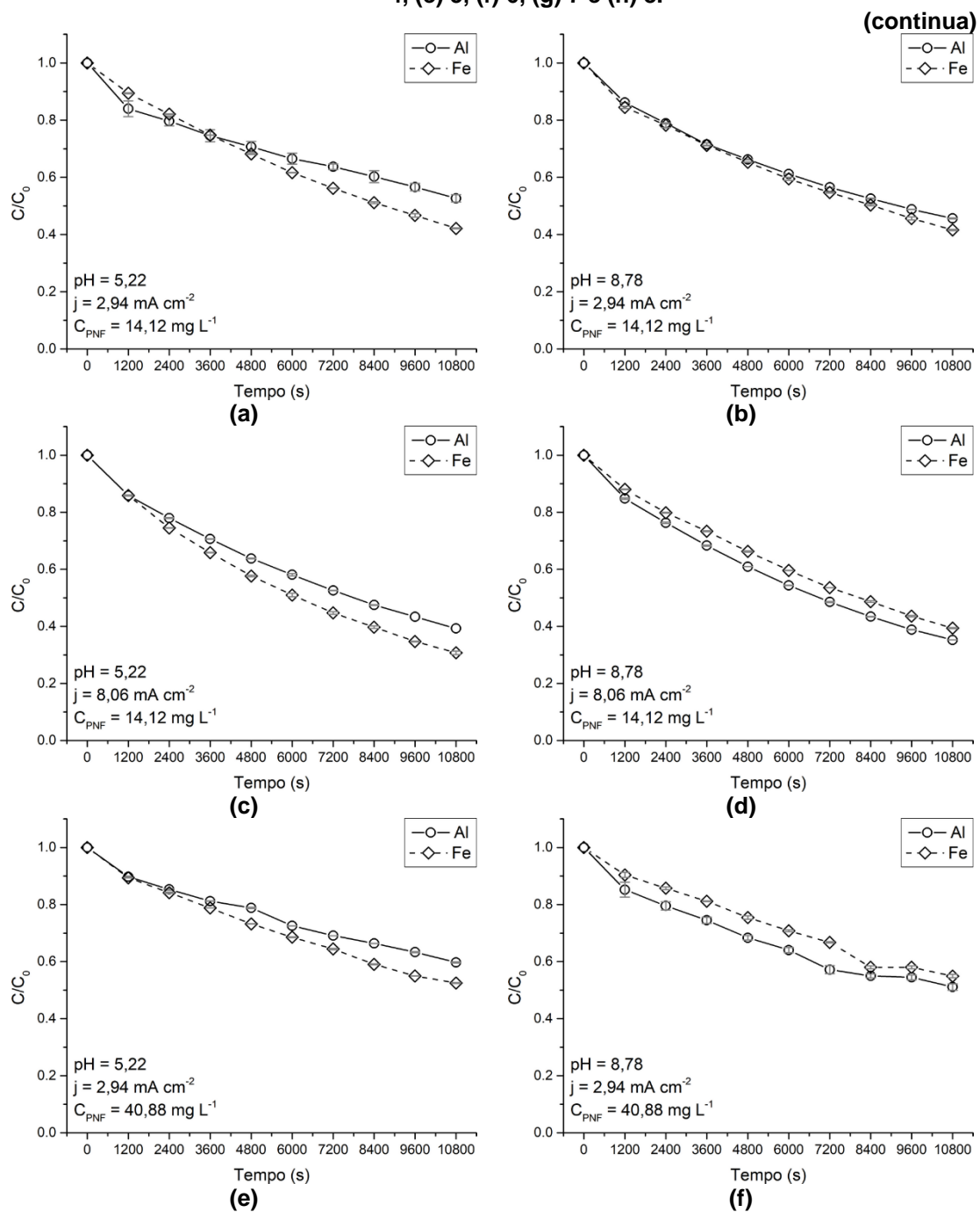
Fonte: Autoria própria (2020).

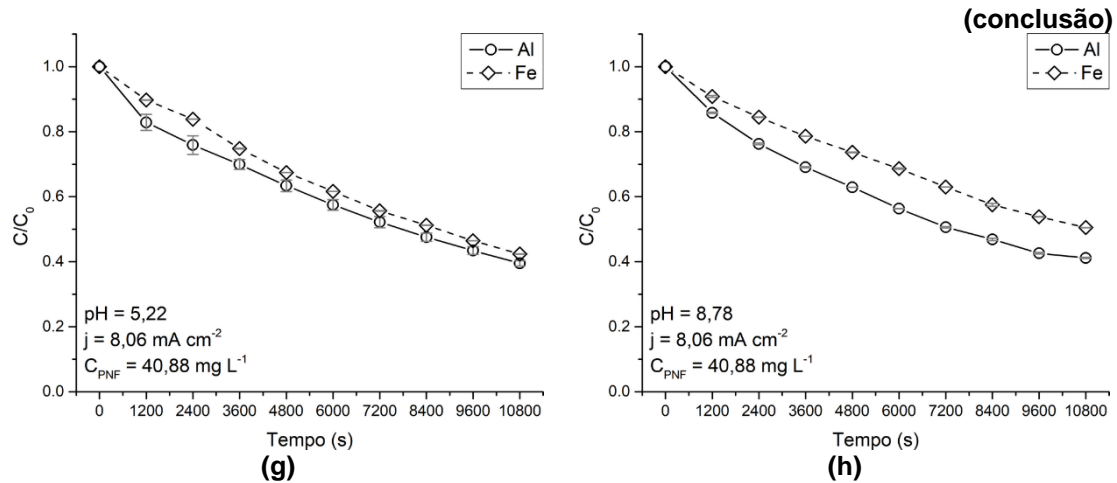
Pode-se observar na Tabela 6 que as taxas de recuperação dos analitos apresentaram valores aceitáveis, exceto para a amostra “F”. A baixa taxa de recuperação de PAF pode estar relacionada à baixa concentração do analito na amostra. Desta forma, os resultados são aceitáveis em concentrações acima de 2 mg L^{-1} . Sendo assim, o método pode ser considerado validado.

5.2 Planejamento experimental para eletrocoagulação (EC) com eletrodos de Al e Fe

Na Figura 21 são apresentados os gráficos de remoção de PNF ao longo do tempo, que foram realizados de acordo com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 3.

Figura 21 - Remoção do PNF nos ensaios realizados com eletrodos de Al e Fe e respectivas condições reacionais, de acordo com os ensaios do planejamento fatorial: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.





Fonte: Autoria própria (2020).

Como observado na Figura 21, para os ensaios com eletrodos de Al, foram observadas eficiências de remoção entre 40% (Fig. 21e) a 65% (Fig. 21d). Para os eletrodos de Fe as eficiências de remoção variaram entre 47% (Fig. 21e) a 69% (Fig. 21c). As máximas remoções foram observadas em pH = 8,78; $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{PNF}} = 14,12 \text{ mg L}^{-1}$ para os eletrodos de Al e pH = 5,22; $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{PNF}} = 14,12 \text{ mg L}^{-1}$ para os eletrodos de Fe.

Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008) observaram remoção de 99% do PNF (20 mg L^{-1}) em solução aquosa utilizando eletrodos de aço com densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em 600 s de reação. Os autores observaram a influência do eletrólito suporte no processo, variando a concentração de eletrólito suporte (NaCl) entre 200 a 500 mg L^{-1} .

A presença de um eletrólito suporte é de grande importância, a fim de promover a condução de cargas elétricas na solução aquosa (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008) verificaram o aumento da eficiência de remoção de PNF com o aumento da concentração de NaCl, obtendo como valor ótimo 300 mg L^{-1} . Comportamentos similares foram reportados por outros pesquisadores (DANESHVAR; ASHASSI-SORKHABI; TIZPAR, 2003; EL-ASHTOUKHY *et al.* 2013). No presente trabalho a concentração de NaCl foi de 1000 mg L^{-1} . Assim como descrito por El-Ashtoukhy *et al.* (2013), elevando a concentração de NaCl, leva ao aumento da condutividade assim como uma maior disponibilidade de ânions Cl^- , que podem levar a formação de compostos oxidantes.

Outro fator de relevância na comparação entre o presente trabalho e o desenvolvido por Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008) é o volume

de solução a ser tratada. Modirshahala e colaboradores utilizaram volume de 250 mL, no presente trabalho foi utilizado volume de 15 L. O aumento na escala de reatores pode influenciar diversos parâmetros como transferência e transporte de massa, potencial da célula e fluxo. Tal aumento na escala pode contribuir de forma negativa na eficiência dos processos eletroquímicos (SULAYMON; ABBAR, 2012; WALSH; READE, 1994).

A distância entre eletrodos nos processos de EC também é um parâmetro de relevância. O espaçamento entre os eletrodos deve ser suficiente para que ocorra a difusão e transferência de massa das espécies geradas eletroquimicamente. Porém, com o aumento da distância ocorre maior resistência ôhmica entre os eletrodos, causando maior diferença de potencial entre os eletrodos e conseqüentemente maior consumo de energia (MARTÍNEZ-VILLAFANE *et al.*, 2009).

Poucos estudos têm sido reportados utilizando a EC na remoção do PNF na literatura científica, com destaque para o trabalho anteriormente discutido de Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-aghdam (2008). Diversos autores estudaram a remoção de compostos similares, como nitrofenóis e fenóis.

El-Ashtoukhy *et al.* (2013) verificaram remoção de *o*-nitrofenol, isômero do *p*-nitrofenol, utilizando eletrodos de Al, com concentração inicial de 40 mg L⁻¹. Foram obtidas eficiências de remoção de até 84,5% com densidade de corrente de 8,59 mA cm⁻², pH 7, concentração de NaCl de 1000 mg L⁻¹ e temperatura de 25°C, em 10800 s de tratamento.

Karami, Elyasi e Amani (2018) avaliaram a remoção de fenol em solução aquosa utilizando eletrodos de Al de acordo com planejamento composto central variando pH (2 a 10), concentração de fenol (5 a 100 mg L⁻¹), distância entre eletrodos (1 a 6 cm), voltagem (5 a 25 V) e tempo de tratamento (600 a 4800 s), sem a presença de eletrólito suporte. Os autores obtiveram a condição ótima da eficiência de remoção de fenóis em solução aquosa de 90,6% em pH 6,37, concentração de fenol de 14,23 mg L⁻¹, distância entre eletrodos de 2,20 cm, voltagem de 16,46 V e tempo de tratamento de 2679 s.

Em comparação ao presente trabalho pode-se observar a relação da distância entre eletrodos e a voltagem. Os autores obtiveram voltagem de 16,46 V utilizando a distância de 2,20 cm entre os eletrodos. No presente trabalho foi obtida voltagem de 5,30 V na condição ótima utilizando distância de 1,0 cm entre os eletrodos. Segundo Hakizimana *et al.* (2017), o espaçamento dos eletrodos é de grande importância, pois

eletrodos muito próximos não permitem a difusão das espécies coagulantes para o meio. Porém quanto maior a distância, maior será a resistência elétrica entre os eletrodos, dificultando as reações eletroquímicas.

Maiores valores na voltagem também podem levar ao maior consumo de energia (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). Outro fato que pode colaborar para obtenção de maior voltagem é a ausência de eletrólito suporte que pode aumentar a condutividade do meio, e conseqüentemente diminuir a resistência elétrica entre os eletrodos, conforme observado por outros autores (AGOSTINHO *et al.*, 2004; KARAMI, ELYASI E AMANI, 2018; MOUEDHEN *et al.*, 2008). A influência de cada parâmetro no processo será discutida no item 5.2.1.

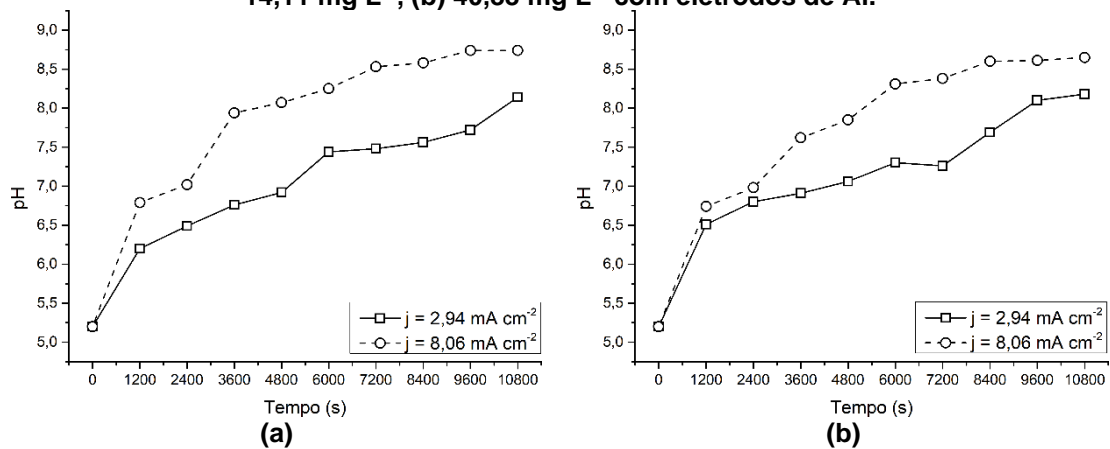
5.2.1 Influência dos parâmetros no processo de EC

5.2.1.1 pH e temperatura do meio reacional

Conforme descrito anteriormente, o pH possui papel fundamental no processo de eletrocoagulação. Fatores como solubilidade dos metais, protonação ou desprotonação do PNF e formação de espécies coagulantes são dependentes do pH (MOUEDHEN *et al.*, 2008).

Na Figura 22 são apresentadas as variações de pH durante os ensaios de EC com $\text{pH}_i = 5,22$.

Figura 22 - Variação do pH nos ensaios com $\text{pH}_i = 5,22$ em diferentes concentrações de PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ com eletrodos de Al.



Fonte: Autoria própria (2020).

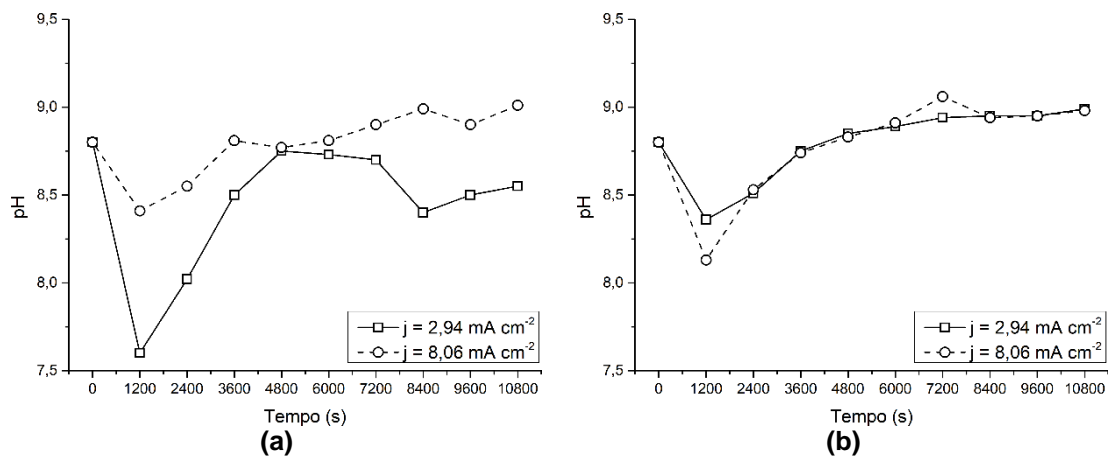
Nos processos de EC com pH_i ácido, o aumento do valor do pH ao longo do processo pode ser explicado devido à formação de íons hidroxila que ocorre no cátodo (ADHOUM *et al.*, 2004, KOBYA *et al.*, 2006), dentre outros fenômenos.

Em soluções com pH_i ácido, o CO_2 dissolvido no meio, associado ao equilíbrio químico carbonato/ácido carbônico, pode ser removido por *stripping* devido ao fluxo gasoso de H_2 produzido no cátodo durante a EC que pode acarretar no aumento do pH (CHEN; CHEN; YUE, 2000; COHEN; KIRCHMANN, 2004; SAFARI; AGHDAM; KARIMINIA, 2015).

Outro possível fenômeno para aumento do pH pode ser observado na presença de ânions como Cl^- e SO_4^{2-} . Os cloretos e sulfatos podem realizar troca iônica com as hidroxilas presentes no $\text{Al}(\text{OH})_3$, liberando os ânions OH^- para solução, acarretando no aumento do pH (CHEN; CHEN; YUE, 2000).

Em ensaios de eletrocoagulação com pH_i básico (Figura 23) foi observado comportamento adverso do obtido nos ensaios com pH_i ácido (Figura 22).

Figura 23 - Variação do pH nos ensaios com $\text{pH}_i = 8,78$ em diferentes concentrações de PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ com eletrodos de Al.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na Figura 23, observa-se ligeiro decréscimo no pH nos primeiros 1200 s, seguido do aumento no pH até atingir 10800 s de tratamento. Nos ensaios com $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$, foi observada diminuição no valor de pH de 8,78 para 7,60 nos ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$ e para 8,41 nos ensaios com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$. Comportamento semelhante foi observado para os ensaios com $C_{\text{PNF}} = 40,88 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 23b).

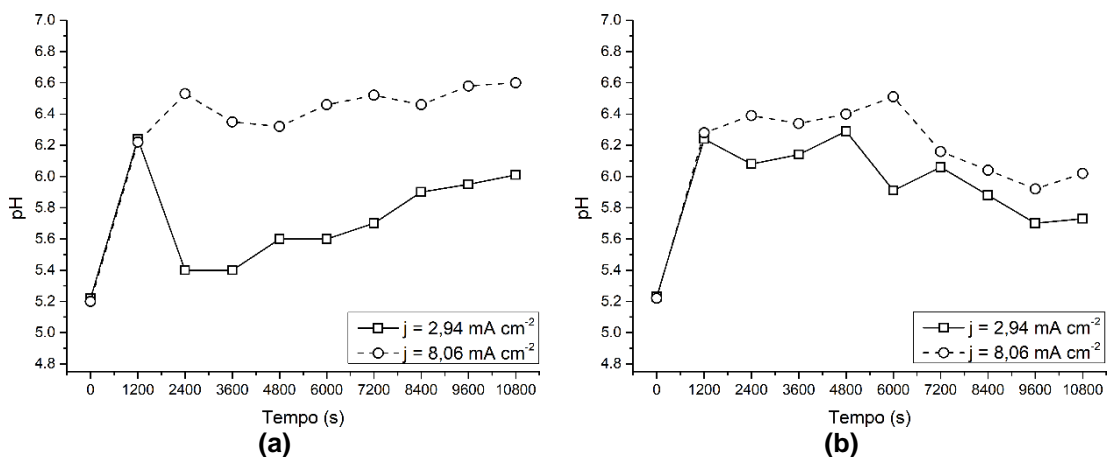
No processo de eletrocoagulação em soluções com pH_i básico a queda no pH ao longo do processo pode ocorrer pela formação de espécies monoméricas dos agentes coagulantes (Reações 5 a 9) que liberam cátions H^+ no meio, e consequentemente à diminuição do pH. Em soluções contendo NaCl como eletrólito suporte, a formação do ácido hipocloroso (Reações 19 e 20) também pode promover diminuição do pH (CHEN; CHEN; YUE, 2000).

A estabilização do pH final nos experimentos observada em valores próximos a 8,65 (0,35) é decorrente da capacidade de tamponamento do sistema $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})_3$, de acordo com a Reação 10 (HENDRICKS, 2006; KOBAYA *et al.*, 2006).

Outros autores reportaram comportamentos semelhantes da variação do pH durante o processo de EC. Liu e Wu (2019) verificaram remoção do corante azul de metileno em solução aquosa de 30 mg L^{-1} , com eletrodos de alumínio em densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} . Como eletrólito suporte foi adicionada solução de NaCl com concentração de 1168 mg L^{-1} . Os autores observaram aumento no pH para ensaios realizados em pH_i ácido e decréscimo do pH ao longo do processo em ensaios com pH_i básico, conforme observado no presente trabalho.

Na Figura 24 é apresentada a variação do pH em ensaios com $\text{pH}_i = 5,22$ com eletrodos de Fe.

Figura 24 - Variação do pH nos ensaios com $\text{pH}_i = 5,22$ em diferentes concentrações do PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando eletrodos de Fe.



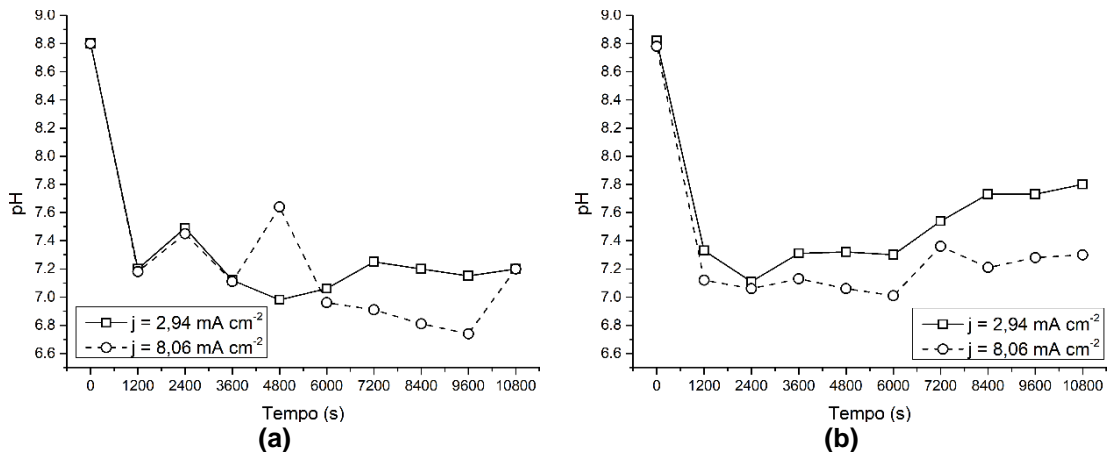
Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar aumento do pH durante o processo para os ensaios com $\text{pH}_i = 5,22$. Na Figura 25a, podem ser observados valores de pH final de 6,01 e 6,60 nos ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Na Figura 25b

os valores finais observados são 5,73 e 6,02 nos ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente.

Para os ensaios com $\text{pH}_i = 8,78$ foi observado decréscimo no valor do pH, assim como apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Variação do pH nos ensaios com $\text{pH}_i = 8,78$ em diferentes concentrações do PNF (a) $14,11 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $40,88 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando eletrodos de Fe.



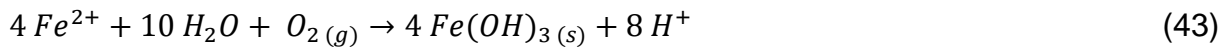
Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar na Figura 26a que o pH final permaneceu em 7,20 para os ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$. Na Figura 26b pode ser observado valor maior de pH final de 7,80 para o ensaio com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e 7,30 para o ensaio com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$.

Para os ensaios com pH inicial ácido, pode-se observar uma tendência de aumento do pH ao longo do processo, de forma análoga ao observado para os eletrodos de Al. Comparando os ensaios com $\text{pH}_i = 5,22$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{PNF}} = 14,12 \text{ mg L}^{-1}$, observa-se os valores de pH final em 9,01 e 7,20 para os eletrodos de Al e Fe, respectivamente.

O aumento do pH com eletrodos de Fe é menor comparado ao observado em eletrodos de Al. Conforme descrito anteriormente as reações eletroquímicas envolvendo eletrodos de Fe são mais complexas que as envolvendo eletrodos de Al. A complexidade se deve principalmente às reações redox envolvendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

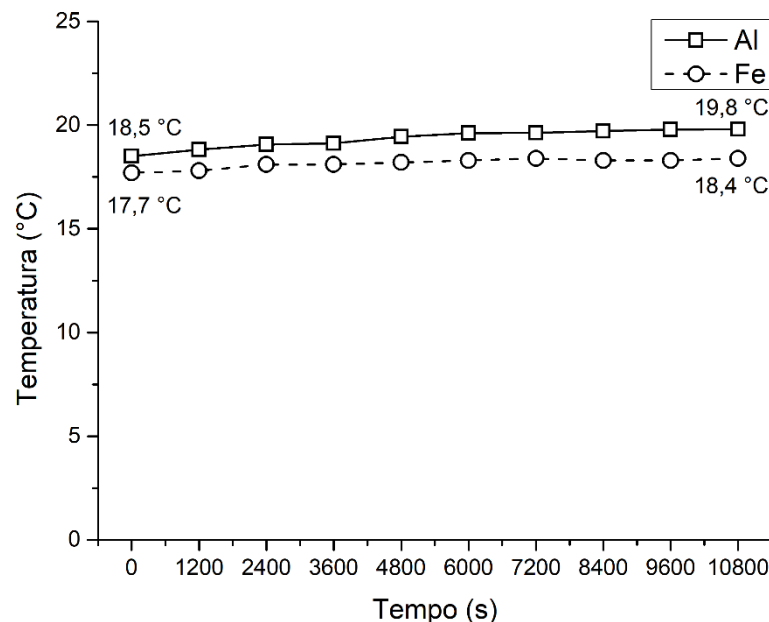
Na presença de O_2 dissolvido na fase aquosa, o Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+} , liberando íons H^+ no meio reacional (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017), como apresentado na Reação 43.



A Reação 43 é favorecida em $pH > 7,50$ o que corrobora com o mecanismo de formação de cátions H^+ e conseqüentemente decréscimo do pH (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). O processo descrito na Reação 43 também pode explicar a diminuição do pH final em ensaios com pH inicial básico, assim como apresentado na Figura 25.

Na Figura 26 é apresentada a variação da temperatura durante os processos de EC.

Figura 26 - Variação da temperatura no processo de EC com eletrodos de Al e Fe. $pH_i = 5,22$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, $C_{PNF} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Conforme observado na Figura 26, para os ensaios de EC com eletrodos de Al foi observado aumento de $1,3^{\circ}\text{C}$ durante o processo, para os eletrodos de Fe foi observado aumento de $0,7^{\circ}\text{C}$.

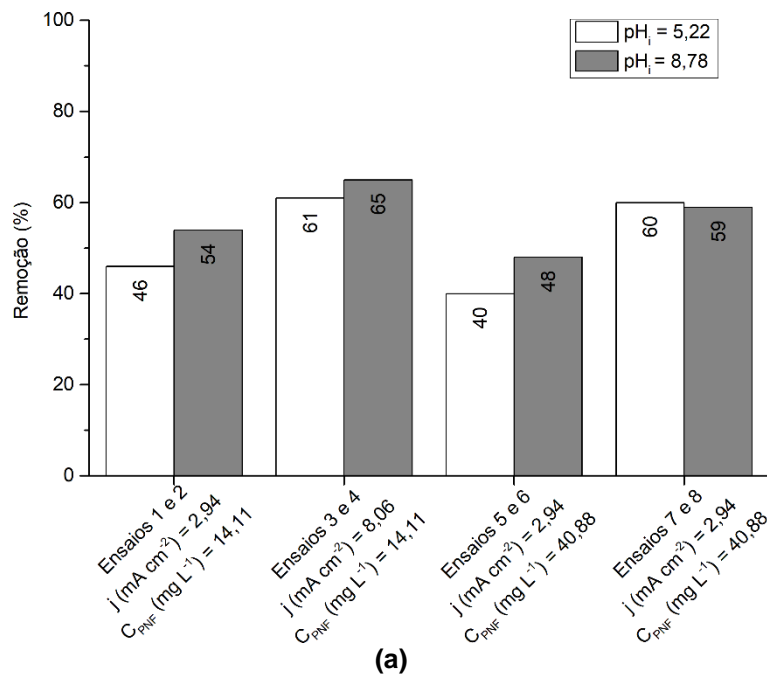
A influência da temperatura é também observada nos processos da EC (DEMIRCI; ÖZBEYAZ, 2019). Segundo o princípio de *Le Chatelier*, o aumento na temperatura favorece a velocidade as reações envolvidas na EC (ATKINS; PAULA, 2010). Porém, com o aumento da temperatura, outros fatores podem prejudicar a eficiência do processo da EC. Em temperaturas superiores a 60°C pode ocorrer

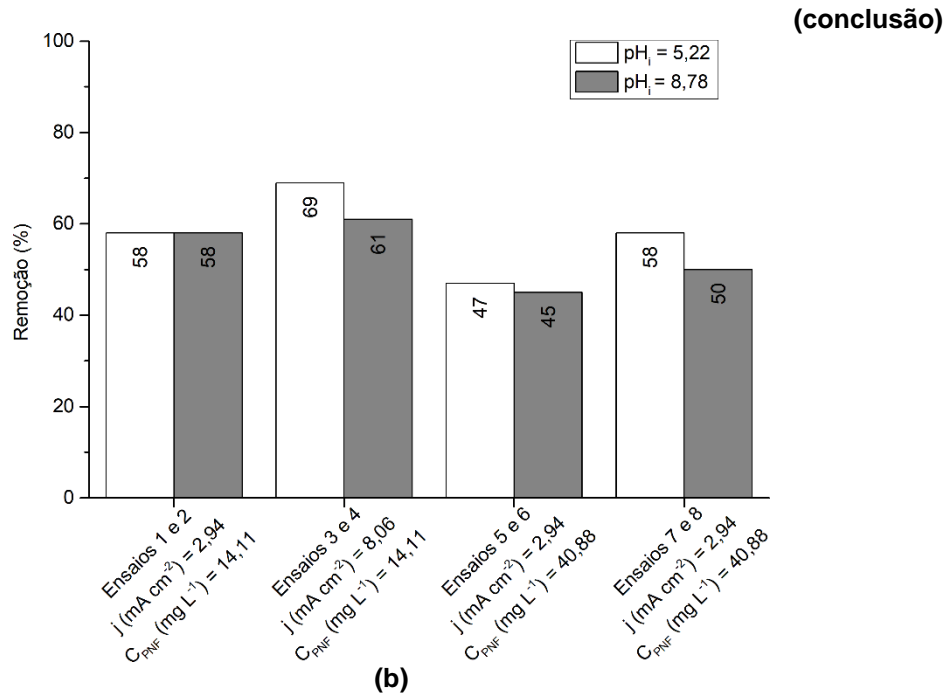
diminuição nos poros das estruturas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que pode aumentar a densidade dos flocos e promover sua deposição na superfície dos eletrodos (CHEN, 2004). O aumento na temperatura também acarreta no aumento da solubilidade do Al^{3+} , dificultando a precipitação dos agentes coagulantes (DEMIRCI; ÖZBEYAZ, 2019).

Conforme apresentado na Figura 26 para o processo da EC, foi observado aumento de 1,3 °C com eletrodos de Al e aumento de 0,7 °C com eletrodos de Fe. Brächer (2018) também observou aumento da temperatura do esgoto sanitário de 22°C para 48°C em um reator de 1 L, aplicando densidade de corrente $j = 22,2 \text{ mA cm}^{-2}$, distância entre os eletrodos (Al) de 3 cm e tempo de 1200 s.

Na Figura 27 são apresentadas as comparações entre as eficiências de remoção em ensaios com diferentes valores de pH_i . Nos ensaios com eletrodos de Al é possível observar aumento médio de 6% na eficiência de remoção em pH básico, comparando os ensaios 1 e 2, 3 e 4, e 5 e 6. Para os ensaios 7 e 8 é observado decréscimo de 1% na remoção do PNF em pH básico.

Figura 27 - Eficiência de remoção do PNF de acordo com o pH_i para eletrodos de (a) Al, (b) Fe. (continua)





Fonte: Autoria própria (2020).

Comparando os processos com eletrodos de Fe, para os ensaios 1 e 2 não foi observada diferença entre as eficiências de remoção. Ao comparar os ensaios 3 e 4, 5 e 6, e 7 e 8, é possível observar aumento médio de 6% para os ensaios em meio ácido, quando comparados aos ensaios em meio básico.

De acordo com a literatura, a faixa ideal de pH para remoção de poluentes por EC com eletrodos de Al é entre 5 e 9, com produção máxima de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os flocos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ possuem grande área superficial, permitindo a adsorção dos poluentes em sua superfície (LIU; WU, 2019).

Ao observar a evolução do pH para o eletrodo de Fe na menor concentração de PNF, Figura 24(b), pode-se verificar que a melhor eficiência de remoção do poluente encontrou-se nesta faixa de pH (5 a 9). Valores de pH próximos a 2-3 promovem formação da espécie catiônica $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Contudo, valores de pH acima de 9 levam à formação da espécie solúvel $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, e conseqüentemente a não formação de coagulantes (IZADI *et al.*, 2018).

El-Ashtoukhy *et al.* (2013) observaram eficiência de remoção de 53% de compostos fenólicos em pH_i 5 e 70% em pH_i 9, na concentração de 40 mg L^{-1} e densidade de corrente igual a $8,59 \text{ mA cm}^{-2}$. Karami, Elyasi e Amani (2018) obtiveram máxima eficiência de remoção de fenol (90%) com o aumento do pH_i de 2 a 7.

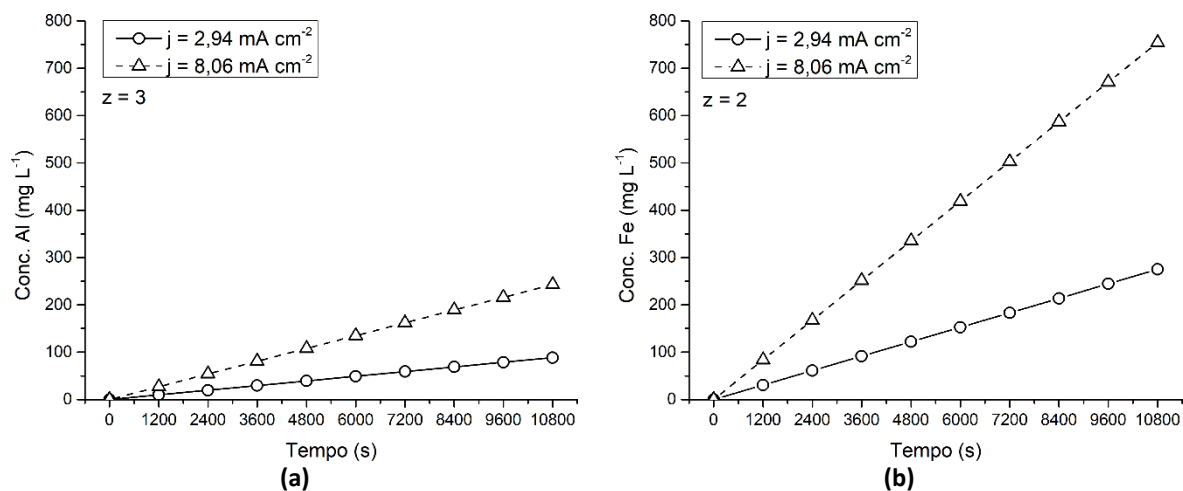
Além do pH do meio reacional, outro fator interveniente na EC é a densidade de corrente, a qual será discutida no próximo tópico.

5.2.1.2 Densidade de corrente (j)

A densidade de corrente é um dos parâmetros que exercem maior influência sob a oxidação anódica dos eletrodos e consequentemente, de liberação dos cátions metálicos no meio. Desta forma, a maior corrente aplicada nos eletrodos induziu à maior formação de espécies coagulantes, e consequentemente em maiores eficiências de remoção (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

O cálculo teórico da dissolução eletroquímica dos eletrodos pode ser realizado da lei de Faraday (Equação 2). Na Figura 28 são apresentadas as concentrações teóricas de cátions metálicos ao longo dos ensaios.

Figura 28 - Estimativa da eletrodissolução dos cátions (a) Al^{3+} e (b) Fe^{2+} de acordo com a lei de Faraday

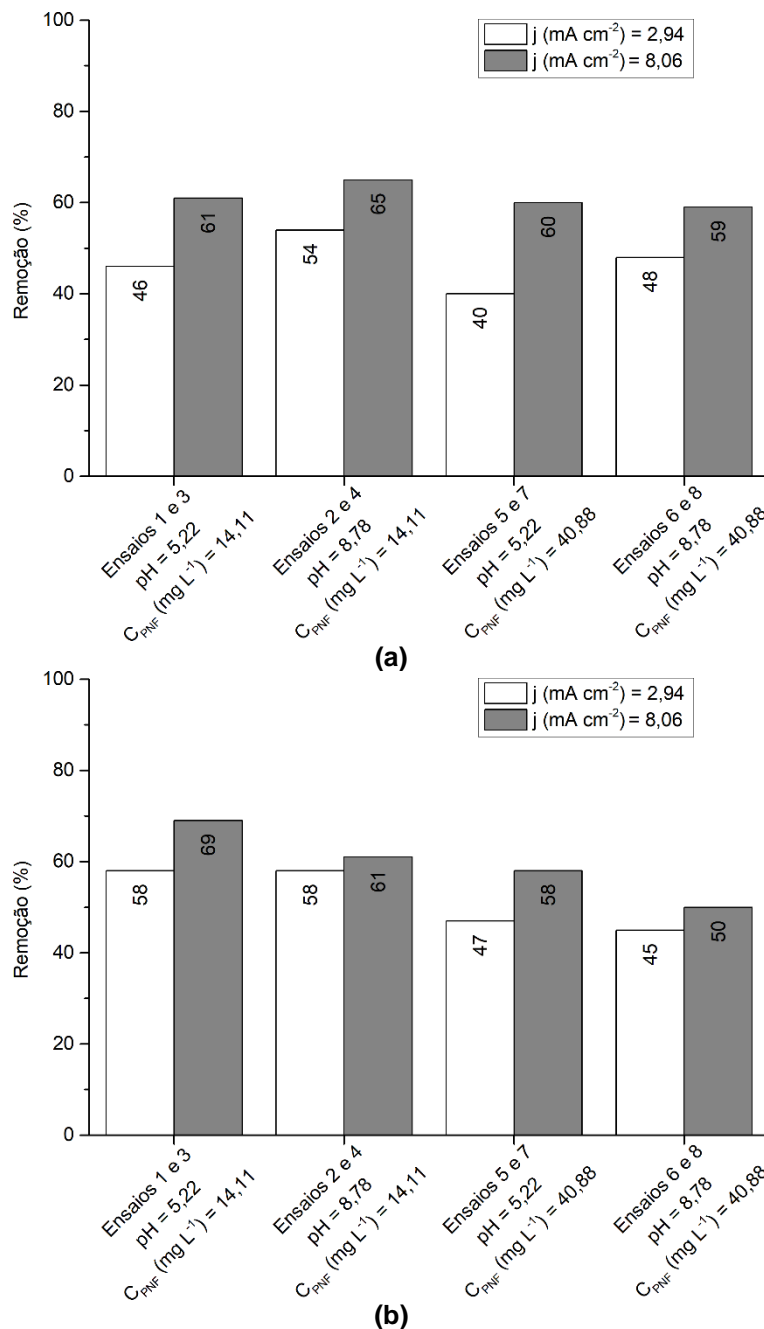


Fonte: Autoria própria (2020).

É possível observar maiores concentrações de metal dissolvido dos eletrodos de Fe para os mesmos valores de densidade de corrente devido à carga necessária para que ocorra a reação eletroquímica de oxidação dos eletrodos. Como na oxidação do Al são envolvidos 3 elétrons, a demanda de cargas para ocorrência da reação é maior, e portanto, a liberação de cátions é menor quando comparada a do Fe (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Na Figura 29 é possível observar maior eficiência na remoção do PNF em maiores valores de densidade de corrente em todos os ensaios. Para ensaios com eletrodos de Al foi observado aumento de 14% na eficiência média de remoção nos ensaios com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, quando comparados aos ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$. A maior eficiência foi obtida no ensaio 4 com 65% de remoção em $\text{pH} = 8,78$ e $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 29 - Eficiência de remoção do PNF de acordo com a densidade de corrente (j) aplicada nos eletrodos de (a) Al, (b) Fe.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nos ensaios com eletrodos de Fe foi observado aumento de 7,50% na eficiência média de remoção nos ensaios com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, quando comparados aos ensaios com $j = 2,94 \text{ mA cm}^{-2}$. A maior eficiência foi obtida no ensaio 3 com 69% de remoção em $\text{pH} = 5,22$ e $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$.

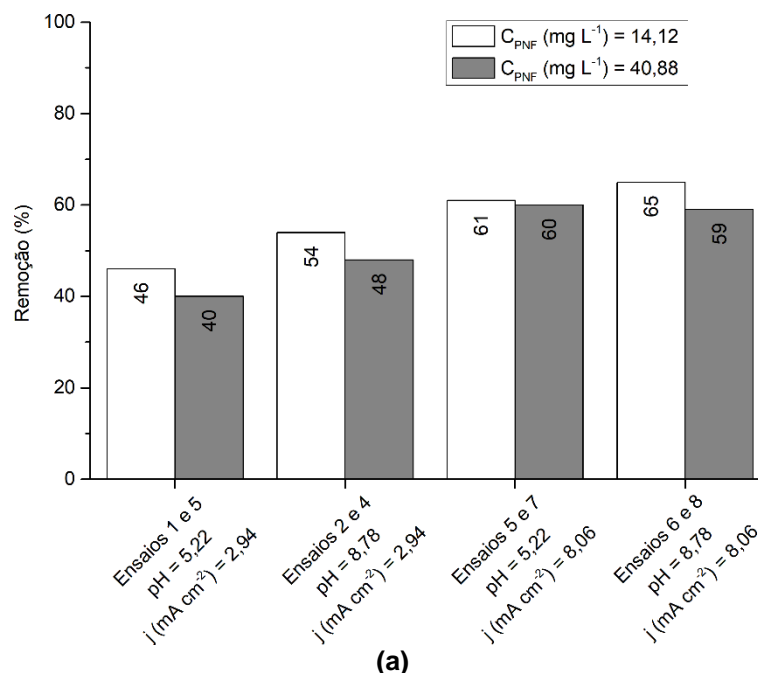
El-Ashtoukhy *et al.* (2013) obtiveram remoções de 53% com $j = 2,45 \text{ mA cm}^{-2}$ e de 85% com $j = 8,59 \text{ mA cm}^{-2}$ ao tratarem solução contendo compostos fenólicos em $\text{pH}_i = 7,00$ e $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$. Ozyonar e Aksoy (2016) observaram aumento de 72% para 89% na eficiência de remoção de ácido salicílico (AS de 100 mg L^{-1}) em $\text{pH}_i = 6$ e 2700 s de reação aumentando a densidade de corrente de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com eletrodos de Al conectados em modo monopolar paralelo (MP-P).

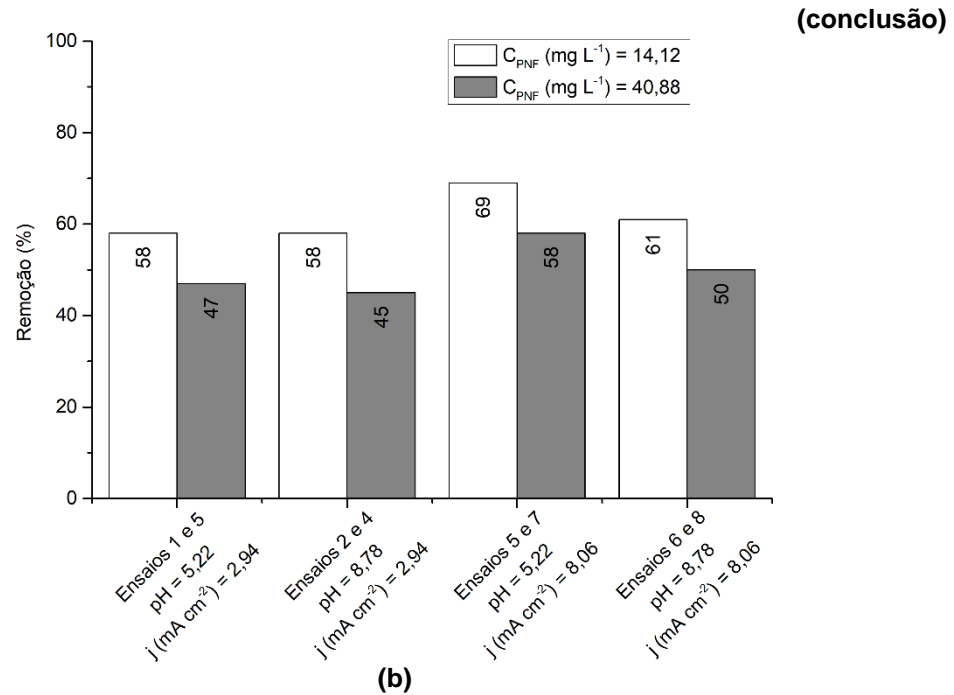
Outro fator interveniente no comportamento da EC é a concentração do poluente, o parâmetro será discutido no próximo item.

5.2.1.3 Concentração do PNF (C_{PNF})

O efeito da concentração do PNF no processo pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Eficiência de remoção do PNF de acordo com concentração do PNF (C_{PNF}) nos ensaios com eletrodos de (a) Al, (b) Fe.





Fonte: Autoria própria (2020).

A comparação dos resultados foi realizada entre ensaios com densidade de corrente e pH iniciais iguais. A quantidade de espécies coagulantes formadas e de espécies oxidantes eletroquimicamente formadas acarretaram em menores eficiências de remoção, conforme aumento da concentração inicial do PNF.

Conforme observado na Figura 29, o aumento na concentração do PNF acarretou na diminuição das eficiências de remoção em todos os ensaios. Para os eletrodos de Al foi observada diminuição da eficiência média de remoção de 4,75% com aumento da C_{PNF} de 14,11 para 40,88 mg L⁻¹. Para os eletrodos de Fe, a diminuição na eficiência de remoção foi de 11,50%.

Ashtoukhy *et al.* (2013) observaram remoções de 83% para ensaios com 40 mg L⁻¹ de fenol e 100% para soluções contendo 10 mg L⁻¹ de fenol. Karami, Elyasi e Amani (2018) obtiveram redução da eficiência de remoção de fenol de 94% para 80% com aumento da concentração do poluente de 5 para 100 mg L⁻¹. Ozyonar e Aksoy (2016) verificaram redução da eficiência da remoção de 89% para 22% variando a concentração de ácido salicílico (AS) entre 50 a 500 mg L⁻¹.

Além da produção de espécies coagulantes, a liberação de metais residuais no efluente é outro parâmetro de importância em processos de EC com eletrodos de Fe e Al. A liberação de metais residuais (Al e Fe) será discutida no próximo tópico.

5.2.2. Determinação de metais residuais

No seguinte tópico são discutidos os resultados referentes à liberação de metais na solução sobrenadante durante o processo de EC.

5.2.2.1 Al residual

Na Tabela 7 são apresentadas as condições reacionais de cada ensaio e as respectivas concentrações de Al residual determinadas após 10800 s de reação, com 6 replicatas para cada amostra.

Tabela 7 - Parâmetros reacionais e concentrações de Al residual nos respectivos ensaios.

Ensaio	pH _i	pH _f	j (mA cm ⁻²)	C _{PNF} (mg L ⁻¹)	Conc. Al (mg L ⁻¹)
1	5,22	8,14	2,94	14,12	1,02 (0,05)
2	8,78	8,55	2,94	14,12	6,00 (0,35)
3	5,22	8,74	8,06	14,12	2,07 (0,25)
4	8,78	9,01	8,06	14,12	6,87 (0,20)
5	5,22	8,18	2,94	40,88	1,71 (0,42)
6	8,78	8,99	2,94	40,88	6,10 (0,36)
7	5,22	8,65	8,06	40,88	1,93 (0,29)
8	8,78	8,98	8,06	40,88	6,24 (0,86)

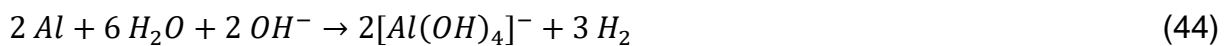
Fonte: Autoria Própria (2020).

Foram observados valores entre 1,02 (0,05) mg L⁻¹ no ensaio 1 a 6,87 (0,20) mg L⁻¹ no ensaio 4. Pode-se observar tendência de maiores valores de concentração de Al residual para os ensaios com pH = 8,78. Assim, foi realizada análise estatística descritiva com os dados para fundamentar a discussão.

Primeiramente foi verificada a normalidade da população amostral. Assim, pode-se realizar a análise de variância pelo teste ANOVA e o teste de Tukey como teste *post-hoc*. Devido à ampla utilização das ferramentas estatísticas anteriormente citadas, as premissas e hipóteses de cada teste estatístico não serão apresentadas, somente os resultados serão discutidos. Maiores informações sobre os testes estatísticos são descritas na literatura científica (BRUCE; BRUCE, 2019, DANA; SICSÚ, 2012). As tabelas e figuras relacionadas à análise estatística são apresentadas no Apêndice C.

Conforme valores descritos na Tabela 17 (Apêndice C) as médias das determinações de Al residual apresentam normalidade em todas as amostras ($p\text{-valor} > 0,05$). De tal forma, a premissa de normalidade das amostras foi atendida para a aplicação do teste ANOVA. Para a análise ANOVA, pode-se verificar diferença estatística entre as amostras ($F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, $F_{\text{cal}} = 222,199$; $F_{\text{tab}} = 1,873$), conforme dados apresentados na Tabela 18 (Apêndice C). De acordo com o teste de Tukey (Tabela 19, Apêndice C) foi verificada diferença significativa entre os ensaios com pH = 5,22 e pH = 8,78. O efeito do pH na liberação de Al residual será discutido nos próximos parágrafos. Dois fatores principais controlam a liberação de íons Al^{3+} durante a EC, a oxidação eletroquímica que ocorre no ânodo e a corrosão química do cátodo, em pH básico (pH > 8,50) (MOUEDHEN *et al.*, 2008). Os dados apresentados na Tabela 7 podem ser explicados pelo segundo fator mencionado.

Em valores de pH entre 4,00 a 8,50 ocorre formação de uma camada de protetora de Al_2O_3 na superfície dos cátodos, em processos de EC. Em valores maiores ou menores de pH, ocorre corrosão dos cátodos de alumínio, devido à quebra da camada de óxido, acarretando na exposição da superfície metálica e de hidróxidos a corrosão alcalina, formando complexos solúveis, conforme apresentado nas Reações 44 e 45 (MOUEDHEN *et al.*, 2008).



O aumento da concentração de íons OH^- na proximidade do cátodo leva a dissolução do Al metálico. Esse efeito é superado pela dissolução causada pelos íons Cl^- . De tal forma em valores de pH acima de 9 a espécie predominante em solução é o ânion monomérico solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, devido a corrosão causada pelos íons hidroxila (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; LEE; PYUN, 1999; MOUEDHEN *et al.*, 2008).

Estudos sobre a liberação de alumínio durante processos de EC são importantes do ponto de vista ambiental e operacional, visto que o excesso de cátions Al^{3+} pode interferir no processo de coagulação. Uma dose excessiva de cátions metálicos pode levar à mudança de cargas e reestabilização dos colóides (MOUEDHEN *et al.*, 2008).

Não há legislação ambiental vigente com valor máximo permitido de concentração de Al para lançamento de efluentes no Brasil. Na Resolução 357/2005

do CONAMA (BRASIL, 2005), o Al é citado nos padrões de enquadramento de qualidade das águas com limites máximos entre 0,1 e 1,5 mg L⁻¹, dependendo do enquadramento do corpo hídrico. O Alumínio não é citado na Resolução CONAMA Nº 430/2011.

Papadopoulos *et al.* (2019) verificaram liberação de alumínio residual em um reator de 500 mL tratando efluente de indústria de impressão gráfica com concentração de matéria carbonácea de 9500 mg L⁻¹ em termos de DQO. Ao aplicarem corrente de 41,67 mA cm⁻², os autores obtiveram concentração de alumínio residual máxima de 2,7 mg L⁻¹.

Além da liberação do Al residual, a liberação de Fe residual deve ser verificada em processos de EC. Mesmo com uma maior compatibilidade ambiental do Fe quando comparado ao Al, a presença de Fe em corpos hídricos pode acarretar em problemas ambientais. A liberação de Fe residual será discutida no próximo tópico.

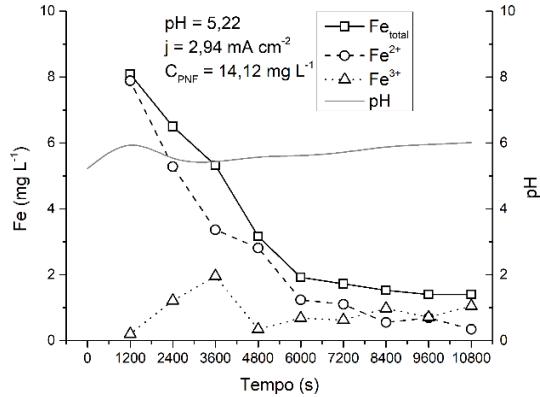
5.2.2.2 Fe residual

As reações químicas envolvendo a hidrólise e eletrodissolução de eletrodos de Fe em meio aquoso são complexas devido as reações redox do par Fe²⁺/Fe³⁺ e a interação entre os cátions metálicos e componentes do meio aquoso, como oxigênio dissolvido e concentração de íons H⁺ (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

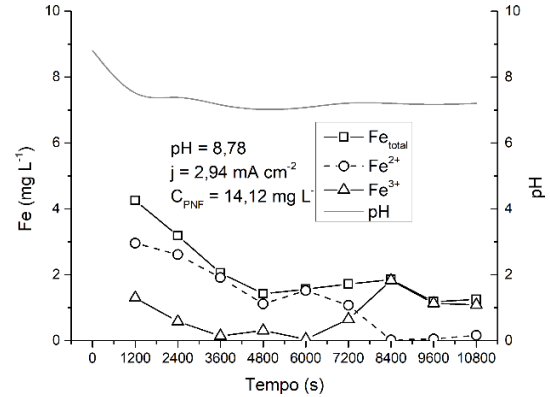
Devido ao fator de complexidade anteriormente mencionado e ao menor número de replicatas realizadas em cada determinação de Fe residual (n = 2), não foram realizados testes estatísticos para a discussão do Fe residual.

Na Figura 31 são apresentadas as concentrações de ferro e a especiação dos cátions (Fe²⁺ e Fe³⁺) gerados durante os processos da EC.

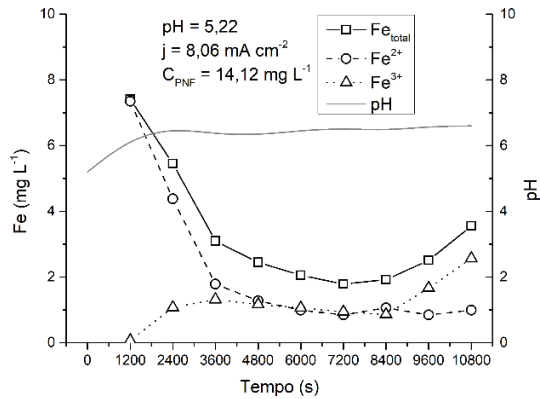
Figura 31 - Concentração de ferro total (Fe_{total}), Fe²⁺ e Fe³⁺ nos experimentos do planejamento experimental: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 e (h) 8.



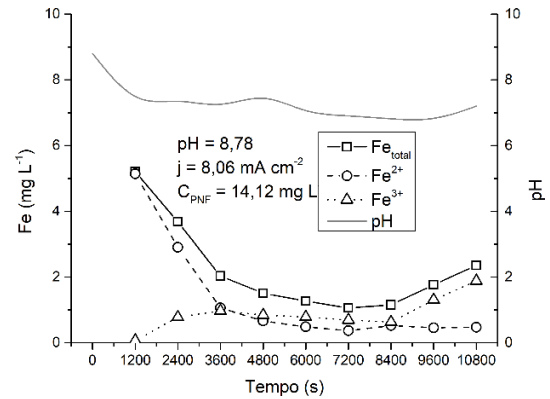
Ensaio 1 (a)



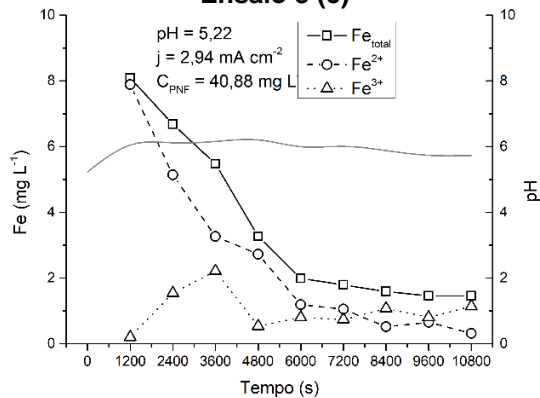
Ensaio 2 (b)



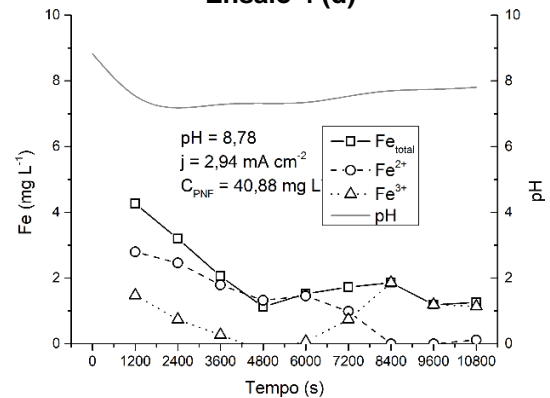
Ensaio 3 (c)



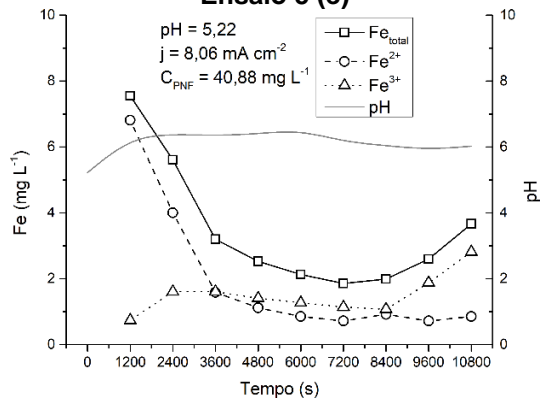
Ensaio 4 (d)



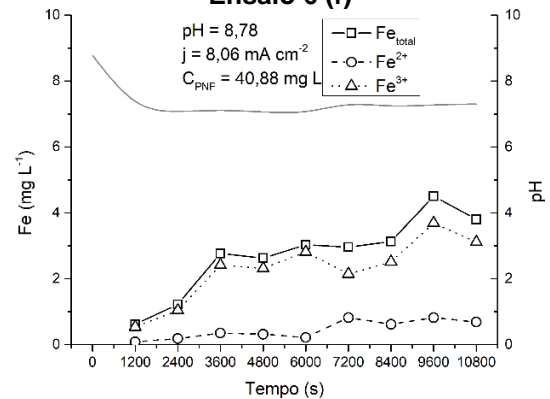
Ensaio 5 (e)



Ensaio 6 (f)



Ensaio 7 (g)



Ensaio 8 (h)

É possível observar comportamento similar em todos os ensaios, com exceção do ensaio 8 (Figura 31h). Ao longo dos ensaios foi possível observar diminuição do Fe dissolvido devido à precipitação do Fe para formação de agentes coagulantes (JIMÉNEZ *et al.*, 2012). Para o Fe residual, os valores ao final do tratamento variaram entre 1,29 a 3,80 mg L⁻¹ nos ensaios 6 e 8, respectivamente.

Analisando os dados apresentados na Figura 31, é possível observar tendência de maiores concentrações do Fe residual nos ensaios com pH_i = 5,22. Analisando a Figura 8b, pode-se observar a influência do pH nas espécies Fe(OH)₂⁺ e Fe(OH)₃. A espécie Fe(OH)₂⁺ é solúvel e predominante em pH entre 5 e 6 (JIMÉNEZ *et al.*, 2012) e assim são esperadas maiores concentrações de Fe residual ao final do processo.

O hidróxido férrico Fe(OH)₃ é uma espécie química de baixa solubilidade ($k_{ps} = 2,79 \times 10^{-39}$), e é a forma predominante de Fe em pH entre 8 e 9 (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). Portanto nos ensaios de pH_i = 8,78 é esperada menor concentração de Fe residual quando comparada aos ensaios com pH_i = 5,22.

Na Resolução 430/2011 do CONAMA é descrito 15 mg L⁻¹ como valor máximo permitido para lançamento de Fe em efluentes. Portanto em todos os ensaios de EC os valores de Fe no efluente atenderam os padrões de lançamento.

Khansorthong e Hunsom (2009) observaram comportamento semelhante quanto à liberação de Fe_{total} na aplicação da EC para remediação de efluente de indústria de papel, utilizando eletrodos de Fe em um sistema contínuo. Aplicando densidade de corrente de 2,07 mA cm⁻², em pH_i = 7,58 e taxa de recirculação de 2,6 L min⁻¹, os autores observaram concentração máxima de Fe_{total} de 0,395 mg L⁻¹ após 1200 s de tratamento.

No processo de eletrocoagulação com eletrodos de Fe, além do fenômeno da coagulação e formação eletroquímica de compostos clorados reativos, a interação entre o PNF e o Fe²⁺ também pode contribuir para a degradação do poluente. Em meio contendo elevada concentração de oxigênio dissolvido, os íons Fe²⁺ também podem auxiliar na formação de radicais superóxido (O₂⁻) altamente reativos (ZHANG *et al.*, 2019).

Durante o processo da EC com eletrodos de ferro pode ocorrer deposição de oxihidróxidos (FeOOH) na superfície dos eletrodos (MORENO *et al.*, 2009). Na superfície do FeOOH pode ocorrer a complexação de cátions Fe²⁺, acarretando na formação de espécies químicas com alta densidade eletrônica. Estes complexos possuem maior potencial de redução quando comparados a cátions Fe²⁺ em solução.

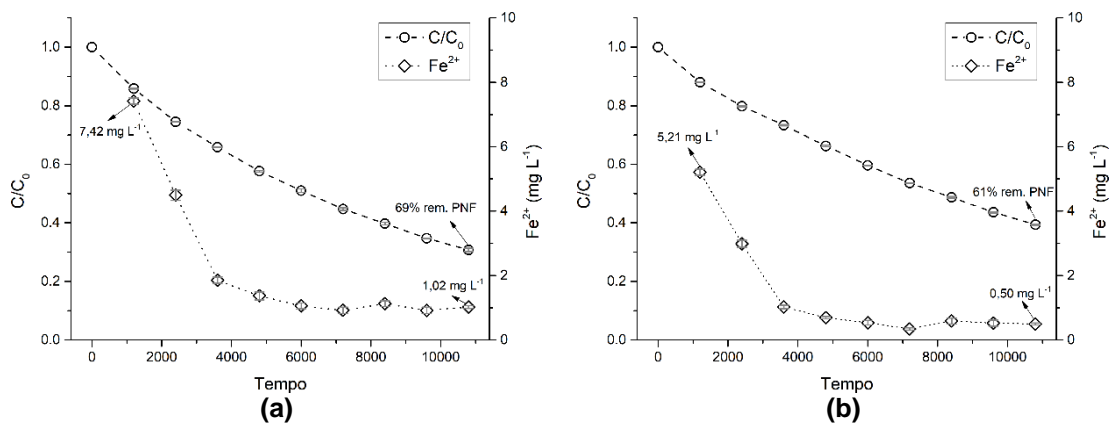
De tal forma, no sistema $\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}$ a redução de poluentes orgânicos e de nitrito ocorre em maior velocidade quando comparado a sistemas contendo somente Fe^{2+} (STEWART *et al.*, 2018).

Park e Dempsey (2005) descrevem o mecanismo de redução do nitrito em diferentes etapas. Para os autores, a oxidação do Fe^{2+} ocorre nos sítios anódicos em ambientes escassos em elétrons; e a redução do nitrito ocorre em sítios catódicos através da reação com cátions Fe^{2+} ligados a FeOOH em ambientes ricos em elétrons.

O efeito anteriormente mencionado foi observado por Lai *et al.* (2014) que observaram aumento da remoção de 55 a 94% do PNF variando a concentração do Fe^{2+} até 60 mg L^{-1} , em solução contendo concentração do PNF de 500 mg L^{-1} .

Na Figura 32, é possível verificar a comparação entre os ensaios 3 e 4.

Figura 32 - Efeito dos íons Fe^{2+} na remoção do PNF nos ensaios: (a) 3, $\text{pH} = 5,22$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$ e (b) 4, $\text{pH} = 8,78$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$, $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Nos ensaios realizados a liberação de íons Fe^{2+} e subsequente oxidação a Fe^{3+} foi influenciada por fatores como pH, concentração de oxigênio dissolvido, potencial elétrico, dentre outros. É possível observar no ensaio 3, a maior remoção do PNF (69%) acompanhada das maiores concentrações de Fe^{2+} residual durante o ensaio, quando comparado ao ensaio 4 com 61% de remoção e menores concentrações de Fe^{2+} residual.

Nestes ensaios o pH foi a única variável experimental variada entre os dois ensaios comparados. Conforme apresentado no tópico 3.3.2 Fatores que influenciam a eletrocoagulação, parâmetros como densidade de corrente (j), eletrólito suporte, além do pH podem levar a diversos mecanismos de reação para a remoção e

degradação do PNF em solução aquosa. Algumas sugestões para a melhor elucidção dos mecanismos de remoção de PNF serão discutidos no item 7 Sugestões para trabalhos futuros.

5.3 Determinação dos modelos estatísticos

5.3.1 EC com eletrodos de Al

O modelo estatístico foi determinado de acordo com a influência das variáveis pH, j e C_{PNF} tendo a eficiência de remoção do PNF como variável resposta. O planejamento experimental e as variáveis resposta são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Fatores experimentais e variável resposta para processo de EC com eletrodos de Al.

Variáveis	Nível (-1)	Nível (1)	
pH _i	5,22	8,78	
j (mA cm ⁻²)	2,94	8,06	
C_{PNF} (mg L ⁻¹)	14,12	40,88	

Ensaio	Variáveis independentes			Variável resposta
	pH _i	j (mA cm ⁻²)	C_{PNF} (mg L ⁻¹)	Remoção de PNF (%)
1	-1	-1	-1	47
2	1	-1	-1	54
3	-1	1	-1	61
4	1	1	-1	65
5	-1	-1	1	40
6	1	-1	1	48
7	-1	1	1	60
8	1	1	1	59

Fonte: Autoria própria (2020)

Para verificar a influência dos parâmetros pH, j e C_{PNF} no tratamento da solução aquosa contendo PNF foi realizada a análise dos efeitos estimados, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Efeitos estimados para remoção do PNF com eletrodos de Al

	Efeito	Erro padrão	T	p -valor
Média/Intercepto	54,3350	0,1359	399,5408	0,0000
pH _i	4,4057	0,2719	16,1982	0,0000
j	13,5788	0,2719	49,9246	0,0000

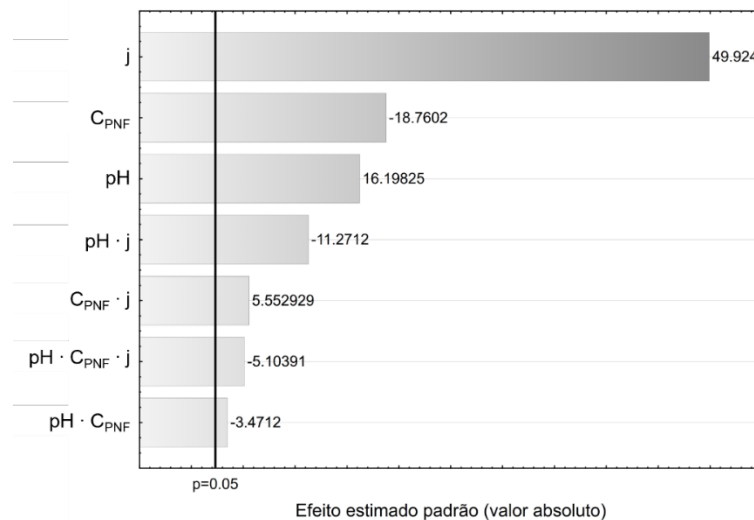
(continua)
(conclusão)

	Efeito	Erro padrão	T	p -valor
C_{PNF}	-5,1025	0,2719	-18,7602	0,0000
$pH_i \cdot j$	-3,0656	0,2719	-11,2712	0,0000
$pH_i \cdot C_{PNF}$	-0,9441	0,2719	-3,4712	0,0000
$j \cdot C_{PNF}$	1,5103	0,2719	5,5529	0,0000
$pH_i \cdot j \cdot C_{PNF}$	-1,3881	0,2719	-5,1039	0,0000

Legenda: T – t de Student.
Fonte: A autoria própria (2020)

É possível observar que todos os fatores, incluindo suas interações, foram considerados significativos para o processo (p -valor < 0,05) para o nível de confiança de 95%. A representação gráfica dos efeitos no processo pode ser observada no gráfico de Pareto, apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Gráfico de Pareto para remoção do PNF com eletrodos de Al



Fonte: A autoria própria (2020)

A densidade de corrente ($T = 49,9246$) foi o efeito de maior influência no processo, corroborando o que foi discutido anteriormente. O aumento na densidade de corrente acarreta na maior formação de agentes coagulantes e agentes oxidantes oriundos de reações secundárias, e conseqüentemente elevando a eficiência de remoção.

A concentração do PNF (C_{PNF}) resultou em valor negativo para o T de *Student* ($T = -18,7602$), indicando relação inversamente proporcional entre a concentração do PNF e a eficiência de remoção. Estes valores são condizentes com as informações apresentadas na Figura 25a.

O pH também influenciou no processo ($T = 16,1982$), indicando relação proporcional entre o pH e a eficiência de remoção (valor positivo do T de *Student*), o que está de acordo com as informações apresentadas na Figura 27a.

As demais interações entre os fatores apresentaram significância no processo ($p\text{-valor} < 0,05$), indicando os efeitos sinérgicos entre os fatores e suas colaborações positivas ou negativas para o processo.

Para a verificação da significância do modelo estatístico proposto, foi realizada a análise de variância (ANOVA), como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise de variância para a remoção do PNF com eletrodos de Al.

	Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Rem. (%)	Regressão (modelo)	977,3187	7	139,6170	471,8251	2,6240
	Resíduo	2,3673	8	0,2959		
	Total	979,6860	7			

Legenda: SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; F_{cal}: distribuição de Fischer calculada; F_{tab}: distribuição de Fischer tabelada com 5% de probabilidade. Fonte: Autoria própria (2020).

Pela comparação entre os resultados do F_{cal} e F_{tab} é possível observar que $F_{cal} > F_{tab}$, ou seja, o modelo de regressão apresenta significância no nível de confiança de 95% (NIST, 2019). Para o desenvolvimento da equação do modelo estatístico, são apresentados os coeficientes de regressão na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficientes de regressão para o modelo estatístico de remoção do PNF com eletrodos de Al

	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T	p-valor
Média/ Intercepto	54,3350	0,1360	399,5409	0,000000
pH _i	2,2029	0,1360	16,1983	0,000000
<i>j</i>	6,7894	0,1360	49,9247	0,000000
C _{PNF}	-2,5513	0,1360	-18,7602	0,000000
pH _i · <i>j</i>	-1,5328	0,1360	-11,2712	0,000003
pH _i · C _{PNF}	-0,4721	0,1360	-3,4712	0,008428
<i>j</i> · C _{PNF}	0,7552	0,1360	5,5529	0,000539
pH _i · <i>j</i> · C _{PNF}	-0,6941	0,1360	-5,1039	0,000925

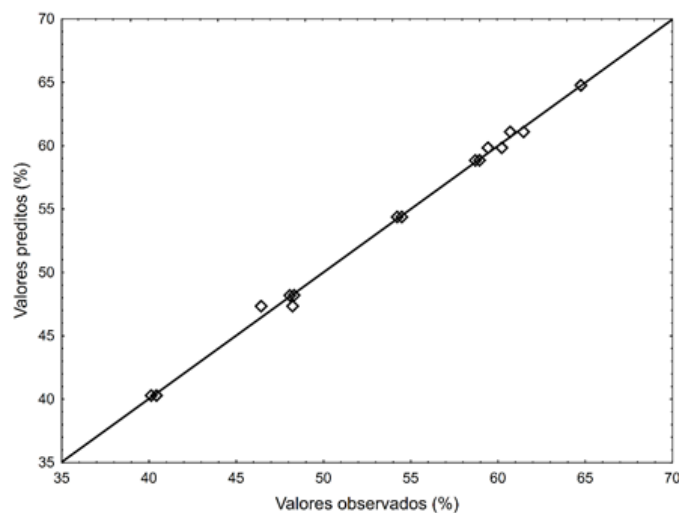
Legenda: T – t de Student.
Fonte: Autoria própria (2020)

Considerando os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 11, a remoção do PNF pode ser calculada de acordo com a Equação 7.

$$\text{Remoção PNF (\%)} = 54,3350 + (2,2029 \cdot pH) + (6,7894 \cdot j) - (2,5513 \cdot C_{PNF}) - [1,5328(pH \cdot j)] - [0,4721(pH \cdot C_{PNF})] + [0,7552(j \cdot C_{PNF})] - [0,6941 (pH \cdot j \cdot C_{PNF})] \quad (7)$$

A partir da substituição dos valores codificados das variáveis experimentais na Equação 7, foram obtidos os valores preditos para cada ensaio. A relação entre os valores preditos e obtidos pode ser observada na Figura 34.

Figura 34 - Valores preditos em função dos valores obtidos para remoção do PNF com eletrodos de Al



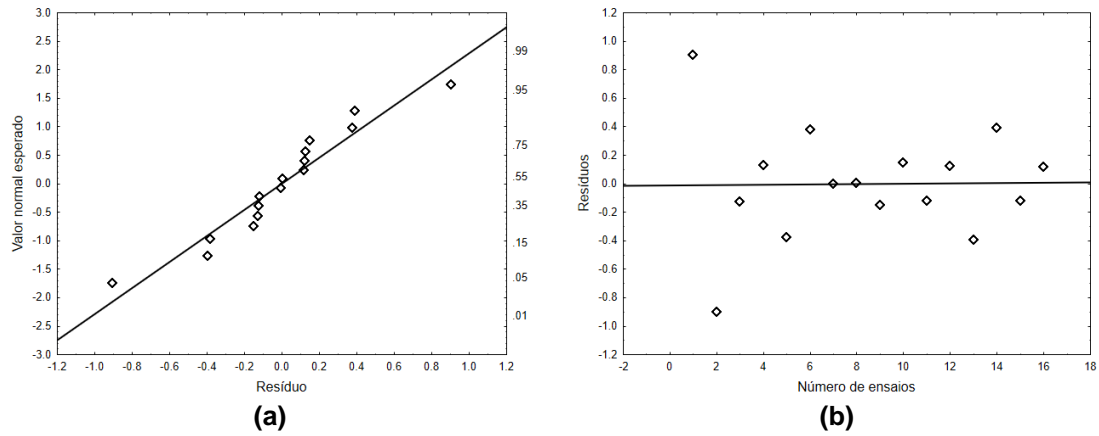
Fonte: Autoria própria (2020)

A relação entre os valores preditos e os valores obtidos resultou em elevada correlação ($R^2 = 0,99943$), indicando que o modelo pode explicar 99,94% dos valores de eficiência de remoção do PNF.

Para verificar e corroborar a validade do modelo foram realizadas verificações na distribuição dos resíduos em função do número de ensaios e o valor normal esperado em função dos resíduos, conforme apresentado na Figura 35.

Na Figura 35(a) é possível observar a proximidade entre os valores normais esperados e o ajuste dos resíduos e na Figura 35(b) é possível notar a distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios para a remoção do PNF, indicando que os erros são distribuídos de forma aleatória. Assim, as exigências estatísticas dos modelos de regressão foram atendidas.

Figura 35 - Representações gráficas dos (a) Valores normais esperados em função do residual, (b) resíduos em função do número de ensaios para a remoção de PNF com eletrodos de Al.

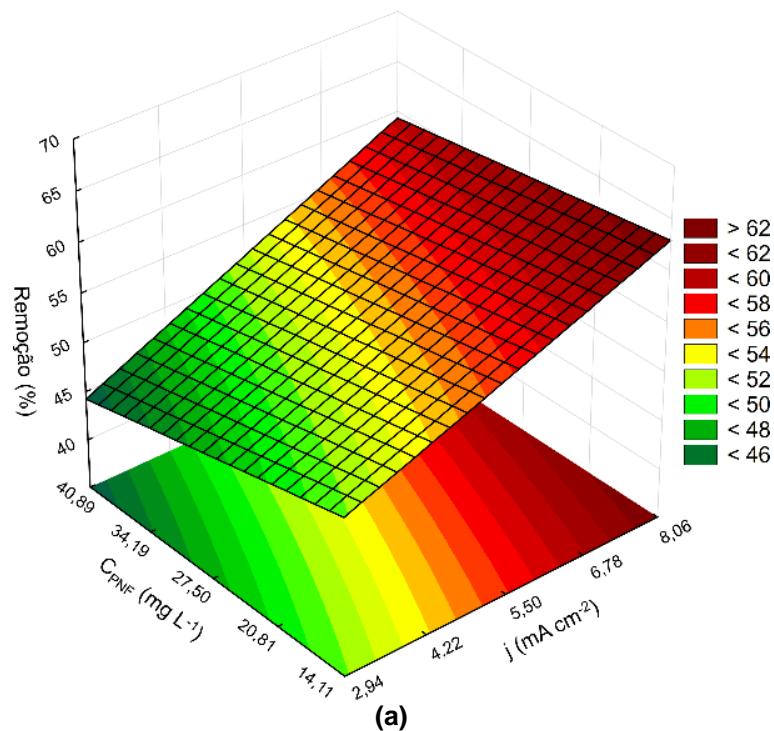


Fonte: Autoria própria (2020)

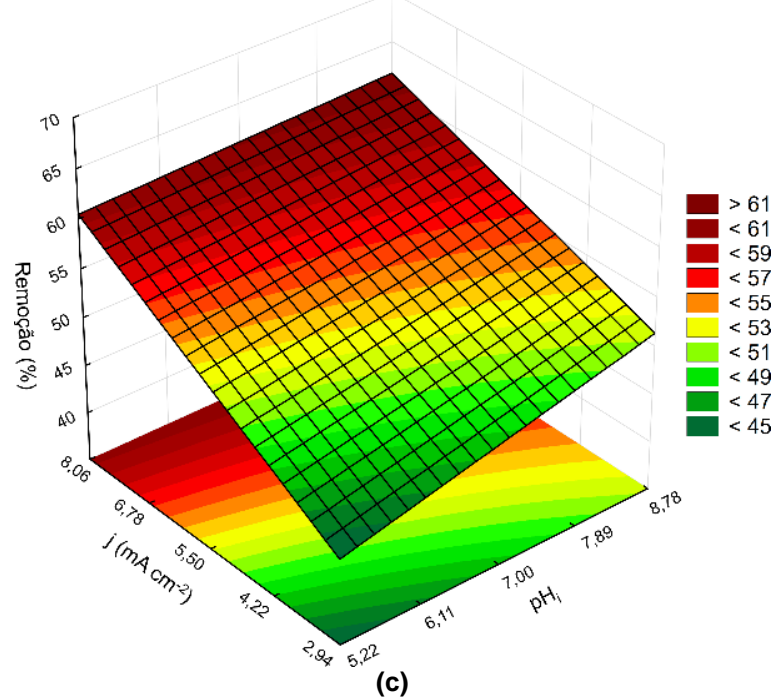
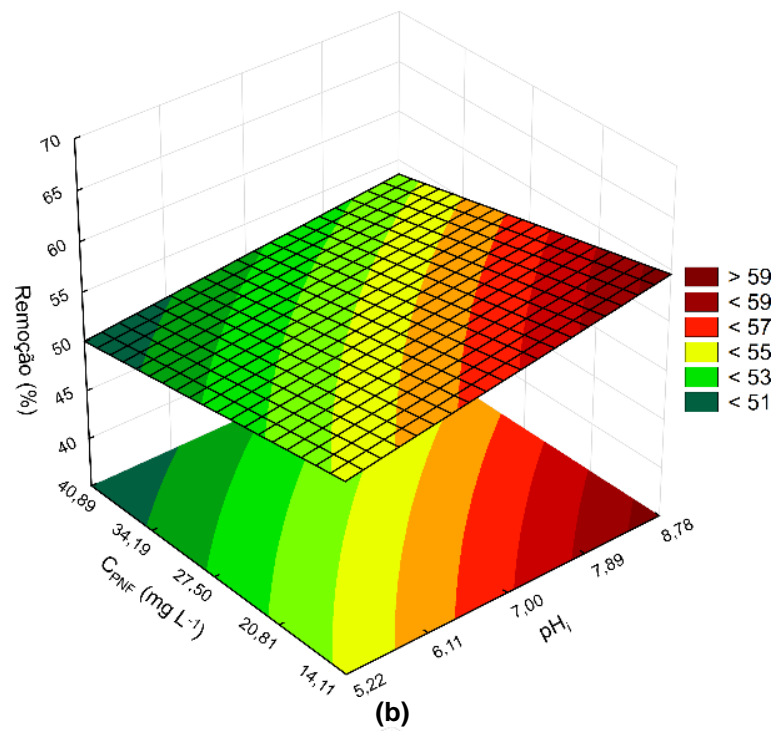
O processo foi otimizado pela construção de gráficos de superfície de resposta correlacionando as variáveis pH, j e C_{PNF} , conforme apresentado na Figura 36.

Figura 36 - Superfícies de resposta para as eficiências de remoção do PNF com eletrodos de Al de acordo com as variáveis (a) C_{PNF} e j , (b) C_{PNF} e pH e (c) j e pH.

(continua)



(conclusão)



Fonte: Autoria própria (2020)

Observando a Figura 36(a) é possível observar a correlação entre a C_{PNF} e j e a influência da interação entre as duas variáveis na eficiência de remoção. Conforme descrito anteriormente é possível observar a influência da densidade de corrente no processo com eficiências de remoção de até 62% com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{PNF} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$.

Na interação entre C_{PNF} e pH é possível observar a combinação entre pH próximo a 8,78 e C_{PNF} em torno de 14,12 mg L⁻¹ apresentando maiores remoções em 59% (Figura 32b).

Na Figura 32(c) é possível verificar eficiências de remoção de até 61% na interação entre j e pH, independente do pH, nos ensaios com $j = 8,06$ mA cm⁻².

5.3.2 EC com eletrodos de Fe

O modelo estatístico foi determinado de acordo com a influência das variáveis pH, j e C_{PNF} no processo, tendo a eficiência de remoção do PNF como variável resposta. O planejamento experimental e as variáveis resposta são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Fatores experimentais e variável resposta para processo de EC com eletrodos de Fe.

Variáveis	Nível (-1)	Nível (1)
pH _i	5,22	8,78
j (mA cm ⁻²)	2,94	8,06
C_{PNF} (mg L ⁻¹)	14,12	40,88

Ensaio	Variáveis independentes			Variável resposta
	pH _i	j (mA cm ⁻²)	C_{PNF} (mg L ⁻¹)	Remoção de PNF (%)
1	-1	-1	-1	58
2	1	-1	-1	58
3	-1	1	-1	69
4	1	1	-1	61
5	-1	-1	1	47
6	1	-1	1	45
7	-1	1	1	58
8	1	1	1	50

Fonte: Autoria própria (2020)

Para verificar a influência dos parâmetros pH, j e C_{PNF} no processo da EC com eletrodos de Fe, foi realizada a análise de efeitos, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Efeitos estimados para a remoção do PNF com eletrodos de Fe

	Efeito	Erro padrão	T	p-valor
Média/ Intercepto	55,7035	0,0672	829,4272	0,0000
pH _i	-4,7205	0,1343	-35,1442	0,0000

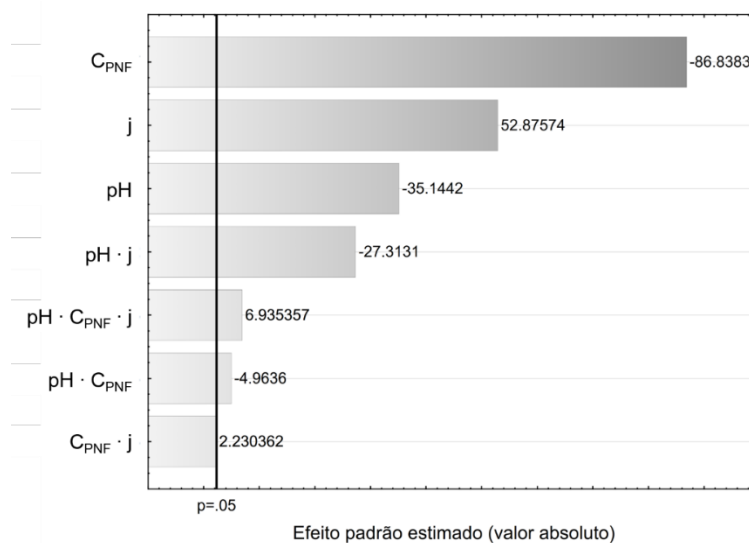
(continua)

	Efeito	Erro padrão	T	<i>p</i> -valor
<i>j</i>	7,1022	0,1343	52,8757	0,0000
C_{PNF}	-11,6640	0,1343	-86,8383	0,0000
$pH_i \cdot j$	-3,6686	0,1343	-27,3131	0,0000
$pH_i \cdot C_{PNF}$	-0,6667	0,1343	-4,9636	0,0011
$j \cdot C_{PNF}$	0,2996	0,1343	2,2304	0,0563
$pH_i \cdot j \cdot C_{PNF}$	0,9315	0,1343	6,9354	0,0001

Legenda: T – t de Student.
Fonte: Autoria própria (2020)

Pelos valores do *p*-valor para cada variável e suas interações, é possível observar que somente a interação ($j \cdot C_{PNF}$) não foi significativa no processo (*p*-valor < 0,05) com nível de confiança de 95%. A representação gráfica dos efeitos pode ser observada no gráfico de Pareto, apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Gráfico de Pareto para a remoção de PNF com eletrodos de Fe.



Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar que a concentração do PNF exerceu maior efeito no processo da EC ($T = -86,8383$), indicando que o aumento da concentração do poluente acarretou na diminuição da eficiência do processo. Outra influência de importância observada foi a da densidade de corrente ($T = 52,8757$), pois o valor positivo indicou que o aumento de *j* influenciou positivamente no processo pelo aumento na formação de espécies coagulantes.

O pH teve efeito inversamente proporcional no processo ($T = -35,1442$), indicando que as maiores eficiências de remoção foram observadas em pH ácido

quando comparadas àquelas obtidas em pH básico. Tal efeito corroborou com os dados apresentados na Figura 23b. Para a verificação da significância do modelo proposto, foi realizada a análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise de variância para a remoção do PNF com eletrodos de Fe.

	Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
Remoção (%)	Regressão (modelo)	894,1720	6	149,0287	2065,0990	3,5800
	Resíduo	0,5773	8	0,0722		
	Total	895,1084	15			

Legenda: SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F_{cal}: distribuição de Fischer calculada; F_{tab}: distribuição de Fischer tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2020).

Através da comparação entre os resultados do F_{cal} e F_{tab} pode-se observar que F_{cal} > F_{tab}. Neste caso o modelo de regressão apresentou significância no nível de confiança de 95% (NIST, 2019). Para o desenvolvimento da equação referente ao modelo estatístico proposto, os coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Coeficientes de regressão para remoção de PNF na EC com eletrodos de Fe.

	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T	p-valor
Média/ Intercepto	55,7035	0,0672	829,4272	0,0000
pH _i	-2,3603	0,0672	-35,1442	0,0000
j	3,5511	0,0672	52,8757	0,0000
C _{PNF}	-5,8320	0,0672	-86,8383	0,0000
pH _i · j	-1,8343	0,0672	-27,3131	0,0000
pH _i · C _{PNF}	-0,3334	0,0672	-4,9636	0,0011
pH _i · j · C _{PNF}	0,4658	0,0672	6,9354	0,0001

Fonte: Autoria própria (2020).

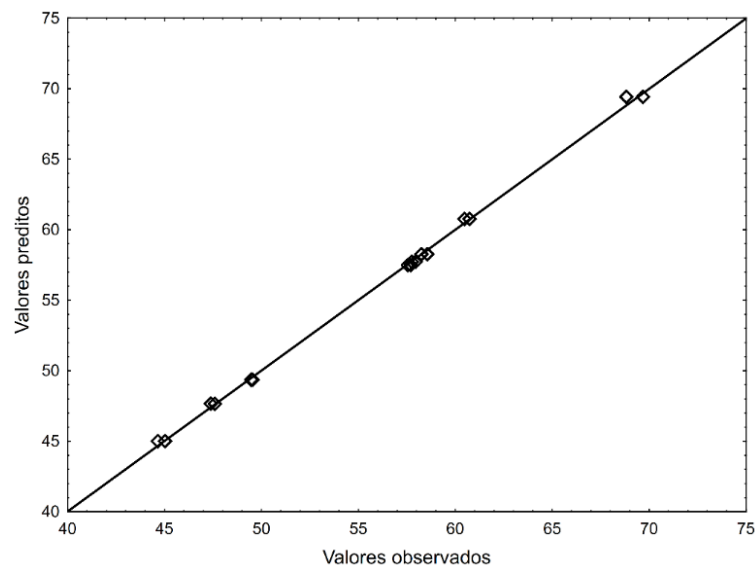
Considerando os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 15, a eficiência de remoção do PNF com eletrodos de Fe pode ser descrita pela Equação 8.

$$\text{Remoção PNF (\%)} = 55,7035 - (2,3603 \cdot pH) + (3,5511 \cdot j) - (5,8320 \cdot C_{PNF}) - [1,1843(pH \cdot j)] - [0,3334(pH \cdot C_{PNF})] + [0,4658 (pH \cdot j \cdot C_{PNF})] \quad (8)$$

A partir da substituição dos valores codificados das variáveis experimentais na Equação 7, pode-se obter os valores preditos para cada ensaio. A correlação entre os valores preditos e valores obtidos é apresentada na Figura 38.

Como pode ser observado, os valores preditos pelo modelo e os obtidos experimentalmente possuem elevada correlação ($R^2 = 0,9989$), indicando que o modelo experimental pode explicar 99,89% dos valores de remoção do PNF com eletrodos de Fe.

Figura 38 - Valores preditos em função dos valores obtidos para a remoção do PNF com eletrodos de Fe.

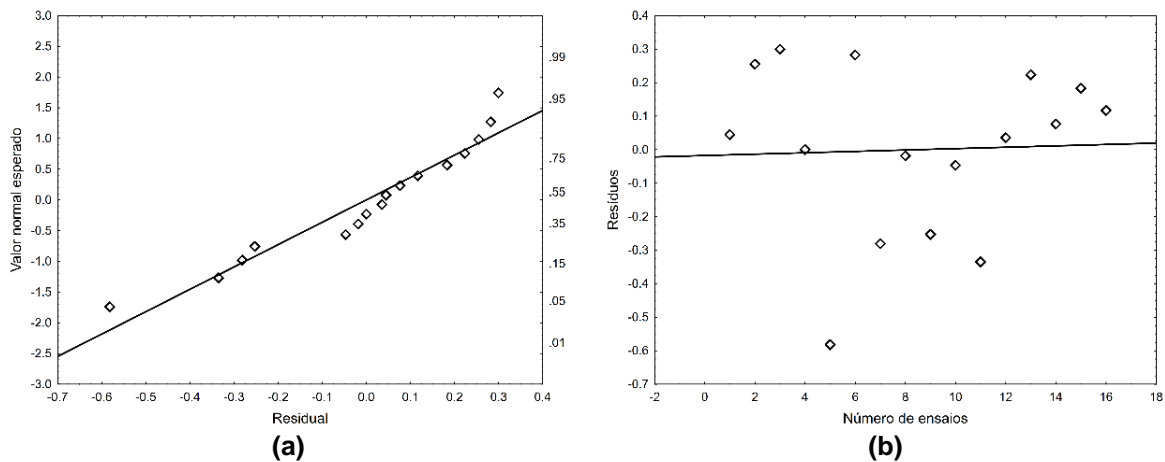


Fonte: Autoria própria (2020)

Para verificar e corroborar a validade do modelo foram realizadas verificações na distribuição dos resíduos em função do número de ensaios e o valor normal esperado em função dos resíduos, conforme apresentado na Figura 39.

Na Figura 39(a) é possível observar a proximidade entre os valores normais esperados e o ajuste dos resíduos. Na Figura 39(b) é possível notar a distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios para a remoção do PNF, indicando que os erros são distribuídos de forma aleatória. Assim, as exigências estatísticas dos modelos de regressão foram atendidas.

Figura 39 - Representação gráfica dos(a) Valores normais esperados em função do residual, (b) resíduos em função do número de ensaios para a remoção de PNF com eletrodos de Fe.

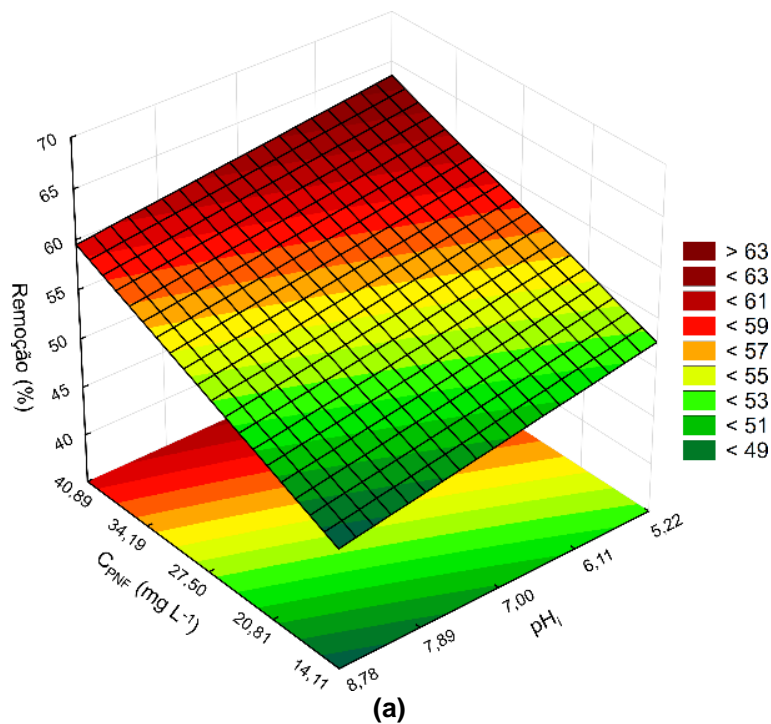


Autoria própria (2020)

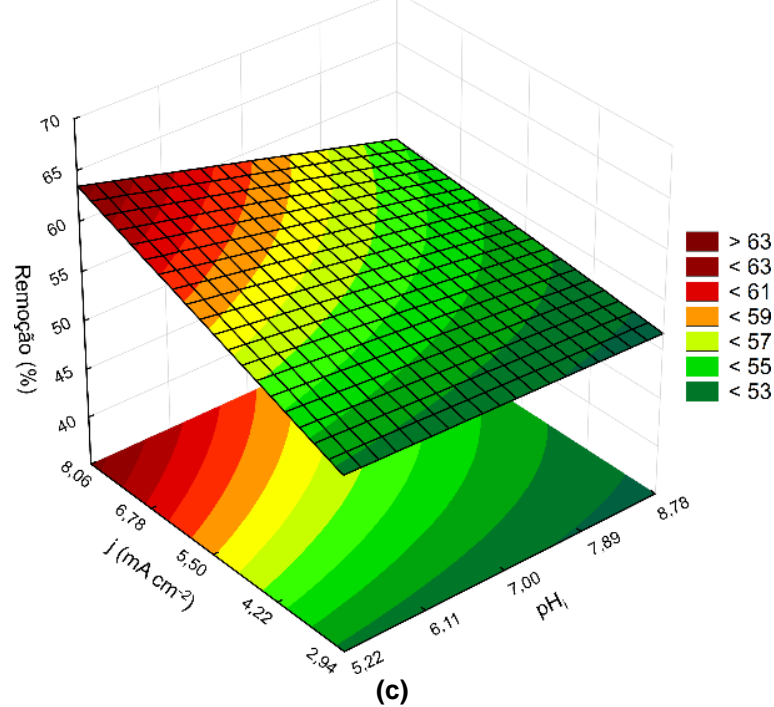
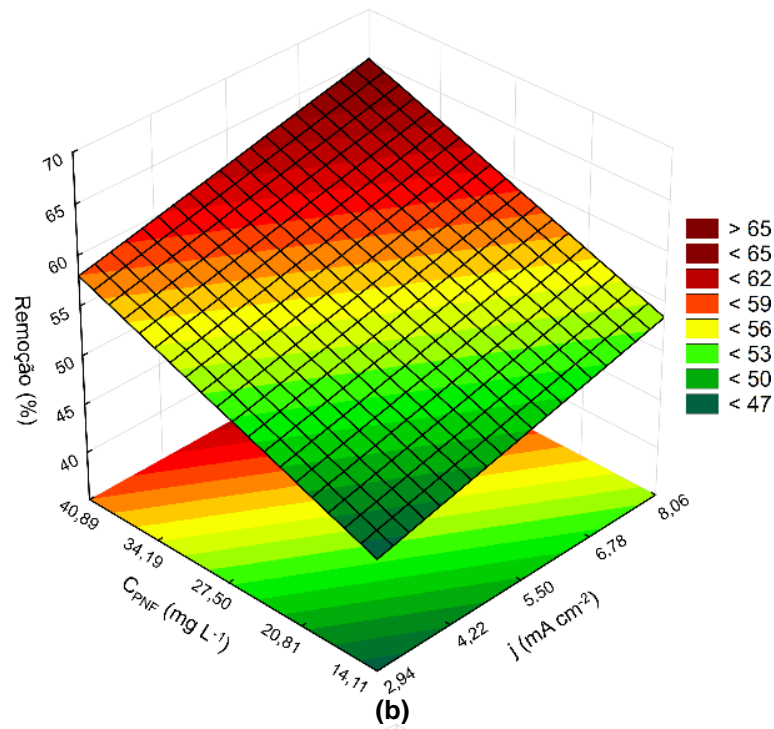
Para otimização do processo, foram construídos gráficos de superfície de resposta correlacionando as variáveis pH, j e C_{PNF} , conforme apresentado na Figura 40.

Figura 40 Superfícies de resposta para as eficiências de remoção de PNF com eletrodos de Al de acordo com as seguintes variáveis (a) C_{PNF} e pH, (b) C_{PNF} e j e (c) j e pH.

(continua)



(conclusão)



Autoria própria (2020)

Analisando a Figura 40a é possível observar remoção máxima do PNF nos valores mínimos de pH e C_{PNF} , com valor máximo de até 63%. Ao avaliar a interação entre a densidade de corrente e a concentração do PNF, foi obtida a maior eficiência de remoção de 65% com $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{PNF} = 14,11$. Na Figura 40c é possível

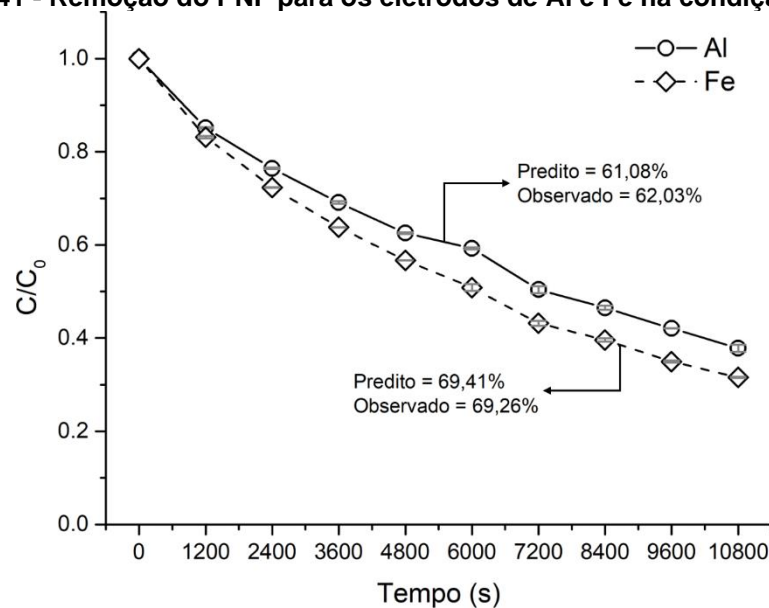
observar a maior eficiência de 63% para $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $\text{pH} = 5,22$. Estes dados corroboraram com discussões anteriores.

5.3.3. Ensaio na condição ótima e validação dos modelos

Para determinação da condição ótima da EC com os eletrodos de Al e Fe foi determinada a eficiência de remoção do PNF como variável resposta. Também foram verificadas as condições avaliadas em que ocorreu menor liberação de metal residual, de forma a averiguar o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes.

Como os valores de Fe residuais no processo da EC foram inferiores ao limite máximo em todos os ensaios, somente a remoção do PNF foi considerada para determinação da condição ótima em $\text{pHi} = 5,22$; $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{PNF}} = 14,12 \text{ mg L}^{-1}$. Na Figura 41 são apresentadas as eficiências de remoção do PNF com eletrodos de Al e Fe na condição ótima.

Figura 41 - Remoção do PNF para os eletrodos de Al e Fe na condição ótima.



Autoria própria (2020)

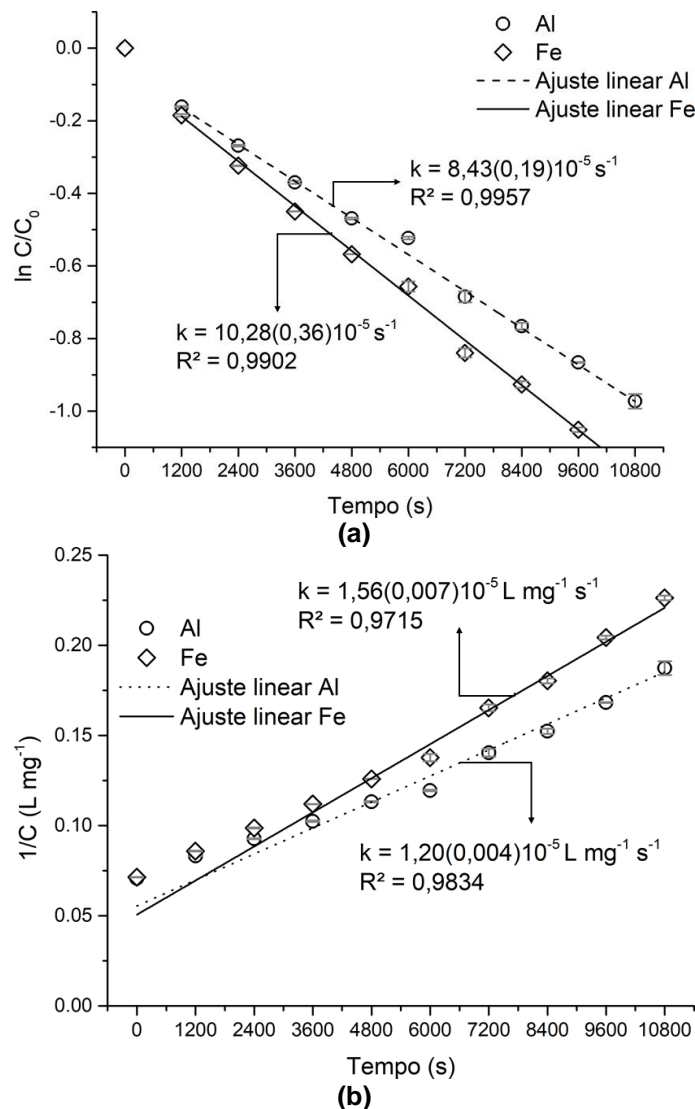
Para os ensaios com os eletrodos de Al o modelo previu remoção de 61,08% e os resultados experimentais de 62,03% do PNF em solução. No ensaio com eletrodos de Fe, o modelo indicou remoção de 69,41% e experimentalmente foi observada remoção de 69,26% do PNF. As diferenças de 0,95% e 0,15% entre as eficiências de

remoção preditas e obtidas experimentalmente com os eletrodos de Al e Fe reforçam a validação dos modelos estatísticos para remoção do PNF.

Para os ensaios de remoção do PNF, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados observados experimentalmente para os eletrodos de Al e Fe (Figura 42).

Alguns autores observaram que o modelo de pseudo-primeira ordem melhor descreve o processo da EC na remoção de diversos poluentes (DAS; NANDI, 2018; MAHER *et al.*, 2019; NANDI; PATEL, 2013). Para os dados experimentais obtidos, foram observados maiores coeficientes de determinação para os ajustes do modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 42 - Ajustes dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem, (b) pseudo-segunda ordem aos dados experimentais



Fonte: Autoria própria (2020)

A constante cinética obtida para os eletrodos de Al ($k = 8,43(0,19) 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) foi 18% menor do que a constante para os eletrodos de Fe ($k = 10,28(0,36) 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), demonstrando a maior velocidade de remoção do PNF por eletrodos de Fe.

Na literatura são escassos os dados referentes à cinética da reação em processos de eletrocoagulação na remoção de compostos nitroaromáticos. Na Tabela 16 são apresentados dados referentes a remoção de compostos contendo anéis aromáticos por processos de EC.

Tabela 16 Dados referentes a aplicação de processos de EC na remoção de diversos contaminantes.

Poluente	Ânodo/ Cátodo	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH _i	j (mA cm ⁻²)	Eletrólito suporte	t (s)	k ^a (s ⁻¹) / 10 ⁻⁴	Referência
PNF	Al/Al	14,12	5,22	8,06	NaCl	10800	0,84	Presente trabalho
	Fe/Fe				1000 mgL ⁻¹		1,03	
E1					Na ₂ SO ₄		2,50	Maher <i>et al.</i> (2019)
E2	Fe/Fe	0,20	7,00	16,70	191 mgL ⁻¹	7200	2,50	
E3					383 mgL ⁻¹		2,67	
EE2					1149 mgL ⁻¹		6,67	
Clomazone					Al/Al		500,00	7,90
Corante vermelho básico 9		50					33,00	Nandi e Patel (2013)
		100					25,29	
		125	7	11,11	-	1800	21,44	
		150					17,58	
		200					9,88	

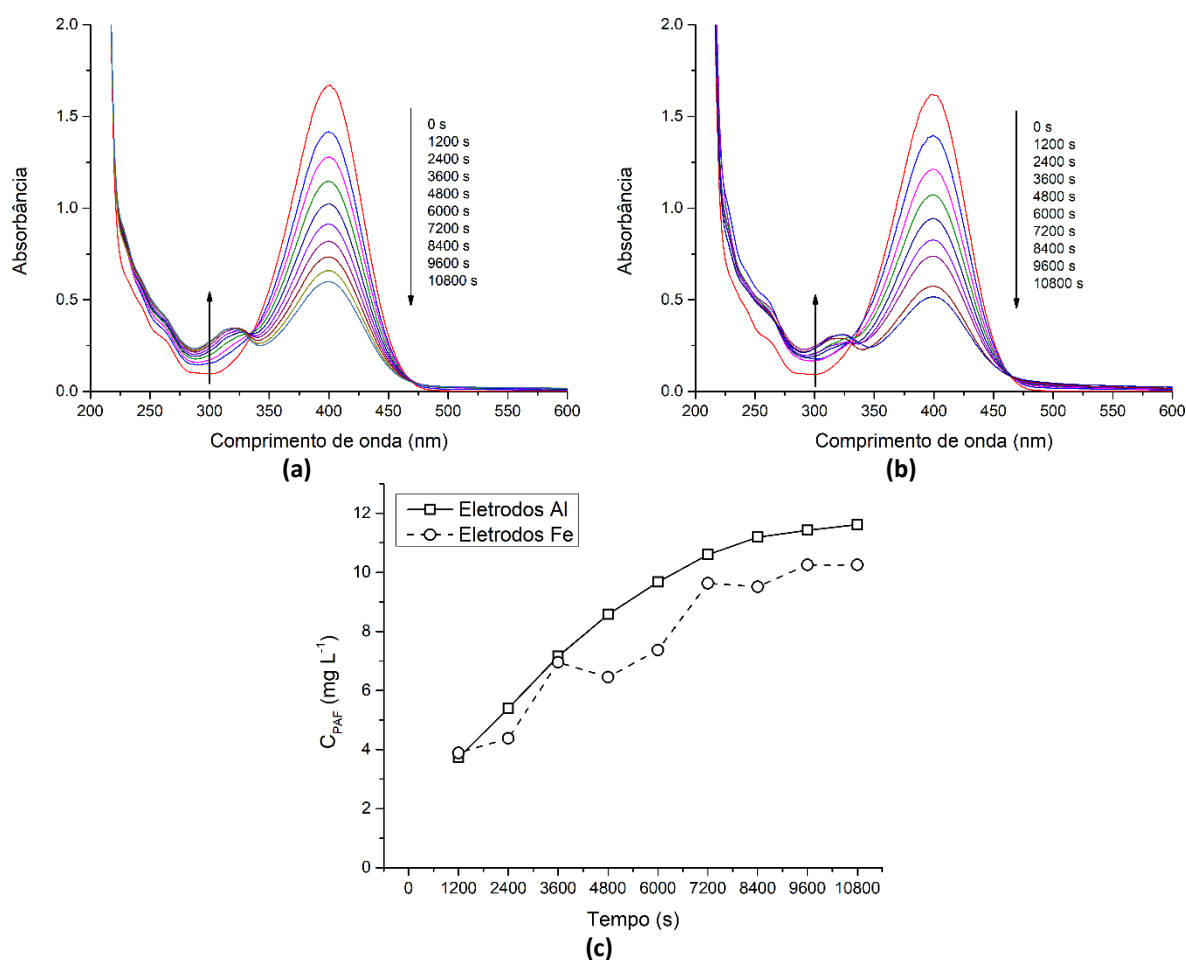
Legenda: PNF: p-nitrofenol, E1: Estrona, E2: 17β-estradiol, E3: Estriol, EE2: 17α-etinilestradiol a todas as constantes são referentes a modelos pseudo-primeira ordem.

Fonte: Autoria própria (2020)

Analisando as constantes de reação é possível observar que as constantes apresentadas neste trabalho têm a mesma ordem de grandeza das demais reportadas na literatura. Tal comparação é dificultada devido à diferença entre contaminantes e parâmetros reacionais utilizados em cada pesquisa.

Na Figura 43 são apresentados os espectros da varredura das amostras coletadas nas condições ótimas do processo de EC com eletrodos de Al e Fe. É possível observar o pico característico de absorção do PNF em meio básico no comprimento de onda de 400 nm. Ao longo do processo é possível observar a diminuição do pico em 400 nm e o surgimento de um pico de absorção em 316 nm, associado ao *p*-aminofenol.

Figura 43 - Varreduras dos espectros UV-Vis das amostras durante a EC com eletrodos de (a) Al e (b) Fe, e (c) formação de *p*-aminofenol. $C_{\text{PNF}} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

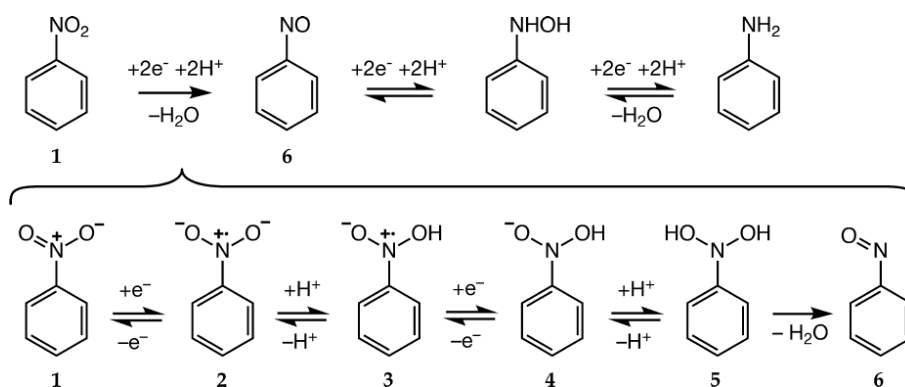
Na presença de metais, o grupo nitro ($-\text{NO}_2$) do *p*-nitrofenol (PNF) pode ser reduzido ao grupo amino ($-\text{NH}_2$), levando a formação do *p*-aminofenol (PAF). A

formação do PAF pode ser observada na Figura 43c. É possível observar comportamentos similares para o processo com eletrodos de Al e Fe, com formação gradual do composto ao longo do processo. Ao final do processo é possível verificar a concentração final de 11,61 mg L⁻¹ para os eletrodos de Al e 10,25 mg L⁻¹ para os eletrodos de Fe.

Conforme discutido anteriormente, o mecanismo de redução do PNF a PAF apresenta interesses industriais e ambientais, visto que o PAF possui menor toxicidade ambiental e pode ser utilizado na síntese de fármacos, tais como o acetaminofeno (WALDMAN, 2009).

Stewart *et al.* (2018) apresentaram o mecanismo de redução do grupo nitro presente no nitrobenzeno, levando à formação da anilina (Figura 44).

Figura 44 - Mecanismo de redução dos grupos nitro a grupos amino ligados a compostos aromáticos na presença de cátions Fe²⁺.



Fonte: Adaptado de Stewart *et al.* (2018).

A redução do grupo nitro é iniciada através de várias reações, nas quais dois prótons e dois elétrons são utilizados na conversão do nitrobenzeno (1) ao nitrosobenzeno (6). Esta reação é seguida de sucessivas transferências de prótons e elétrons, as quais são irreversíveis em condições ambientais (STEWART *et al.*, 2018).

Desta forma, as reações secundárias que ocorrem em processos de EC com eletrodos de Fe são de grande importância ambiental pela transformação de um composto tóxico (PNF) com propriedades carcinogênicas em um composto de menor toxicidade (PAF) (DU *et al.*, 2004).

Nos próximos tópicos serão discutidos os processos de degradação do PNF por processos de EC com eletrodos de Fe na presença de persulfato de sódio (PS).

5.5 Ensaios de eletrocoagulação assistida por PS

5.5.1 Degradação do PNF

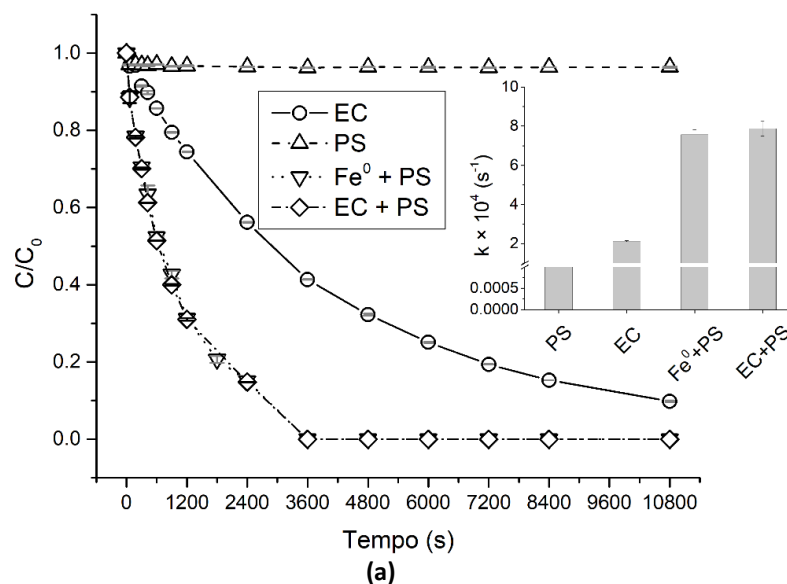
Para avaliar o efeito do persulfato de sódio (PS) na degradação do PNF foram realizados os seguintes experimentos: somente eletrocoagulação (EC), adição de persulfato na ausência de ativadores (PS), adição de persulfato na presença de eletrodos de Fe sem aplicação de corrente elétrica ($\text{Fe}^0 + \text{PS}$), e eletrocoagulação na presença de persulfato (EC + PS).

Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados na presença de íons Cl^- (1000 mg L^{-1}). Silveira *et al.* (2017) verificaram que a presença de íons Cl^- acarretou no aumento da liberação de Fe pelo ânodo na degradação de fenol por PS ativado eletroquimicamente por eletrodos de Fe. Consequentemente, os autores notaram maior taxa de consumo do persulfato e aumento da formação de radicais.

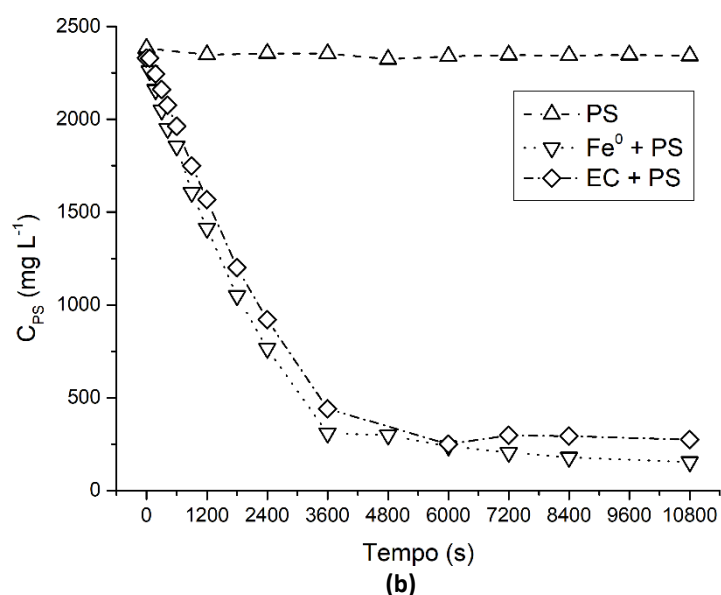
Na Figura 45, é apresentada a degradação de PNF nos processos utilizando PS, assim como a concentração de PS residual ao longo do processo. Como observado, a aplicação de PS na ausência de agentes ativadores é ineficiente na degradação do PNF. O processo apresentou remoção de somente 4% da concentração inicial de PNF, com uma taxa de utilização de somente 2% do PS em solução.

Figura 45 - Degradação do (a) PNF e (b) residual do PS, em diferentes condições reacionais.
 $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.

(continua)

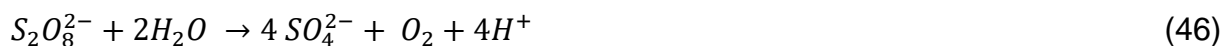


(conclusão)



Fonte: Autoria própria (2020)

Resultados semelhantes na degradação de poluentes utilizando somente PS foram observados em outros estudos (LIN; HSU, 2015; LIU *et al.*, 2018; MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019; SHU *et al.*, 2016). Em condições ácidas e na ausência de agentes ativadores, pode ocorrer a hidrólise do PS (Reação 46), liberando ânions sulfato e cátions H⁺, causando a acidificação do meio reacional. De acordo com a reação 47, a hidrólise do PS também pode promover a formação do ácido peroximonossulfúrico, o qual pode passar por reações hidrolíticas sucessivas (Reações 48 e 49), levando a liberação de H⁺ para o meio, e consequentemente a acidificação do pH reacional (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).



Nos processos descritos nas Reações 46 a 49 não há formação de espécies radicalares, e portanto, não contribuem para degradação do PNF. Porém, tais processos podem explicar fenômenos como a redução do pH reacional (Figura 46) com adição do PS, mesmo na ausência de agentes ativadores (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019). O PS é estável na ausência de agentes ativadores à temperatura

ambiente. Mesmo sendo termodinamicamente favorável, a cinética de formação de radicais sulfato é lenta na ausência de agentes ativadores (DEVI; DAS; DALAI, 2016).

Na Tabela 17 são apresentados os valores das constantes cinéticas para reações de primeira ordem para os processos de degradação de PNF na presença do PS.

Tabela 17 - Constantes cinéticas de primeira ordem para os processos realizados na presença de PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.

Processo	$k / 10^{-4} (\text{s}^{-1})$	R^2
EC	2,12(0,02)	0,998
PS	0,00647(0,01)	0,792
$\text{Fe}^0 + \text{PS}$	7,56(0,24)	0,991
EC + PS	7,88(0,28)	0,984

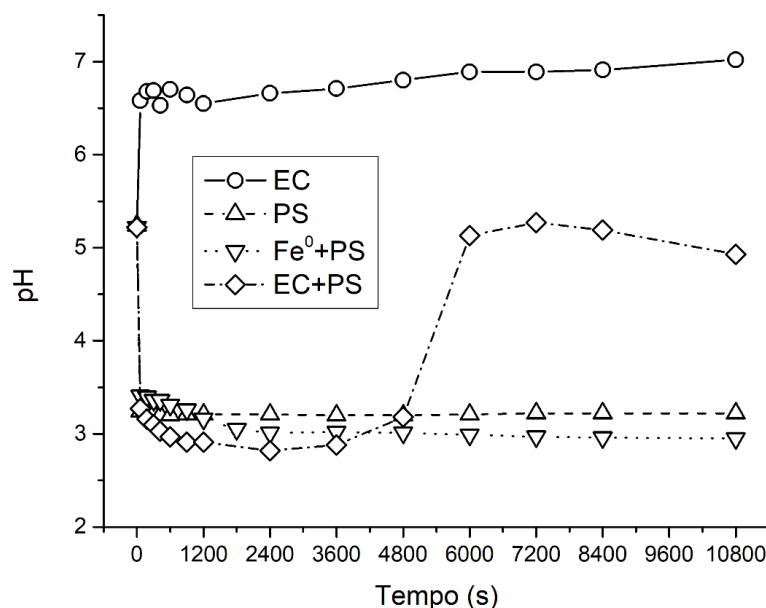
Fonte: Autoria própria

Para os processos na presença dos eletrodos de Fe, com ou sem aplicação de corrente elétrica, foi possível observar eficiências de remoção de 100% do PNF em solução em 3600 s. Para o processo $\text{Fe}^0 + \text{PS}$ foi observada uma constante de reação 85000 vezes maior quando comparado a reação do processo PS (na ausência de Fe). Este resultado evidencia a lenta cinética de ativação do PS na ausência de agentes ativadores como o Fe (DEVI; DAS; DALAI, 2016). Conseqüentemente foi observada uma maior eficiência de ativação do PS, cerca de 93% para o processo $\text{Fe}^0 + \text{PS}$, quando comparado ao processo somente com PS, onde foi observada uma ativação de somente 2% de PS.

Considerando os processos com aplicação de corrente elétrica, foi obtida constante cinética $k = 2,12(0,02) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o processo de EC e de $k = 7,88(0,28) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o processo na presença de PS (EC + PS), ou seja, a presença do PS ($2380,3 \text{ mg L}^{-1}$) promoveu aumento de 371% no valor da constante cinética quando comparado ao processo de EC. Para o processo de (EC + PS) foi observada eficiência de ativação de PS máxima de 92% em 6000 s, seguida de decréscimo na eficiência de ativação que pode ter ocorrido devido a recombinação de radicais sulfato na região anódica, conforme apresentado na Reação 20 (KIM *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2019).

Foi feito acompanhamento do pH do efluente durante todos os processos como apresentado na Figura 46.

Figura 46 - Evolução do pH do efluente durante o processo. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar o aumento do pH para o processo EC. Conforme discutido anteriormente, o aumento do pH nesse processo deve-se à formação de íons hidroxila (OH^-) na superfície anódica (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Nos processos na presença de PS foi possível verificar a diminuição do pH no início do processo, devido à hidrólise dos íons persulfato e posterior liberação de íons H^+ (GHAUCH *et al.*, 2013), discutido anteriormente nas Reações 46 a 49.

Comportamentos semelhantes foram observados por Li *et al.* (2017) no tratamento de solução de PNF (500 mg L^{-1}) com PS ($1594,80 \text{ mg L}^{-1}$) na presença de Fe^0 ($1,3 \text{ g L}^{-1}$) em $\text{pH}_i = 5,1$. Os autores observaram a diminuição do pH para 3,3 no ensaio somente na presença de persulfato e para 2,8 no ensaio na presença de Fe^0 .

Diminuição do pH a valores próximos a 3 favorece os processos oxidativos, a predominância do radical sulfato no meio e a oxidação do Fe^0 (FANG *et al.*, 2012). Para os processos PS e $\text{Fe}^0 + \text{PS}$ foram observados valores de pH_f em 3,22 e 2,95, respectivamente. Porém, o pH para lançamento de efluentes segundo a legislação brasileira deve estar entre 5 a 9 (BRASIL, 2011). Neste caso seria necessária adição de agentes alcalinizantes para correção do pH.

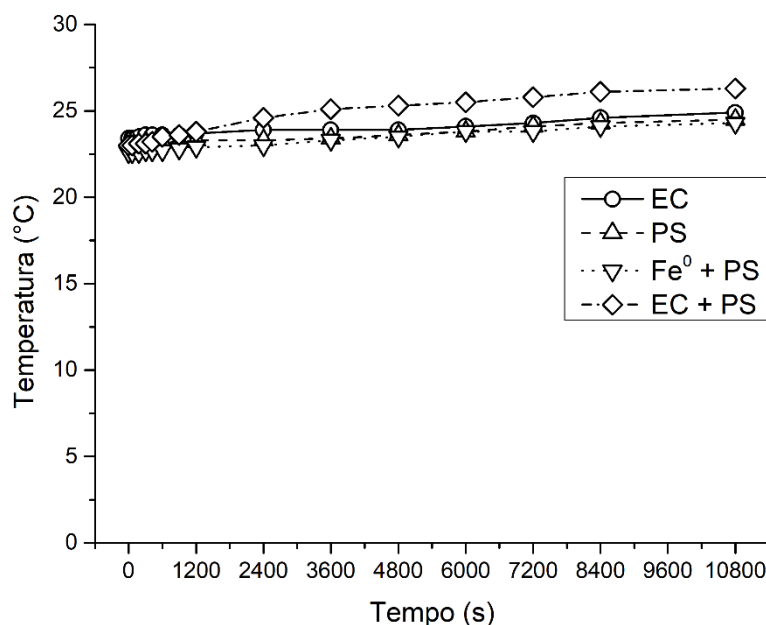
Na evolução do pH no processo de EC + PS foi observada diminuição do pH para 2,88 no início do processo até 3600 s. Após 4800 s foi observado aumento do pH até o valor final em 4,93. Nos primeiros 3600 s do processo de EC + PS ocorreu

ativação de cerca de 80% dos íons persulfato em solução e conseqüentemente degradação de 100% do PNF em solução. Após 3600 s observou estagnação na ativação do PS e aumento do pH.

Os resultados obtidos indicaram vantagem da utilização da EC + PS que promoveu neutralização do pH sem necessidade de adição de substâncias alcalinizantes no final do processo, mesmo com eficiência similar ao processo Fe^0 + PS e requerimento por aplicação de energia.

Na Figura 47 é apresentada a variação do pH reacional durante os processos oxidativos na presença de PS.

Figura 47 - Evolução da temperatura do efluente durante o processo. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



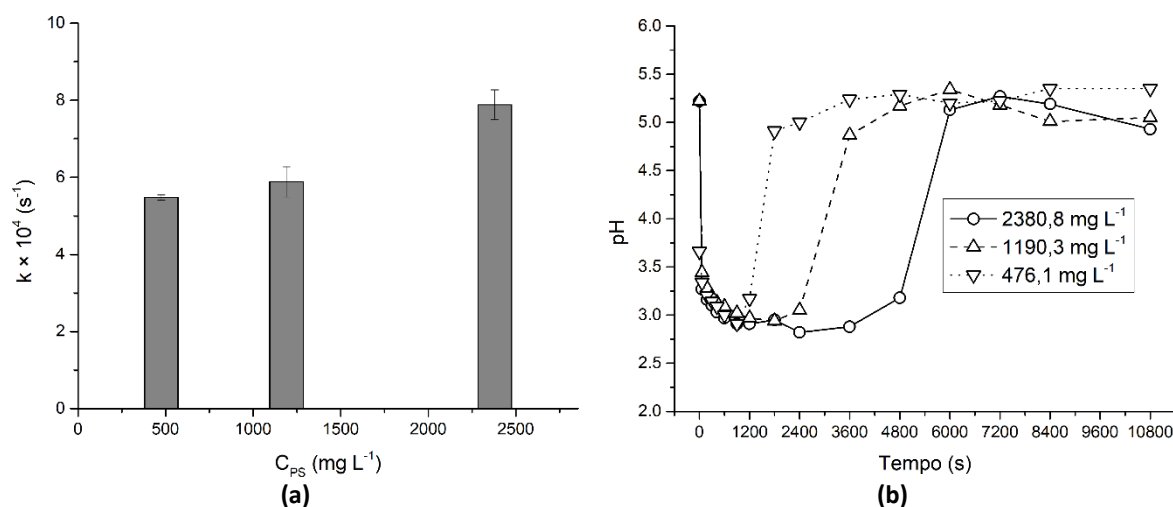
Fonte: Autoria própria

Analisando a Figura 47 é possível observar o aumento da temperatura do efluente durante os processos, visto que os experimentos foram conduzidos em reator não encamisado, no caso, sem manutenção da temperatura constante durante os ensaios de tratamento. Nos ensaios aplicando EC, PS e Fe^0 + PS foi possível observar aumento de temperatura entre 1,3 a 1,7°C. Para o processo EC + PS o aumento observado foi de 3,3°C. Este aumento na temperatura também ocorre devido à conversão de energia elétrica em energia térmica, e neste caso em que a densidade

de corrente foi mantida constante durante os tratamentos, a energia elétrica se dissipou a em forma de calor para a solução eletrolítica (SAHU, 2019).

Para otimizar o processo da EC + PS, foi verificada a influência da concentração do PS, como apresentado na Figura 48. Os ensaios foram realizados com 2380,6; 1190,3 e 476,1 mg L⁻¹ do PS.

Figura 48 - Variação na (a) constante cinética de reação e (b) evolução do pH para o processo EC + PS em diferentes concentrações de PS. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

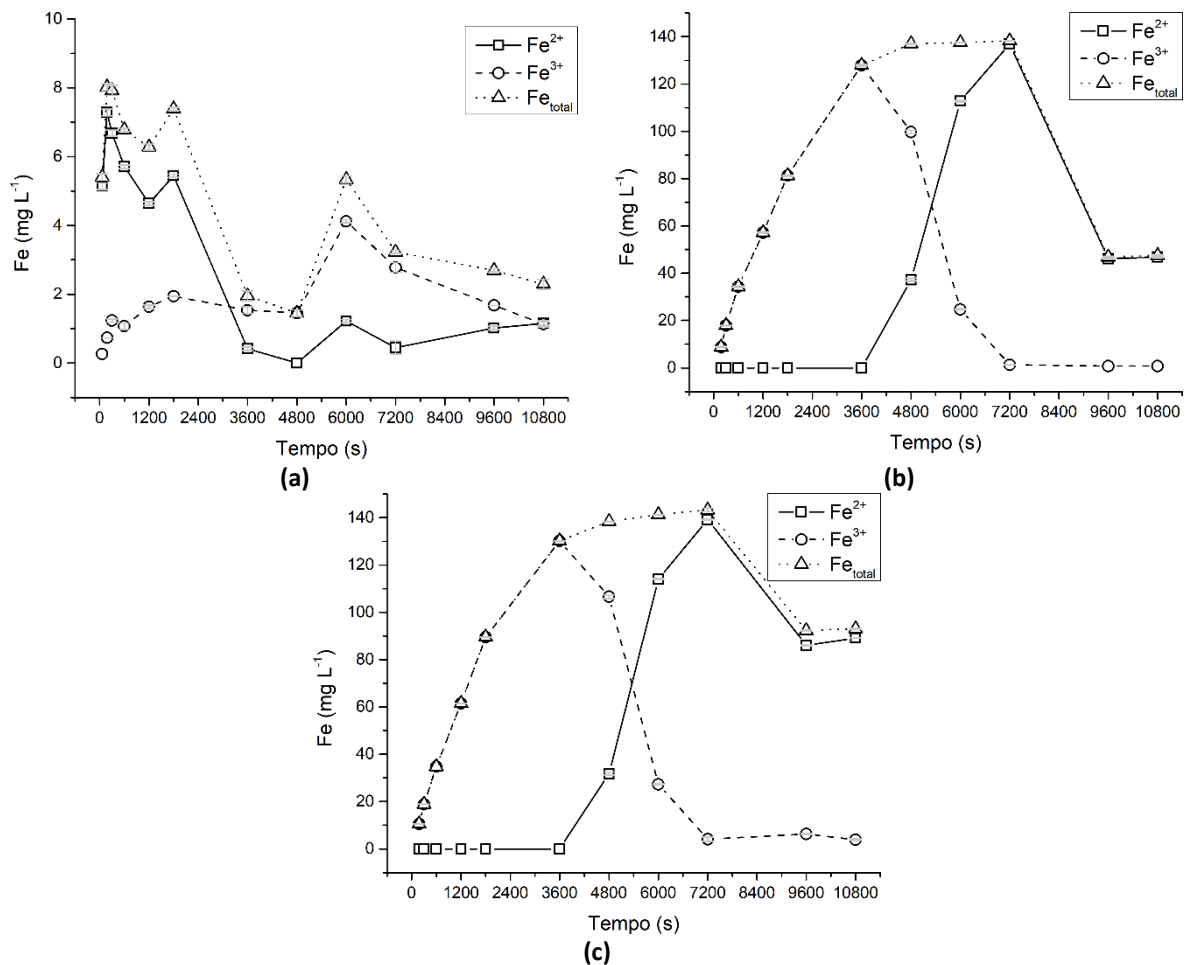
Conforme mencionado anteriormente, 100% do PNF foi degradado em 3600 s no ensaio com concentração de $C_{PS} = 2380,6 \text{ mg L}^{-1}$ e a remoção total ocorreu em 4800 s nos ensaios com menor concentração. Foi observada redução de 25% no valor das constantes cinéticas de $k = 5,88 (0,39)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ no processo com $C_{PS} = 1190,6 \text{ mg L}^{-1}$ quando comparada o do ensaio com $C_{PS} = 2380,6 \text{ mg L}^{-1}$. Para o ensaio com $C_{PS} = 476,1 \text{ mg L}^{-1}$, foi observada $k = 5,47 (0,06)10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ou seja, redução de 30% quando comparada àquela obtida no ensaio com $C_{PS} = 2380,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Analisando a Figura 48(b) é possível verificar a influência da concentração de PS no pH reacional ao longo do processo, com aumento do pH em 900 s no ensaio com $C_{PS} = 476,1 \text{ mg L}^{-1}$, em 2400 s no ensaio com $C_{PS} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, e em 3600 s no ensaio com $C_{PS} = 2380,6 \text{ mg L}^{-1}$. É possível verificar a robustez da EC + PS na neutralização do pH.

Li *et al.* (2017) observaram o aumento significativo da degradação de PNF (500 mg L⁻¹), chegando a 96% ao elevar a concentração de PS de 595,07 mg L⁻¹ a 1785,22 mg L⁻¹, em pH_i = 5,1 e 1500 s de reação.

Durante os processos também foi realizada a determinação do Fe residual liberado, assim como a especiação entre os cátions Fe²⁺ e Fe³⁺, como apresentado na Figura 49.

Figura 49 - Concentração do Fe residual nos processos (a) EC, (b) Fe⁰ + PS, (c) EC + PS.
 $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Analisando a Figura 49 é possível observar o efeito expressivo do PS na liberação do Fe residual no final de cada processo, sendo de 2,29 mg L⁻¹ no ensaio da EC e de 93,04 mg L⁻¹ no ensaio da EC + PS, ou seja, aumento de 40 vezes na concentração final do Fe residual.

É possível observar a predominância do ferro na sua forma férrica (Fe³⁺) no início do processo devido à transferência de elétrons entre os cátions Fe²⁺ e os ânions

persulfato ($S_2O_8^{2-}$) (Reação 19). O elétron cedido pelo Fe^{2+} atua na quebra homolítica da ligação O-O do ânion persulfato, formando o radical sulfato (AL-SHAMSI *et al.*, 2013). Considerando que a oxidação dos eletrodos de ferro tanto nos processos $Fe^0 + PS$ e $EC + PS$ acarreta na formação majoritária de cátions Fe^{2+} , a variação nos estados de oxidação dos cátions metálicos está intrinsecamente relacionada à ativação do PS (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

Conforme observado na Figura 45b, pode-se observar a estagnação na ativação do PS a partir de 4800 s. Verificando o comportamento dos cátions metálicos na Figura 48, é observado que a partir de 4800 s ocorreu aumento significativo na concentração de íons Fe^{2+} . Ou seja, com baixa taxa de ativação do PS, a taxa de oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} diminuiu proporcionalmente, sendo a espécie predominante após 7200 s. A partir de 4800 s ocorreu aumento significativo na concentração de íons Fe^{2+} , ou seja, a taxa de oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} diminuiu proporcionalmente com baixa taxa de ativação do PS, sendo a espécie predominante após 7200 s.

Foi observada diminuição da concentração dos cátions metálicos ao final do processo provavelmente pela formação de hidróxidos ou oxihidróxidos de ferro na superfície dos eletrodos, acarretando na diminuição da eficiência de ativação do PS (KIM *et al.*, 2018; XIAO *et al.*, 2020).

Podemos observar que a concentração de Fe residual é maior para o processo $EC + PS$ quando comparado ao processo $Fe^0 + PS$. Isso se deve a corrente elétrica aplicada nos eletrodos, que auxilia a manutenção dos ambientes oxidativos na superfície do cátodo, que pode evitar a formação de espécies passivantes na superfície do eletrodo e consequentemente proporcionar uma liberação contínua de íons Fe^{2+} a solução (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2020).

Alguns constituintes da matriz podem afetar os processos oxidativos baseados em radicais sulfato (ZHENG *et al.*, 2019). Dentre os quais o íon bicarbonato, amplamente presente em águas residuárias. O efeito dos íons bicarbonato será discutido no próximo item.

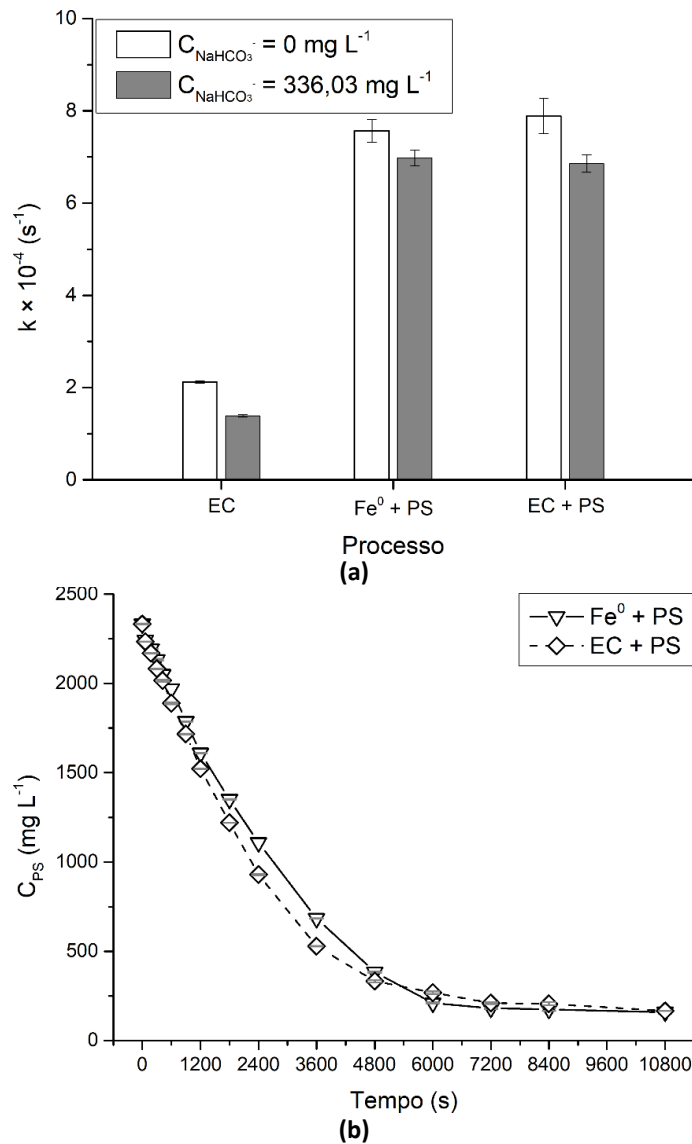
5.5.2 Efeito do íon bicarbonato (HCO_3^-)

Conforme apresentado anteriormente, vários fatores podem interferir na eficiência dos processos oxidativos. O ânion bicarbonato (HCO_3^-) é um deles,

amplamente encontrado em águas residuárias (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). Vários autores demonstraram os efeitos sequestrantes do bicarbonato, por exemplo, na presença de radicais sulfato (CHEN *et al.*, 2019; ROMERO *et al.*, 2010; SBARDELLA *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2019).

Para estudar o efeito do bicarbonato nos processos de degradação do PNF na presença do PS, foram realizados alguns ensaios na presença do ânion no efluente, apresentado na Figura 50.

Figura 50 - Efeito do ânion bicarbonato na (a) constante cinética de degradação do PNF e (b) concentração do PS ao longo dos processos. $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



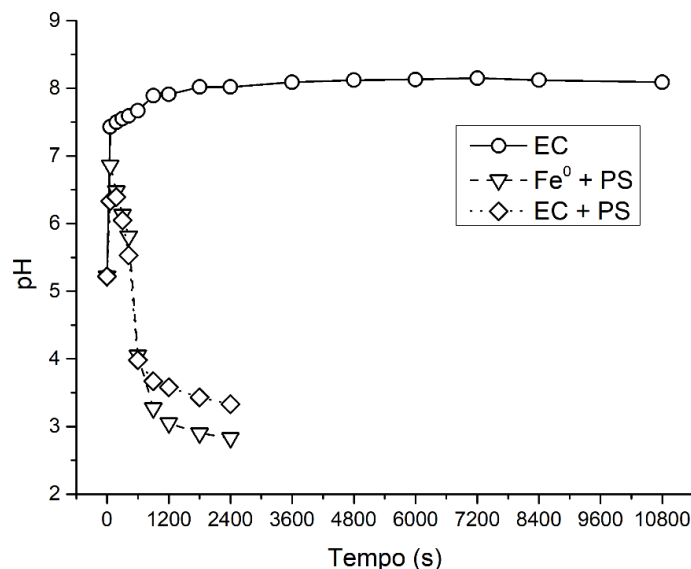
Fonte: Autoria própria (2020)

A presença do bicarbonato no efluente promoveu diminuição da velocidade de reação, ou seja, das constantes cinéticas de reação quando comparadas àquelas verificadas nos processos com ausência do sequestrante. A presença do bicarbonato em processos eletroquímicos pode levar a precipitação de íons Ca^{2+} , também presentes em águas residuárias, formando uma camada de passivação nos eletrodos (DANESHVAR; OLADGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

Para as constantes cinéticas de primeira ordem obtidas no processo de EC foi verificada diminuição de 34% na velocidade da reação com redução da de $k = 2,12 (0,02)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $k = 1,38 (0,02)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. No processo $\text{Fe} + \text{PS}$, observou-se diminuição de cerca de 8% com redução da $k = 7,56 (0,24)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $k = 6,97 (0,17)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. No processo $\text{EC} + \text{PS}$ foi verificada redução de 13% na velocidade da reação de $k = 7,88 (0,38)10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $k = 6,85 (0,17)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Analisando a concentração do PS durante o processo, foi possível observar comportamento similares entre os processos na presença e ausência do bicarbonato (Figura 43). Para o processo do $\text{Fe}^0 + \text{PS}$, foi observada ativação de 93% do PS em solução na presença e ausência do bicarbonato. Para o processo da $\text{EC} + \text{PS}$ foi verificado aumento de 88% para 93% com adição do bicarbonato.

O aumento do pH no início do processo foi outro efeito observado nos ensaios na presença de bicarbonato, como apresentado na Figura 51.

Figura 51 - Evolução do pH do efluente durante os processos na presença do bicarbonato.
 $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$,
 $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Uma das hipóteses para o aumento do pH é a formação de ácido carbônico no meio pela hidrólise dos íons carbonato, que acarreta na formação de íons hidroxila (MOTTE *et al.*, 2018), como apresentado na Reação 48.



Logo após 300 s de reação é possível observar a queda no pH, apresentando comportamentos semelhantes os observados na ausência de bicarbonato (Figura 46). A reação entre os ânions bicarbonato e radicais sulfato leva a formação de radicais carbonato, íons sulfato e H^+ , apresentado na Reação 49 (ZHENG *et al.*, 2019). A formação de radicais carbonato somada a hidrólise do PS (Reações 46 a 49) contribuem para a diminuição do pH.

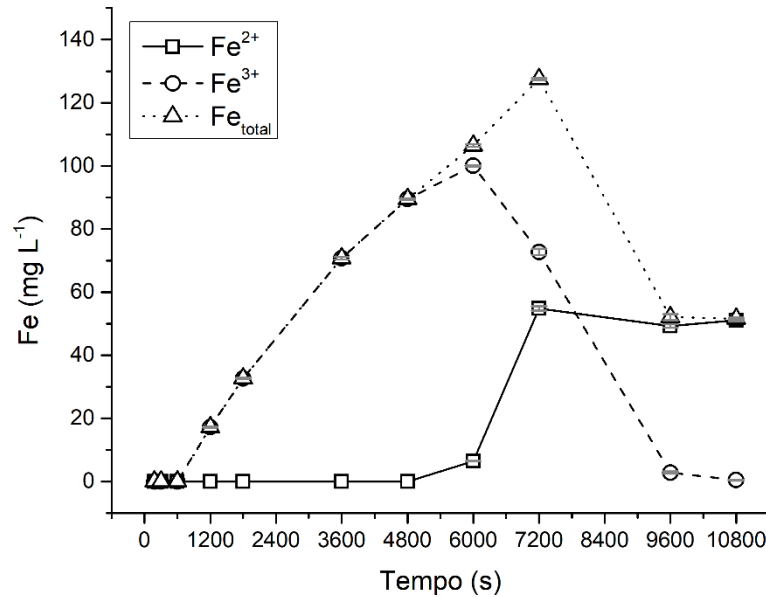


Devidos reações acima citadas, a presença de bicarbonatos diminui o potencial oxidativo do meio reacional. Romero *et al.* (2010) analisaram o potencial redox da solução na utilização de PS ($476,1 \text{ mg L}^{-1}$) e Fe^{2+} ($10,1 \text{ mg L}^{-1}$) para a degradação do herbicida Diuron[®] ($20,97 \text{ mg L}^{-1}$). Para o processo na ausência de bicarbonato, os autores observaram um aumento do potencial redox de até 700 mV após a adição do PS no meio, indicando um meio oxidante. Já em processos na presença de bicarbonato, foi observado potencial de 150 mV, indicando condições de menor oxidação. De tal forma, na presença de ânions bicarbonato as eficiências de degradação do herbicida foram 30% menores.

Analisando a liberação de Fe residual para o processo da EC + PS na presença do bicarbonato (Figura 52), é verificado comportamento diferente quando comparado ao ocorrido na ausência do ânion (Figura 40).

É possível notar menor concentração de cátions Fe^{2+} após 7200 s na concentração de $54,82 \text{ mg L}^{-1}$. Para o mesmo período de reação foi verificada concentração de $139,14 \text{ mg L}^{-1}$ no processo sem adição do bicarbonato.

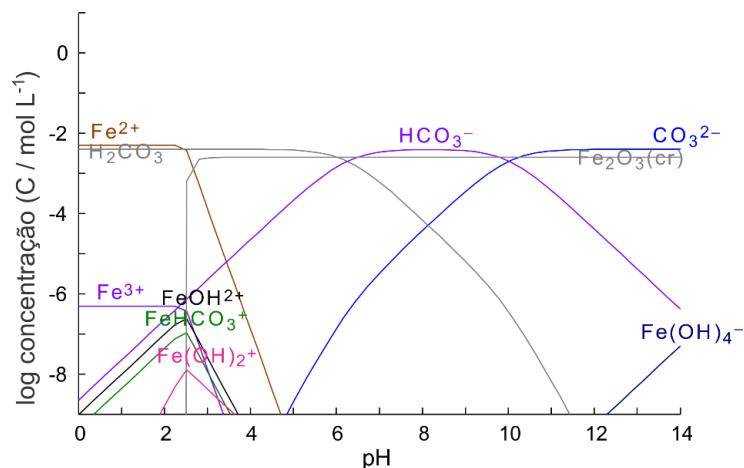
Figura 52 - Concentração do Fe residual no processo EC + PS na presença de bicarbonato.
 $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 2380 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$,
 $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Em meio aquoso, pode ocorrer formação de FeCO_3 ($k_{PS} = 3,13 \cdot 10^{-11}$) quando as concentrações de CO_3^{2-} e Fe^{2+} excedem o limite de solubilidade. A dinâmica na conversão entre íons carbonato, bicarbonato e na especiação dos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} é dependente do pH. Para estimar a formação de compostos entre Fe e bicarbonato, foram realizados cálculos para obtenção do diagrama químico a partir da base de dados fornecida pelos softwares *Hydra* e *Medusa*, apresentado na Figura 53.

Figura 53 - Estimativa da solubilidade das espécies químicas presentes em solução no processo EC + PS na presença de bicarbonato. $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3] = 4 \text{ mmol L}^{-1}$, $I = 0,072 \text{ M}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: Adaptado de Eriksson (1979) e Ingri *et al.* (1967)

Dentre os vários processos que podem ocorrer no meio reacional somados as variáveis, o resultado prático na interação entre o bicarbonato e os íons Fe^{2+} é a diminuição na solubilidade. A diminuição da liberação do Fe residual também pode ser observada no final do processo na concentração de $51,57 \text{ mg L}^{-1}$, cerca de 44% menor quando comparada a do ensaio na ausência do bicarbonato.

No próximo tópico será discutida a condição determinada como ótima para o processo de degradação do PNF na presença de PS.

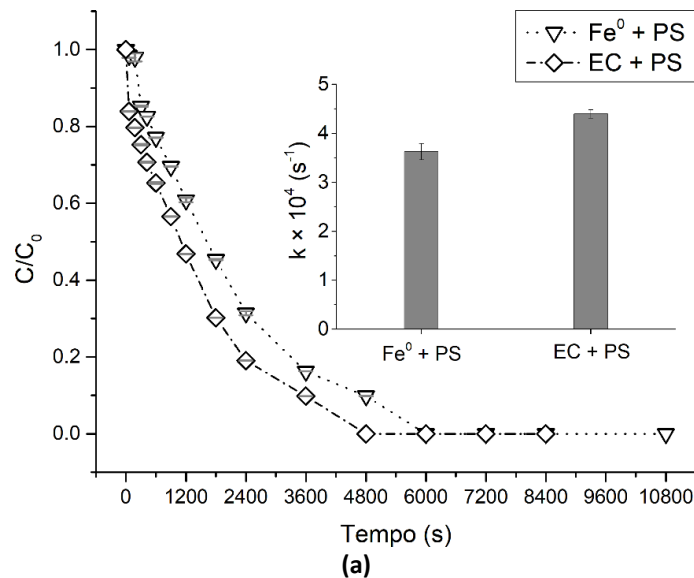
5.5.3 Condição ótima

De forma a otimizar o processo em termos de consumo de reagentes e liberação de metais residuais, foram conduzidos ensaios utilizando PS em uma concentração de $1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, devido aos resultados satisfatórios observados anteriormente, aliado a economia do reagente no tratamento.

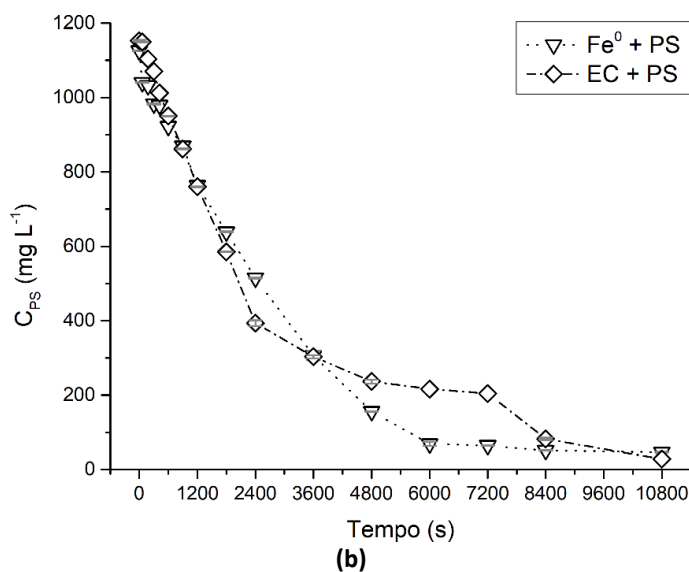
Os ensaios na condição ótima também foram realizados com adição de bicarbonato de sódio. A adição deste último permitiu que o efluente sintético pudesse se aproximar em termos de alcalinidade existente em águas residuárias reais.

Na Figura 54 são apresentadas a degradação do PNF e consumo de PS ao longo do processo.

Figura 54 - Degradação do (a) PNF e (b) PS, em diferentes condições reacionais.
 $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$,
 $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



(conclusão)

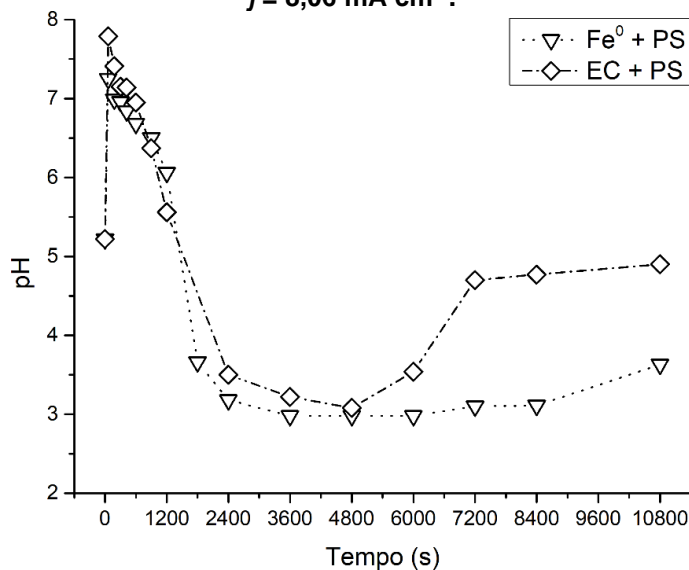


(b)
Fonte: Autoria própria (2020)

Para o processo do $\text{Fe}^0 + \text{PS}$ foi observada remoção completa do poluente após 6000 s, com constante cinética de primeira ordem $k = 3,62 (0,17)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. No ensaio com aplicação da corrente elétrica ($\text{EC} + \text{PS}$), a remoção de 100% do poluente ocorreu em 4800 s, com $k = 4,39 (0,09)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Em relação ao PS residual, pode-se observar eficiência de ativação de 96% para o processo do $\text{Fe}^0 + \text{PS}$ e 98% para o processo da $\text{EC} + \text{PS}$.

Na Figura 55 é apresentada a evolução do pH reacional durante o processo oxidativo com PS na presença de bicarbonato.

Figura 55 - Evolução do pH do efluente durante o processo na presença de bicarbonato.
 $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$,
 $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.

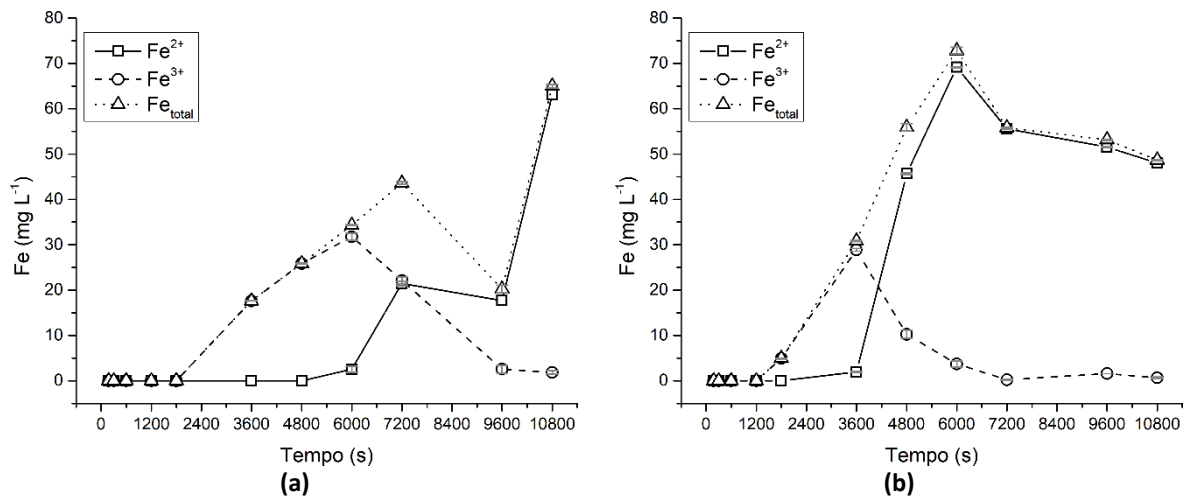


Fonte: Autoria própria (2020)

Analisando o comportamento do pH reacional (Figura 55) é possível observar o aumento do pH no início do processo, devido à formação de ácido carbônico, semelhante ao observado na Figura 51. No final do processo foi observado pH = 3,63 para o processo do Fe⁰ + PS e pH = 4,90 para o processo da EC + PS.

A concentração do PS aplicada nos processos, juntamente com a adição do bicarbonato exerceram influência na liberação do Fe residual, assim como apresentado na Figura 56.

Figura 56 - Concentração do Fe residual nos processos (a) Fe⁰ + PS, (b) EC + PS.
 $C_{PNF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{PS} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NaHCO_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 5,22$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$,
 $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar que neste caso houve uma menor liberação de Fe residual para o meio, quando comparado ao processo EC + PS com uma maior concentração de PS e na ausência de bicarbonato (Figura 48c).

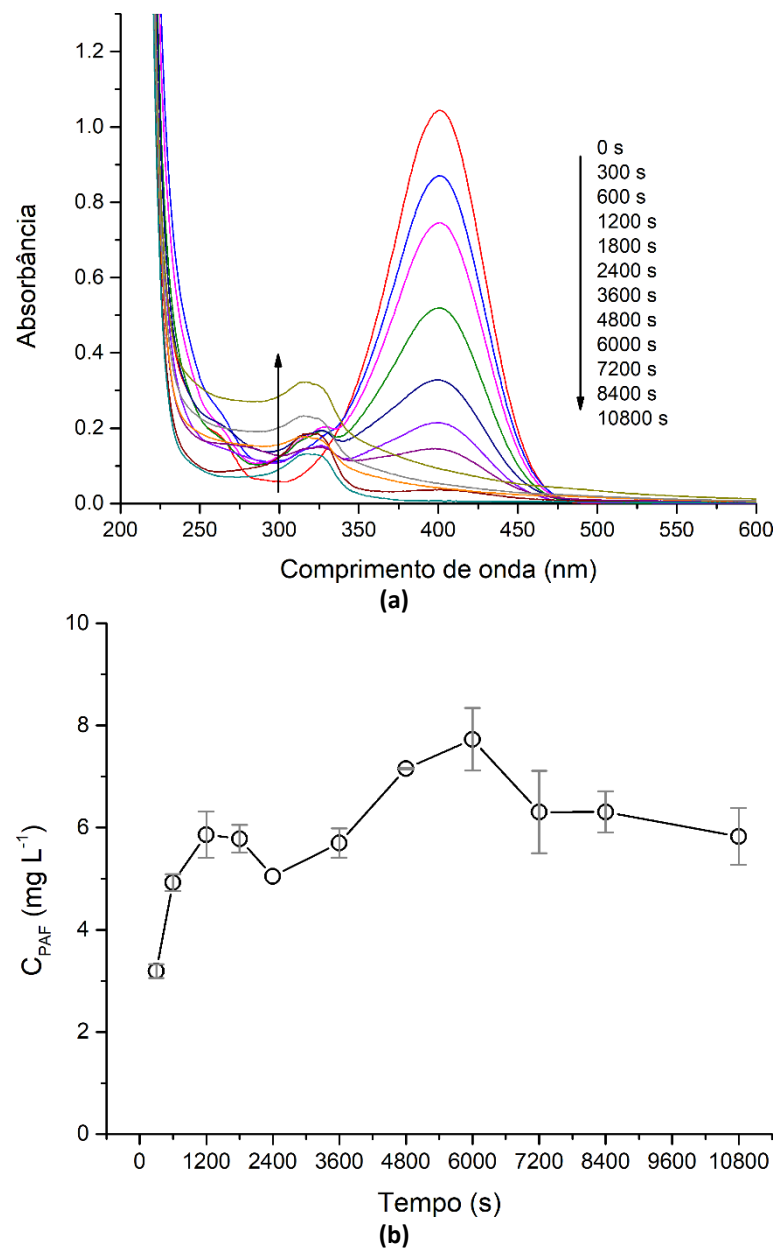
Para o processo Fe⁰ + PS foi possível observar a concentração final de 65,00 mg L⁻¹ de Fe_{total} e de 48,68 mg L⁻¹ de Fe_{total} no processo EC + PS. Conforme descrito anteriormente, a legislação vigente no Brasil, Resolução 430/2011 do CONAMA, descreve como valor máximo permitido para lançamento de Fe em efluentes 15 mg L⁻¹. Portanto a adição do persulfato de sódio no processo de EC com eletrodos de Fe levou a maiores constantes cinéticas de remoção, mas levou a liberação de Fe residual em níveis acima aos permitidos na legislação.

Portanto foi definida como condição ótima para remoção de PNF o processo EC + PS utilizando uma concentração de PS de 1190,3 mg L⁻¹, na presença de

bicarbonato ($336,06 \text{ mg L}^{-1}$). Através dos resultados obtidos foi possível verificar as vantagens da ativação eletroquímica do PS com eletrodos de Fe, e das reações eletroquímicas secundárias, que auxiliam no equilíbrio do pH e menor liberação de metal residual.

Na Figura 57 são apresentados os espectros UV-Vis das amostras coletadas e a formação de PAF durante o processo EC + PS.

Figura 57 – (a) Varreduras dos espectros UV-Vis das amostras e (b) formação de *p*-aminofenol durante o processo EC + PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

É possível observar o pico em 400 nm (Figura 57a) característico da absorção do PNF em meio básico. Ao longo do tempo é possível observar a diminuição da absorbância em 400 nm, devido a degradação do PNF, e um aumento na absorbância em 316 nm, pico de absorção característico do PAF.

Na Figura 57b é possível observar formação do *p*-aminofenol durante o processo da EC + PS e aumento no decorrer do ensaio até a concentração máxima de 7,72 mg L⁻¹. Após 6000 s foi possível notar a diminuição na concentração do PAF, provavelmente devido a sua degradação. A formação do PAF tem importância devido a menor toxicidade do composto em comparação ao PNF, sendo que um dos principais desafios da aplicação dos processos oxidativos é evitar a formação de subprodutos que possuam maior toxicidade comparado ao poluente inicial.

Li *et al.* (2017) propuseram uma rota de degradação para o PNF utilizando Fe⁰ para a ativação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e PS, conforme apresentado na Figura 61, situada no Anexo A.

Os autores atribuíram a degradação do PNF a dois mecanismos principais: a redução e oxidação combinada e a oxidação direta, e observaram *p*-aminofenol (PAF), *p*-benzoquinona, ácido fumárico e ácido maleico como principais subprodutos da degradação do PNF.

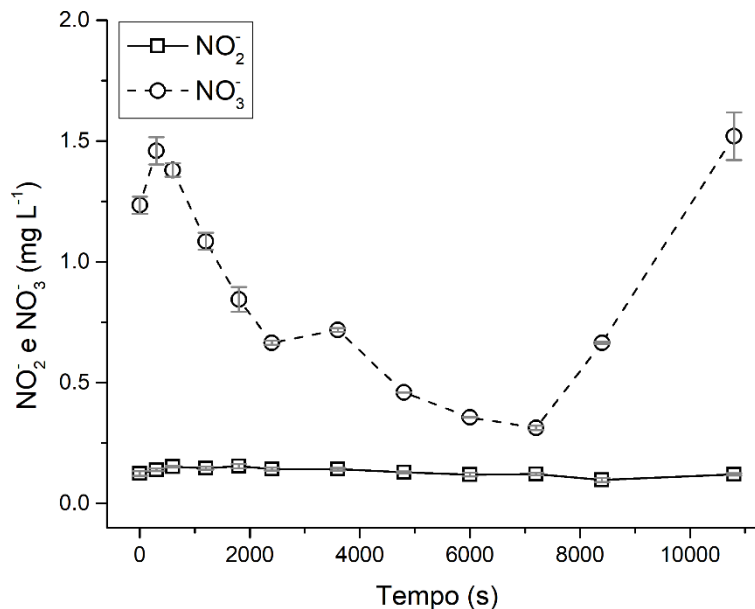
Devido à presença de cátions metálicos no meio, podem ocorrer reações catalíticas nas quais o PNF é reduzido ao *p*-nitrosofenol por meio da redução direta do Fe⁰/Fe²⁺ ou a redução indireta por abstração de átomos de hidrogênio [H_{abs}]. Desta forma o *p*-nitrosofenol é reduzido a *p*-aminofenol, o qual pode ser oxidado a hidroquinona ou *p*-benzoquinona.

Após a oxidação da *p*-benzoquinona ocorre abertura do anel aromático e a formação do ácido málico ou ácido maleico. Os ácidos orgânicos anteriormente citados são facilmente oxidados a CO₂ e água.

Em relação ao grupamento nitro (-NO₂) presente no PNF, Li *et al.* (2017) verificaram que a soma das formas nitrogenadas nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) em solução (42 mg L⁻¹) foi menor quando comparada à concentração teórica de nitrogênio (50,4 mg L⁻¹) presente na solução do PNF de 500 mg L⁻¹. Os autores indicaram que pode ocorrer formação de nitrogênio gasoso (N₂) ou óxido nitroso (N₂O), os quais são voláteis e podem se propagar.

Na Figura 59 é apresentada a determinação de ânions nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) durante o processo EC + PS.

Figura 58 – Determinação do nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) durante o processo EC + PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3^-} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Pode-se observar que a concentração de ânions NO_2^- ($0,155 \text{ mg L}^{-1}$) resultou menor quando comparada a concentração teórica ($0,32 \text{ mg L}^{-1}$) calculada para solução do PNF de 10 mg L^{-1} . Devido às características oxidativas do meio reacional, é possível observar maiores concentrações para os ânions nitrato (NO_3^-) entre $0,31$ a $1,52 \text{ mg L}^{-1}$.

A presença de nitrito em processos oxidativos com PS pode levar a formação de radicais nitrito (NO_2^\bullet), os quais são oxidantes moderados ($E^0 = 1,03 \text{ V}$). Tais radicais podem reagir com compostos ricos em elétrons, via abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, reações de substituição ou na geração de subprodutos nitrogenados (BEDINI *et al.*, 2012; DZENGEL *et al.*, 1999).

A presença de ânions NO_3^- e NO_2^- possui importância ambiental, devido a seus efeitos na natureza. O acúmulo de nitratos, associado a outros nutrientes, pode ocasionar processo de eutrofização dos corpos hídricos (SOARES *et al.*, 2011). Para seres humanos, a toxicidade relacionada a tais íons se deve a redução do nitrato à nitrito, o qual pode interagir com os sítios heme da hemoglobina causando a meta-hemoglobinemia, conhecida como síndrome do bebê azul (POWLSON *et al.*, 2008).

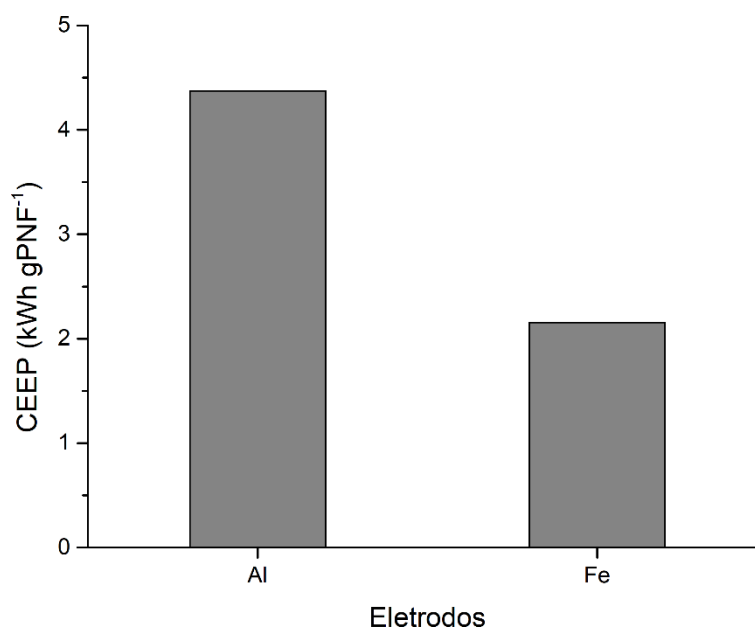
No Brasil a Resolução nº 430 do CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, não estipula limites para nitrito (NO_2^-) e nitratos (NO_3^-). Porém, a Resolução CONAMA Nº 357/2005 cita limites máximos permitidos em 10 mg L^{-1} para nitrato e 1 mg L^{-1} para nitrito em corpos hídricos classificados na Classe 1 (águas doces).

Outro fator de importância ambiental e econômica é o consumo de energia elétrica em cada processo, o qual será discutido no tópico a seguir.

5.6 Aspectos econômicos

Na Figura 59 é apresentado o consumo específico de energia (CEEP) para os ensaios de EC realizados, que representam o consumo de energia elétrica por grama do PNF removido ou degradado em solução.

Figura 59 - Consumo específico de energia elétrica para os processos de EC com eletrodos de Al e Fe. $C_{PNF} = 14,11 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Para os ensaios realizados na condição ótima dos processos, foi possível observar CEEE de 4,37 kWh gPNF⁻¹ para os eletrodos de Al e 2,15 kWh gPNF⁻¹. Desta forma, a utilização de eletrodos de Fe representa economia de aproximadamente 50% no valor de CEEE. Comportamentos semelhantes foram descritos na literatura para diversos poluentes (KOBYA *et al.*, 2003; KOBYA *et al.*, 2007; SECULA *et al.*, 2013).

A partir dos valores de consumo específico de energia (CEEP), pode ser calculado o custo de energia elétrica associado ao processo. De acordo com a Companhia Paranaense de Energia (COPEL), a tarifa vigente para indústrias é R\$ 0,70293 kWh⁻¹. Portanto, para processos de EC o custo energético por grama de PNF removido seria de R\$ 3,07 para eletrodos de Al e R\$ 1,51 para eletrodos de Fe.

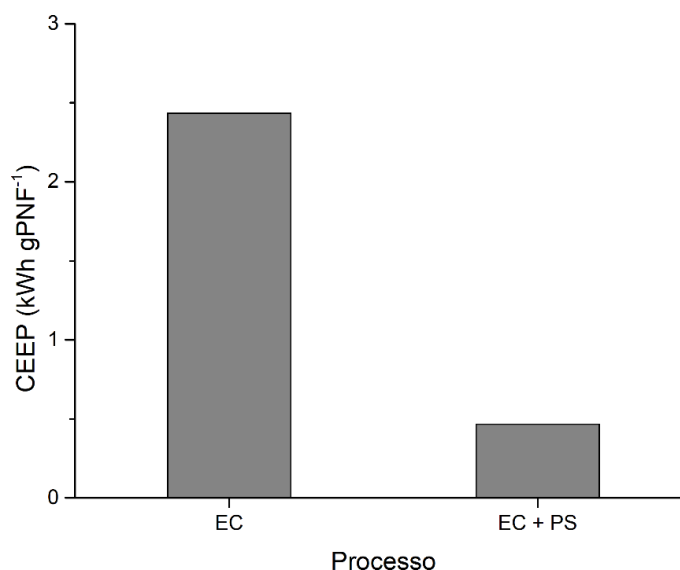
O consumo de energia elétrica para os processos da EC está relacionado aos fatores densidade de corrente aplicada nos eletrodos, condutividade do meio,

presença ou ausência de eletrólitos suporte e modo de conexão entre os eletrodos (KOBYA *et al.*, 2003). Vale ressaltar que o custo total do processo engloba diversos fatores como consumo de bombas, compressores. Reagentes e diversos outros insumos necessários para o funcionamento de uma estação de tratamento de esgotos.

Na comparação entre os processos de EC com eletrodos de Al e Fe, os ensaios foram realizados em condições reacionais semelhantes e densidade de corrente ($j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$) constante. Para os ensaios com eletrodos de Al foi observada uma voltagem de 5,3 V durante o processo, nos ensaios com eletrodos de Fe foi verificada uma voltagem de 3,2 V. Portanto, o menor consumo de energia para os eletrodos de Fe está relacionado com a menor voltagem entre os eletrodos. A voltagem entre os eletrodos em uma célula eletrolítica está relacionada a diversos fatores, dentre os quais se destacam a distância entre os eletrodos e a condutividade da solução. Estes fatores estão relacionados a superação da resistência ôhmica pelos íons presentes em solução, os quais estão relacionados com as reações catódicas e anódicas (GU *et al.*, 2009).

Na Figura 60 é apresentado o consumo de energia elétrica específico para os processos da EC na presença do PS, em que o cálculo considera o percentual de remoção do poluente pelos diferentes processos.

Figura 60 - Consumo de energia elétrica específico para os processos de EC com eletrodos de Fe na presença de PS. $C_{\text{PNF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1190,3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaHCO}_3} = 336,06 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,22$, $C_{\text{NaCl}} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 8,06 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Autoria própria (2020)

Para os ensaios realizados na condição ótima dos processos, foi possível observar CEEE de 2,43 kWh gPNF⁻¹ para o processo da EC. A adição do PS (1190,3 mg L⁻¹) acarretou no consumo de 0,46 kWh gPNF⁻¹ para o processo, ou seja, economia de aproximadamente 81% comparado ao processo sem adição de PS.

O efeito sinérgico entre o processo da EC com eletrodos de Fe e a ativação homogênea e heterogênea do PS promoveram aumento na eficiência de degradação do PNF. Para o processo EC + PS foi observado 100% de remoção em 3600 s, enquanto que para o processo EC a eficiência de remoção de 90% foi alcançada em 10800 s de tratamento.

Considerando os custos relacionados ao processo, para os ensaios com eletrodos de Fe é observado um valor de R\$ 1,71 para cada grama de PNF removido, considerando o CEEP e a tarifa de energia elétrica. Como observado na Figura 60, a adição de PS leva a um menor consumo de energia elétrica. Porém, para a comparação dos processos, deve ser adicionado o custo do reagente adicionado. De acordo com cotação realizada com a empresa PeroxyChem, o custo do quilo de persulfato de sódio (comercializado como Klozur PS) é R\$ 30,00. Considerando a energia elétrica consumida e o custo do reagente, para cada grama de PNF removido o custo é R\$ 0,69. Mesmo com o custo adicional do PS, o processo na presença do agente oxidante apresenta uma economia de 60% quando comparado ao processo somente com eletrodos de Fe.

Na literatura ainda são escassos os dados sobre os aspectos econômicos da remoção do PNF por processos de EC e EC + PS. Os aspectos econômicos dos processos de EC estão relacionados a diversas características do poluente a ser removido e do efluente a ser tratado (GU *et al.*, 2009).

Porém, os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com o benefício da utilização dos eletrodos de Fe no processo. Além do processo com eletrodos Fe apresentar menor consumo energético, o metal também pode atuar como ativador de PS, gerando espécies radicalares que contribuem para a degradação de poluentes. A propriedade de ativação de agentes oxidantes como PS não é observada para o Al.

A utilização de eletrodos de Fe em processos de EC também apresentam vantagens como reações de redução de poluentes orgânicos, formação de espécies radicalares em meios contendo OD e maior compatibilidade ambiental, quando comparado a outros metais (QIAN *et al.*, 2019).

6 CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados no presente trabalho, foi possível verificar a aplicabilidade dos processos de EC com eletrodos de Al e Fe para a remoção de PNF em solução aquosa. Por meio do planejamento fatorial 2^3 e da metodologia de superfície de resposta foi possível otimizar as variáveis pH inicial (pH_i), densidade de corrente (j) e concentração de PNF (C_{PNF}) nos processos de remoção de PNF.

Na avaliação da influência do pH_i , foi possível verificar os diferentes comportamentos do processo, devido a sua influência na formação e especificação de agentes coagulantes. Para j foi possível observar a influência do parâmetro nas reações de oxidação anódica, implicando na formação de compostos coagulantes e na liberação de metais residuais no meio. Para C_{PNF} foi possível verificar o efeito da variável na eficiência de remoção do PNF e a robustez dos processos diante ao aumento na concentração do poluente a ser removido.

Para os processos de EC foi possível atender a legislação ambiental em relação ao lançamento de metais residuais. Porém, não foi possível alcançar os limites de lançamento em relação à fenóis totais.

A partir da adição de persulfato de sódio (PS) nos processos de EC com eletrodos de Fe, foi possível observar os efeitos de ativação do agente oxidante e degradação do PNF. A determinação de PS e Fe residuais permitiu uma melhor compreensão do processo visto a correlação de tais parâmetros no processo.

Nos processos com PS foi possível verificar maiores constantes cinéticas em relação quando comparado aos processos sem adição do reagente. Foram observadas remoções de até 100% do poluente durante o processo. Entretanto, foram observadas concentrações de Fe residual maiores que os limites permitidos para o descarte de efluentes em corpos hídricos.

Os dados obtidos no presente trabalho foram de grande relevância científica, visto a importância do PNF e escassez de publicações estudando a remoção do poluente com processos de EC. O estudo de tal processo pode abranger diversas abordagens em diversas características do processo. Visto a dimensão de variáveis que podem ser estudadas para o melhor entendimento do processo, alguns fatores serão discutidos no próximo tópico como sugestões para trabalhos futuros.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste tópico serão discutidas algumas propostas de estudos sobre a remoção do PNF em processos de EC e na presença de PS.

- Estudar os processos de degradação em concentrações de PNF próximas as concentrações do contaminante no meio ambiente.
- Realizar ensaios variando os parâmetros pH_i , j e C_{PNF} separadamente, para melhor compreensão do efeito de tais variáveis no processo.
- Para os estudos em concentrações ambientais, utilizar métodos cromatográficos como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).
- Analisar a influência de substâncias presentes em matrizes ambientais, como ácidos húmicos e matéria orgânica presente em águas residuárias.
- Realizar testes de toxicidade do efluente tratado utilizando bioindicadores como *Artemia salina*.
- Caracterizar o logo gerado nos processos eletroquímicos, por meio de técnicas como Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar a dinâmica de radicais hidroxila ($\cdot OH$) e sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) através de técnicas como inibição por metanol e álcool terc-butílico, ou caracterizando a presença dos radicais por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.
- Pesquisar processos de tratamento que possam ser acoplados aos sistemas EC + PS para a remoção do Fe residual que é liberado durante o processo.

REFERÊNCIAS

ABAZARI, R.; MAHJOUR, A. R.; SALEHI, G. Preparation of amine functionalized g-C₃N₄@H/SMOF NCs with visible light photocatalytic characteristic for 4-nitrophenol degradation from aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 365, p.921-931, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.087>.

ADHOUM, N. et al. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 112, n. 3, p.207-213, 30 ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.018>.

AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.813-817, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500022>.

AKBAL, F.; CAMCI, S.. Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Heavy Metal Removal. **Chemical Engineering & Technology**, [s.l.], v. 33, n. 10, p. 1655-1664, 28 set. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201000091>.

AKBARI, S.; GHANBARI, F.; MORADI, M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: Applying low current density for oxidation mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 294, p.298-307, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.106>.

AL-QODAH et al. Free radical-assisted electrocoagulation processes for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.695-714, 16 fev. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-0711-1>.

AL-QODAH, Z.; AL-SHANNAG, M. On the Performance of Free Radicals Combined Electrocoagulation Treatment Processes. **Separation & Purification Reviews**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.143-158, 9 abr. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2018.1459700>.

AL-SHAMSI, M. A. et al. Iron based bimetallic nanoparticles to activate peroxygens. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 232, p. 555-563, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.109>.

AMASHA, M. et al. A comparative study of the common persulfate activation techniques for the complete degradation of an NSAID: the case of ketoprofen. : The case of ketoprofen. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 350, p. 395-410, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.118>.

AMMAR, S. H. et al. Electrocoagulation technique for refinery wastewater treatment in an internal loop split-plate airlift reactor. **Journal Of Environmental**

Chemical Engineering, [s.l.], v. 7, n. 6, p. 103489-103495, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103489>.

AMMAR, S. H.; AKBAR, A. S. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.879-885, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.020>.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 84, n. 12, p.1747-1755, dez. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2214>.

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 37, n. 20, p.4790-4797, out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es0263792>.

ARORA, P. K.; SRIVASTAVA, A.; SINGH, V. P. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 266, p.42-59, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.011>.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 87, p.826-838, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**. 9. ed. Nova York: W. H. Freeman And Company, 2010. 1010 p.

AYODHYA, D.; VEERABHADRAM, G. Synthesis and characterization of g-C₃N₄ nanosheets decorated Ag₂S composites for investigation of catalytic reduction of 4-nitrophenol, antioxidant and antimicrobial activities. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1186, p.423-433, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.048>.

BANNARI, R. et al. Computational fluid dynamic for improving design and performance of an external loop airlift reactor used in electrochemical wastewater treatment. **Sn Applied Sciences**, [s.l.], v. 1, n. 11, p. 1-17, 26 out. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-1523-z>.

BARAN, T.; NASROLLAHZADEH, M. Facile synthesis of palladium nanoparticles immobilized on magnetic biodegradable microcapsules used as effective and recyclable catalyst in Suzuki-Miyaura reaction and p-nitrophenol reduction. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 222, p.1-8, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115029>.

BAUTISTA, P et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 83, n. 10, p. 1323-1338, out. 2008. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1988>.

BEDINI, A. *et al.* Theoretical and experimental evidence of the photonitration pathway of phenol and 4-chlorophenol: a mechanistic study of environmental significance. **Photochem. Photobiol. Sci.**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 418-424, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1pp05288h>.

BELTRÁN, F. J. et al. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, [s.l.], v. 31, n. 10, p. 2405-2414, out. 1997. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(97\)00077-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(97)00077-8)

BENINCÁ, C. et al. Removal of clomazone herbicide from a synthetic effluent by electrocoagulation. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 73, n. 12, p.2944-2952, 23 mar. 2016. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.133>.

BENINCÁ, C. **Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados**. 2012. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BENNEDSEN, L. R.; MUFF, J.; SØGAARD, E. G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. **Chemosphere**, [s.l.], v. 86, n. 11, p.1092-1097, mar. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.011>.

BERNAL, A. M. C. et al. Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. Aplicación del modelo de Sips. **Revista Colombiana de Química**, [s.l.], v. 47, n. 1, p.27-33, 1 jan. 2018. Universidad Nacional de Colombia.
<http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n1.64561>.

BERNARDO, L. D.; DANTAS, Â. D. B.. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. [s.l.]: Rima, 2005. 792 p.

BESRA, L; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 52, n. 1, p.1-61, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 320, p.608-633, jul. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.

BOUZAYANI, B. et al. Homogeneous and heterogeneous peroxymonosulfate activation by transition metals for the degradation of industrial leather dye. **Journal**

Of Cleaner Production, [s.l.], v. 228, p.222-230, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.217>.

BOWERS, G. N. High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material. **Clinical Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 6, p.724-729, 01 maio 1980.

BRÄCHER, G. H.. **Análise do desempenho de um sistema de eletrocoagulação-flotação para o tratamento de esgoto doméstico visando reuso**. 2018. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

BRASIL. (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." -CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Brasília: Conama.

BRASIL. (2011). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Brasília: Conama.

BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.393-417, 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130257>.

BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, [s.l.], v. 47, n. 3, p.241-248, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(01\)00221-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00221-1).

BRILLAS, E.; CASADO, J. Peroxi-coagulation of Aniline in Acidic Medium Using an Oxygen Diffusion Cathode. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 144, n. 7, p.2374-2380, 1997. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1837821>.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 166-167, p.603-643, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.

BRILLAS, E.; SAULEDA, R; CASADO, J. Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation

Processes. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 145, n. 3, p.759-767, 1998. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838342>.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 109, n. 12, p.6570-6631, 9 dez. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900136g>.

BRUCE, A.; BRUCE, P.. **Estatística Prática para Cientistas de Dados**. [s.l.]: Alta Books, 2019. 390 p.

BRUCE, P. Y. **Fundamentos de química orgânica**. Pearson Educação, 2007.

BU, L. et al. Removal of 2-MIB and geosmin by electrogenerated persulfate: Performance, mechanism and pathways. **Chemosphere**, [s.l.], v. 168, p.1309-1316, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.134>.

CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 173, n. 1-3, p.731-736, 15 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.146>.

CANIZARES, P. et al. Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 60, n. 2, p.155-161, 20 abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.08.003>.

CHAFI, M. et al. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. **Desalination**, [s.l.], v. 281, p.285-292, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.004>.

CHEN, D. et al. Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol. **Royal Society Of Chemistry Advances**. [s.l.], v. 7, n. 77, p.49024-49030, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra09234b>.

CHEN, G.. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 11-41, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.

CHEN, L. et al. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants. **Chemosphere**, [s.l.], v. 210, p.516-523, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.043>.

CHEN, T. et al. Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and gaussian calculation. : Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites,

transformation pathways and Gaussian calculation. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 690, p. 878-890, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.034>.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 19, n. 1-2, p.65-76, jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(99\)00072-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(99)00072-6).

CHOU, W. et al. Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes. **Desalination**, [s.l.], v. 271, n. 1-3, p. 55-61, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.013>.

COHEN, Y.; KIRCHMANN, H. Increasing the pH of Wastewater to High Levels with Different Gases—CO₂ Stripping. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s.l.], v. 159, n. 1, p.265-275, nov. 2004. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/b:wate.0000049185.69759.b0>.

COPEL (Paraná). **Comercial**. 2020. Disponível em: <https://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2F5d546c6fdeabc9a1032571000064b22e%2F424c5fac3731460e03257488005939ef>. Acesso em: 20 jul. 2020.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.145-155, 31 jul. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.

DANA, S.; SICSÚ, A. L.. **Estatística aplicada**: análise exploratória de dados. [s.l.]: Saraiva, 2012. 160 p.

DANESHVAR, N.; ASHASSI-SORKHABI, H.; TIZPAR, A.. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.153-162, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(02\)00178-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(02)00178-8).

DANESHVAR, N.; OLADGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N.. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 129, n. 1-3, p.116-122, 28 fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.033>.

DANIAL, R. et al. FTIR, CHNS and XRD analyses define mechanism of glyphosate herbicide removal by electrocoagulation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 233, p.559-569, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.010>.
DAS, D.; NANDI, B. K.. Defluoridization of drinking water by electrocoagulation (EC): process optimization and kinetic study. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, [s.l.], v. 40, n. 8, p.1136-1146, out. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2018.1496840>.

DAS, R. et al. Silver decorated magnetic nanocomposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4@PPy\text{-MAA/Ag}$) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 244, p.546-558, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.073>.

DAVIS, J. et al. Understanding Persulfate Production at Boron Doped Diamond Film Anodes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 150, p. 68-74, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.104>.

DEMIRCI, Y.; ÖZBEYAZ, A.. Wastewater treatment in electrocoagulation systems: investigation of the impact of temperature using a fuzzy logic control algorithm. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 26, n. 30, p. 30893-30906, 24 ago. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06279-4>.

DEVI, P; DAS, U.; DALAI, A K.. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 571, p.643-657, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>.

DOGGAZ, A. et al. Removal of heavy metals by electrocoagulation from hydrogenocarbonate-containing waters: Compared cases of divalent iron and zinc cations. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 29, p.1-7, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100796>.

DONG, H. et al. Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 359, p. 1046-1055, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.080>.

DONLON, B. A. et al. Continuous detoxification, transformation, and degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 51, n. 4, p.439-449, 26 mar. 2000. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0290\(19960820\)51:43.0.co;2-j](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-0290(19960820)51:43.0.co;2-j).

DU, Y. *et al.* Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 277, n. 1-2, p. 259-264, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.018>.

DZENGEL, J. *et al.* Formation of Nitroaromatic Compounds in Advanced Oxidation Processes: photolysis versus photocatalysis. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 294-300, jan. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es980358j>.

EL-ASHTOUKHY, E-S.Z. et al. Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], v. 1, n. 8, p.1534-1550, jan. 2013.

ERIKSSON, G.. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 112, n. 4, p.375-383, dez. 1979. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)85035-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(01)85035-2).

FAJARDO, A. S.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Treatment of a Synthetic Phenolic Mixture by Electrocoagulation Using Al, Cu, Fe, Pb, and Zn as Anode Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 53, n. 47, p.18339-18345, 17 nov. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie502575d>.

FAN, Y. et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 300, p.39-47, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.058>.

FANG, G. et al. Key Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by Biochar: Implications to Organic Contaminant Degradation. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 48, n. 3, p.1902-1910, 21 jan. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es4048126>.

FANG, G. et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 227-228, p.394-401, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.074>.

FANG, G. et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: implications for the degradation of pcbs. : Implications for the degradation of PCBs. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 129, p. 325-332, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.042>.

FARHAT, A. et al. Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 24, p. 14326-14333, 3 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b02705>.

FATIMA, R. et al. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 231, p.899-912, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.292>.

FENTON, H. J. H.. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, [s.l.], v. 65, p. 899-910, 1894. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ct8946500899>.

FURMAN, O. S.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Base Activation of Persulfate. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 16, p.6423-6428, 15 ago. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es1013714>.

GANESAN, P. et al. Removal of manganese from water by electrocoagulation: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 91, n. 3, p.448-458, 4 jun. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.21709>.

GAO, Y. et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 49, p. 33-40, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.001>.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 801, p.267-299, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.

GHANBARI, F; MORADI, M; GOHARI, F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 9, p.22-28, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.11.011>.

GHAUCH, A. et al. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: bimetallic systems. : Bimetallic systems. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 182, n. 1-3, p. 64-74, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.139>.

GHAUCH, A. et al. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 228, p. 1168-1181, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.045>.

GHERNAOUT, D. et al. Influence of operating parameters on electrocoagulation of C.I. disperse yellow 3. **Journal Of Electrochemical Science And Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.271-283, 5 dez. 2014. International Association of Physical Chemists (IAPC). <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2014.0065>.

GHERNAOUT, D.; NACEUR, M. W.; AOUABED, A. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. **Desalination**, [s.l.], v. 270, n. 1-3, p.9-22, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.010>.

GLAZE, W. H.. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 224-230, mar. 1987. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00157a001>.

GLIGOROVSKI, Sasho et al. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 115, n. 24, p. 13051-13092, 2 dez. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr500310b>.

GÓMEZ-SOLÍS, C. et al. Efficient photocatalytic activity of MSnO_3 (M: Ca, Ba, Sr) stannates for photoreduction of 4-nitrophenol and hydrogen production under UV light irradiation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 371, p.365-373, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.039>.

GU, Z. et al. Estimating Dosing Rates and Energy Consumption for Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 48, p. 3112-3117, 2 set. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie801086c>

GULYAS, H et al. Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 32, n. 7, p. 127-134, 1995. IWA Publishing. [http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00056-x](http://dx.doi.org/10.1016/0273-1223(96)00056-x).

GUZMAN, M. et al. Synthesis of cerium oxide (IV) hollow nanospheres with tunable structure and their performance in the 4-nitrophenol adsorption. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 278, p.241-250, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.020>.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, [s.l.], v. 404, p.1-21, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.

HANSCH, C.; LEO, A.; HOEKMAN, D. H. **Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants**. [s.l.]: American Chemical Society, 1995. 348 p.

HARIF, T.; ADIN, A. Size and structure evolution of kaolin– $\text{Al}(\text{OH})_3$ flocs in the electroflocculation process: A study using static light scattering. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 18, p.6195-6206, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.027>.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 96. ed. Boca Raton: Crc Press, 2015. 2677 p.

HENDRICKS, D. W. **Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical**. [s.l.]: Crc Press, 2006. 1266 p.

HERNEY-RAMIREZ, J. et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. : A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 98, n. 1-2, p. 10-26, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>.

HMDB. **Showing metabocard for Phenol**. 2019. Disponível em: <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000228>

HOFMANN, D.; HARTMANN, F.; HERRMANN, H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 391, n. 1, p.161-169, 27 fev. 2008. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-008-1939-6>.

HOLT, P. K. **Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process**. 2002. 221 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Sydney, Sydney, 2012.

HUANG, J. et al. Micellar-enhanced ultrafiltration for the solubilization of various phenolic compounds with different surfactants. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 72, n. 4, p.623-631, 22 maio 2015. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2015.257>.

HUANG, Y. et al. QSAR modeling for the ozonation of diverse organic compounds in water. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 715, p.136816-136823, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136816>.

ICSC. International Chemical Safety Cards. **p-nitrophenol**. 2019. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0066>. Acesso em: 03 jul. 2019.

IKE, I. A. et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 338, p.651-669, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>.

INGRI, N. et al. High-speed computers as a supplement to graphical methods V1 Haltafall, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. **Talanta**, [s.l.], v. 14, n. 11, p.1261-1286, nov. 1967. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80203-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(67)80203-0).

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-008**: Orientação sobre validação de métodos analíticos. 5 ed. [s.l.]: Inmetro, 2016. 31 p. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf. Acesso em: 19 mar. 2020.

IZADI, A. et al. Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal Of Environmental Health Science And Engineering**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.257-264, 15 set. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40201-018-0314-6>.

IZQUIERDO, C. J. et al. Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. **Desalination**, [s.l.], v. 255, n. 1-3, p.15-20, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.022>.

JAOUI, M.; ACHARD, C.; ROGALSKI, M. Solubility as a Function of Temperature of Selected Chlorophenols and Nitrophenols in Aqueous Solutions Containing Electrolytes or Surfactants. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 47,

n. 2, p.297-303, mar. 2002. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/je0102309>.

Jl, Q. et al. Enhanced reactivity of microscale Fe/Cu bimetallic particles (mFe/Cu) with persulfate (PS) for p -nitrophenol (PNP) removal in aqueous solution. **Chemosphere**, [s.l.], v. 172, p.10-20, abr. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.128>.

Jl, Y. et al. Rethinking sulfate radical-based oxidation of nitrophenols: Formation of toxic polynitrophenols, nitrated biphenyls and diphenyl ethers. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 361, p.152-161, jan. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.083>.

JIA, Z. et al. Activation of peroxymonosulfate by Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass: the influence of crystallization. : The influence of crystallization. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 728, p. 525-533, dez. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.019>.

JIANG, J. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion In Chemical Engineering**, [s.l.], v. 8, p.36-44, maio 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>.

JIANG, P. et al. Electrochemical degradation of p-nitrophenol with different processes. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 22, n. 4, p.500-506, jan. 2010. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742\(09\)60140-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60140-6).

JIMÉNEZ, C. et al. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 98, p.102-108, set. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.005>.

JIN, B.; YIN, P.; LANT, P. Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase air-lift reactors containing activated sludge. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 45, n. 7, p.608-617, jul. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2005.08.007>.

JOSHAGHANI, M.; YAZDANI, D.; ZINATIZADEH, A. Statistical modeling of p-nitrophenol degradation using a response surface methodology (RSM) over nano zero-valent iron-modified Degussa P25-TiO₂/ZnO photocatalyst with persulfate. **Journal Of The Iranian Chemical Society**, [s.l.], v. 14, n. 11, p.2449-2456, 29 ago. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s13738-017-1179-9>.

KARAMI, T.; ELYASI, S.; AMANI, T. Modeling and optimizing of electrocoagulation process in treating phenolic wastewater by response surface methodology: precise evaluation of significant variables. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 15, n. 11, p.2389-2398, 8 fev. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1539-0>.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K.. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, [s.l.], v. 55, n. 9, p. 1235-1243, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022>.

KEEN, O. S. et al. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. **Water Research**, [s.l.], v. 50, p.408-419, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.049>.

KHALOO, S. S.; ZOLFAGHARI, H.; GHOLAMNIA, R. Response surface methodology for optimization of 4-nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-zero-valent iron. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 56, n. 8, p.2206-2213, 10 set. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.959061>.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, Anil K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 128, p.949-963, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.

KHANSORTHONG, S.; HUNSOM, M. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 151, n. 1-3, p.228-234, ago. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.038>.

KIM, C. et al. Activation of Persulfate by Nanosized Zero-Valent Iron (NZVI): mechanisms and transformation products of nzvi. : Mechanisms and Transformation Products of NZVI. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 52, n. 6, p. 3625-3633, 12 fev. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b05847>.

KIM, C. et al. Mechanisms of electro-assisted persulfate/nano-Fe⁰ oxidation process: roles of redox mediation by dissolved fe. : Roles of redox mediation by dissolved Fe. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 388, p. 121739, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121739>.

KIMURA, N.; KITAGAWA, W.; KAMAGATA, Y. Biodegradation of Nitrophenol Compounds. **Environmental Science And Engineering**, [s.l.], p.1-13, 2 ago. 2013. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-01083-0_1.

KOBYA, M et al. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 132, n. 2-3, p.183-188, 20 maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.084>.

KOBYA, M. et al. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 100, n. 1-3, p.163-178, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(03\)00102-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(03)00102-x).

KOBYA, M. *et al.* Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 148, n. 1-2, p. 311-318, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.036>.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; SÖZBİR, M. Decolorisation of aqueous reactive dye Remazol Red 3B by electrocoagulation. **Coloration Technology**, [s.l.], v. 126, n. 5, p.282-288, 14 set. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00259.x>.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium1. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 73, n. 7, p.3055-3059, jul. 1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01151a024>.

LAI, B. *et al.* Influence of operating temperature on the reduction of high concentration p-nitrophenol (PNP) by zero valent iron (ZVI). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 249, p.143-152, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.108>.

LAI, B. *et al.* Removal of high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI). **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 250-251, p.220-228, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.002>.

LEE, W.; PYUN, S.. Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 44, n. 23, p. 4041-4049, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00164-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00164-4).

LEVINE, I. N.. **Physical Chemistry**. 6. ed. Nova York: Mcgraw-hill, 2009. 1013 p.

LI, A. *et al.* Kinetics and mechanisms of the degradation of PPCPs by zero-valent iron (Fe⁰) activated peroxydisulfate (PDS) system in groundwater. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 357, p. 207-216, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.008>.

LI, J. *et al.* Degradation of p -nitrophenol by Fe⁰/H₂O₂/persulfate system: Optimization, performance and mechanisms. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 80, p.686-694, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.002>.

LI, J. *et al.* Electrolysis assisted persulfate with annular iron sheet as anode for the enhanced degradation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 344, p.778-787, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.007>.

LI, T.; FARRELL, J. Reductive Dechlorination of Trichloroethene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-Iron Cathodes. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.173-179, jan. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es9907358>.

LIANG, C. et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, [s.l.], v. 73, n. 9, p.1540-1543, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>

LIN, B. et al. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 55, n. 22, p.6542-6545, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.024>.

LIN, K. A.; HSU, F.. Magnetic iron/carbon nanorods derived from a metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the chemical oxidation process in water. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 63, p. 50790-50800, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra06043e>.

LIU, C.S. et al. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 416, p.507-512, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.004>.

LIU, J. et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 809, p. 74-79, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.033>.

LIU, N.; WU, Y. Removal of methylene blue by electrocoagulation: a study of the effect of operational parameters and mechanism. **Ionics**, [s.l.], v. 25, n. 8, p.3953-3960, 21 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-019-02915-8>.

LUO, M. et al. Numerical modelling of a three-phase internal air-lift circulating photocatalytic reactor. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 76, n. 11, p.3044-3053, 29 ago. 2017. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2017.477>.

MAHER, E. K. et al. Analysis of operational parameters, reactor kinetics, and floc characterization for the removal of estrogens via electrocoagulation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 220, p.1141-1149, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.161>.

MALAKOOTIAN, M.; AHMADIAN, M.. Ciprofloxacin removal by electro-activated persulfate in aqueous solution using iron electrodes. **Applied Water Science**, [s.l.], v. 9, n. 5, p. 1-10, jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-019-1024-7>.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H.J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing

hardness from drinking water. **Desalination**, [s.l.], v. 255, n. 1-3, p.67-71, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.015>.

MALATHI, S. et al. One pot green synthesis of Ag, Au and Au–Ag alloy nanoparticles using isonicotinic acid hydrazide and starch. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 111, p.734-743, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.105>.

MARTÍNEZ-VILLAFANE, J.F. et al. Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 172, n. 2-3, p. 1617-1622, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.044>.

MATZEK, L. W. et al. Understanding Electrochemically Activated Persulfate and Its Application to Ciprofloxacin Abatement. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 52, n. 10, p.5875-5883, 13 abr. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b00015>.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A.; MOHAMMADI-AGHDAM, S. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 154, n. 1-3, p.778-786, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.120>.

MOLLAH, M et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 114, n. 1-3, p.199-210, 18 out. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 202, p.217-261, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.

MORENO, H. A. et al. Electrochemical Reactions for Electrocoagulation Using Iron Electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 48, n. 4, p. 2275-2282, 18 fev. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie8013007>.

MOTTE, R.. de et al. The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 216, p. 102-111, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.077>.

MOUEDHEN, G. et al.. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 150, n. 1, p.124-135, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.090>.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 186, p.24-41, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.

MUERSHA, W.; SOYLU, G. S. P. Effects of metal oxide semiconductors on the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1174, p.96-102, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.034>.

NAIM, S.; GHAUCH, A.. Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: assessment of industrial iron waste for sustainable applications. : Assessment of industrial iron waste for sustainable applications. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 288, p. 276-288, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.101>.

NANDI, B. K.; PATEL, S. Removal of Pararosaniline Hydrochloride Dye (Basic Red 9) from Aqueous Solution by Electrocoagulation: Experimental, Kinetics, and Modeling. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, [s.l.], v. 34, n. 12, p.1713-1724, 14 nov. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2013.767203>.

NAWAZ, F. et al. Catalytic ozonation of 4-nitrophenol over an mesoporous α -MnO₂ with resistance to leaching. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 258, p.595-601, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.044>.

NAWAZ, F. et al. Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol. **Chemosphere**, [s.l.], v. 168, p.1457-1466, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.138>.

NFODZO, P.; CHOI, H. Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses. : Effects of oxidant and metal doses. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 174, n. 2-3, p. 629-634, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.076>.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Chitosan flakes and chitosan–GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 277, n. 1-3, p.214-222, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.093>.

NIDHEESH, P. V. Removal of organic pollutants by peroxicoagulation. **Environmental Chemistry Letters**, [s.l.], v. 16, n. 4, p.1283-1292, 23 jun. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-0752-5>.

NIE, C. et al. Degradation of aniline by electrochemical activation of peroxydisulfate at MWCNT cathode: The proofed concept of nonradical oxidation process. **Chemosphere**, [s.l.], v. 206, p.432-438, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.173>.

NIST (Estados Unidos). **The ANOVA table and tests of hypotheses about means**. 2019. Disponível em: <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section4/prc433.htm>>.

NWOSU, F. O.; ADEKOLA, F. A.; SALAMI, A. O. Adsorption of 4-Nitrophenol (PNP) Using Pilli Nut Shell Active Carbon. **Pakistan Journal Of Analytical & Environmental Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.69-83, 23 jun. 2017. National Centre of Excellence in Analytical Chemistry. <http://dx.doi.org/10.21743/pjaec/2017.06.07>.

OH, S. et al. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 408, n. 16, p. 3464-3468, 15 jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.032>.

OLDFIELD, C. et al. Acid–base behaviour of 4-nitrophenol and 4-nitrophenyl-2-sulphonate in water-in-oil microemulsions stabilized by aerosol-OT. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, [s.l.], v. 86, n. 5, p. 833-841, 1990. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ft9908600833>.

OMS. **Mononitrophenols**. Genebra, 2000. Disponível em: <<https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad20.pdf?ua=1>>.

OZYONAR, F; AKSOY, S. Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions Using Various Electrodes and Different Connection Modes by Electrocoagulation. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], p.3680-3696, maio 2016. ESG. <http://dx.doi.org/10.20964/110454>.

PANDEY, N.; KUMAR, V.; GHOSH, P. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-loaded fly ash brick clay as a heterogeneous Fenton catalyst. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 95, p.170-179, 2017. Desalination Publications. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2017.21509>.

PAPADOPOULOS, K. P. et al. Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 237, p.442-448, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.080>.

PARK, B.; DEMPSEY, B. A. Heterogeneous Oxidation of Fe(II) on Ferric Oxide at Neutral pH and a Low Partial Pressure of O₂. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 17, p. 6494-6500, set. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es0501058>.

PASTOR-BELDA, M. et al. Determination of nitrophenols in environmental samples using stir bar sorptive extraction coupled to thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 189, p.543-549, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.043>.

POWLSON, D. S. *et al.* When Does Nitrate Become a Risk for Humans? **Journal Of Environmental Quality**, [s.l.], v. 37, n. 2, p. 291-295, mar. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2007.0177>.

POZUN, Z. D. et al. A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 117, n. 15, p.7598-7604, 9 abr. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp312588u>.

PRADHAN, A. A.; GOGATE, P. R. Removal of p-nitrophenol using hydrodynamic cavitation and Fenton chemistry at pilot scale operation. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.77-82, 1 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.042>.

PU, M. et al. Activation performance and mechanism of a novel heterogeneous persulfate catalyst: metal-organic framework mil-53(fe) with feii/feiii mixed-valence coordinatively unsaturated iron center. : metal-organic framework MIL-53(Fe) with FeII/FeIII mixed-valence coordinatively unsaturated iron center. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 7, n. 5, p. 1129-1140, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6cy02355j>.

PUBCHEM. **4-Nitrophenol**. Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Nitrophenol>>.

QI, C. et al. Activation of persulfate by modified drinking water treatment residuals for sulfamethoxazole degradation. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 353, p. 490-498, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.056>.

QIAN, A. et al. Oxidizing Capacity of Iron Electrocoagulation Systems for Refractory Organic Contaminant Transformation. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 53, p. 12629-12638, 11 out 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b03754>

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 19, p.11292-11302, 25 set. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>.

RAFIEE, M. et al. Kinetic Monte Carlo simulation of 4-nitrophenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst. **Russian Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 89, n. 6, p.982-986, 14 maio 2015. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036024415060205>.

RAJIC, L.; FALLAHPOUR, N.; ALSHAWABKEH, A. N. Impact of electrode sequence on electrochemical removal of trichloroethylene from aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 174-175, p.427-434, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.018>.

RAMOS, V. S. **Projeto, montagem e instrumentação de um reator "Airlift" para "Stripping" de etanol**. 2014. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266094>>. Acesso em: 08 jul. 2018.

RAO, Y.F. et al. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 268, p. 23-32, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.010>.

RAVI, G. et al. Facile synthesis, characterization and enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol using NaBH₄ by undoped and Sm³⁺, Gd³⁺, Hf³⁺ doped La₂O₃ nanoparticles. **Nano Convergence**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.1-9, 10 abr. 2019. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1186/s40580-019-0181-6>.

RICE, E. W. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1504 p.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento**. [s.l.]: Blucher, 2009. 352 p.

ROMERO, A. *et al.* Diuron abatement using activated persulphate: effect of ph, fe(ii) and oxidant dosage. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 162, n. 1, p. 257-265, 1 ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.044>.

SAFARI, S.; AGHDAM, M. A; KARIMINIA, H.-R. Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.231-242, 21 ago. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-015-0863-5>.

SAHU, O.. Suitability of aluminum material on sugar industry wastewater with chemical and electrochemical treatment processes. **International Journal Of Industrial Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 335-347, 20 nov. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40090-019-00196-8>.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.2397-2413, 17 nov. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>.

SAINI, S. S.; COPELLO, G. J.; RAO, A. I. J. HPLC-UV platform for trace analysis of three isomeric mononitrophenols in water with chitin based solid phase extraction. **Analytical Methods**, [s.l.], v. 9, n. 28, p.4143-4150, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ay01000a>.

SANTOS, J. L. et al. Evidence for the electrochemical production of persulfate at TiO₂ nanotubes decorated with PbO₂. **New Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 42, n. 7, p.5523-5531, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7nj02604h>.

SASSON, M. B.; CALMANO, W.; ADIN, A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. **Journal Of Hazardous Materials**,

[s.l.], v. 171, n. 1-3, p.704-709, nov. 2009. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.057>.

SBARDELLA, L. et al. The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 380, p. 120869, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120869>.

SCHUMMER, C. et al. Analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of France. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 407, n. 21, p.5637-5643, out. 2009. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.051>.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.83-92, jan. 1988. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00166a009>.

SECULA, M. S. *et al.* Effects of electric current type and electrode configuration on the removal of Indigo Carmine from aqueous solutions by electrocoagulation in a batch reactor. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 52, n. 31-33, p. 6135-6144, 25 jun. 2013. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.811116>.

SHEN, J. et al. Bioelectrochemical system for recalcitrant p-nitrophenol removal. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 209-210, p.516-519, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.065>.

SHI, Z. et al. Enhanced Transformation of Emerging Contaminants by Permanganate in the Presence of Redox Mediators. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 54, n. 3, p.1909-1919, 30 dez. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b05711>.

SHU, H. et al. Comparative study of acid blue 113 wastewater degradation and mineralization by UV/persulfate and UV/Oxone processes. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 57, n. 60, p. 29517-29530, 8 abr. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1172031>.

SIDGWICK, N. V.; ALDOUS, W. M. CVIII.—Influence of position on the solubility and volatility of the mono- and di-nitrophenols. **Journal of the Chemical Society, Transactions** [s.l.], v. 119, p.1001-1012, 1921. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ct9211901001>.

SILVEIRA, J. E. et al. Electro activation of persulfate using iron sheet as low-cost electrode: the role of the operating conditions. **Environmental Technology**, [s.l.], v. 39, n. 9, p.1208-1216, 16 maio 2017. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1323960>.

SIMONSEN, L. O. et al. Cobalt metabolism and toxicology—A brief update. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 432, p. 210-215, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.009>.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 14, p.8336-8367, 2 abr. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.

SKOOG, D. A. et al. **Principles of Instrumental Analysis**. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2016. 985 p.

SOARES, M. *et al.* Effects of nitrate reduction on the eutrophication of an urban man-made lake (Palácio de Cristal, Porto, Portugal). **Environmental Technology**, [s.l.], v. 32, n. 9, p. 1009-1015, jul. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2010.523437>.

SONG, H. et al. Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? **Water Research**, [s.l.], v. 128, p.393-401, jan. 2018a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.018>.

SONG, H. et al. Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 344, p.12-20, jul. 2018b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.050>.

SONG, H. et al. Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors. **Water Research**, [s.l.], v. 116, p.182-193, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.035>.

SONG, P. et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 317, p.707-725, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.086>.

SPONZA, D. T.; KUŞÇU, Ö. S. *p*-Nitrophenol removal in a sequential anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/aerobic completely stirred tank reactor (CSTR) system. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 40, n. 5, p.1679-1691, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.063>.

STANBURY, P. F.; WHITAKER, A.; HALL, S. J.. Design of a fermenter. **Principles Of Fermentation Technology**, [s.l.], p.401-485, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-099953-1.00007-7>.

STEWART, S. M. et al. Linking Thermodynamics to Pollutant Reduction Kinetics by Fe²⁺ Bound to Iron Oxides. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 52, n. 10, p. 5600-5609, 29 mar. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b00481>.

STIFF, M.J. et al. Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. **Water Research**, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 171-176, maio 1971. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(71\)90049-2](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(71)90049-2).

SULAYMON, A. H.; ABBAR, A. H. Scale-Up of Electrochemical Reactors. In: LINKOV, V.; KLEPERIS, J. **Electrolysis**. [s.l.]: Intechopen, 2012. p. 189-202.
TAGO, S. et al. Flexible Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes for Plant Monitoring. **Sensors**, [s.l.], v. 17, n. 7, p.1638-1646, 15 jul. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s17071638>.

TEEL, A. L. et al. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 196, p. 153-159, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.011>.

THIRUMALRAJ, B. et al. Determination of 4-nitrophenol in water by use of a screen-printed carbon electrode modified with chitosan-crafted ZnO nanoneedles. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 499, p.83-92, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.088>.

USEPA, 1982. Air and steam stripping of toxic pollutants. Tech. Rep. EPA-68-03-002, Industrial Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA.

VANNI, A. et al. An Evidence for Nitrophenols Contamination in Antarctic Fresh-Water and Snow. Simultaneous Determination of Nitrophenols and Nitroarenes at ng/L Levels. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.349-365, abr. 2001. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03067310108044394>.

VASUDEVAN, S. An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 2, p.53-57, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.002>.

VASUDEVAN, S. et al. Studies on the removal of arsenate from water through electrocoagulation using direct and alternating current. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 48, n. 1-3, p. 163-173, out. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.698809>.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], p.1-7, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.081>.

VIJAY, E. V.. V. *et al.* Electrocoagulation using commercial grade aluminium electrode for the removal of crystal violet from aqueous solution. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 79, n. 4, p. 597-606, 15 fev. 2019. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2019.066>.

- WALDMAN, S. D. Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs and the COX-2 Inhibitors. **Pain Review**, [s.l.], p.630-634, 2009. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4160-5893-9.00343-9>.
- WALSH, F.; READE, G. Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 1. Electrode geometry and figures of merit. **The Analyst**, [s.l.], v. 119, n. 5, p.791-796, 1994. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/an9941900791>.
- WANG, C. et al. Simulation and prediction of phenolic compounds fate in Songhua River, China. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 431, p.366-374, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.047>.
- WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 334, p.1502-1517, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
- WANG, S. et al. Removal of acetaminophen in the Fe²⁺/persulfate system: kinetic model and degradation pathways. : Kinetic model and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 358, p. 1091-1100, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.145>.
- WANG, S.; CHEN, H. Separation and determination of nitrobenzenes by micellar electrokinetic chromatography and high-performance liquid chromatography. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 979, n. 1-2, p.439-446, dez. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)01435-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01435-8).
- WANG, X. et al. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 244, p. 125568-125577, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125568>.
- WANG, Y. et al. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α -MnO₂ nanostructures. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 266, p.12-20, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.066>.
- WANG, Y.; CHU, W.. Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 13, p. 3883-3889, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.034>.
- WANG, Y.; XUE, Y.; ZHANG, C.. Generation and application of reactive chlorine species by electrochemical process combined with UV irradiation: Synergistic mechanism for enhanced degradation performance. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 712, p.136501-136511, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136501>.

WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E.. Rate constants of sulfate radical anion reactions with organic molecules: a review. : A review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 220, p. 1014-1032, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.156>.

WU, S. et al. Precise control of iron activating persulfate by current generation in an electrochemical membrane reactor. **Environment International**, [s.l.], v. 131, p.1-9, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.105024>.

WU, X. et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 255, p.585-592, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.085>.

WU, Y. et al. Activation of persulfate by Fe(III) species: implications for 4-tert-butylphenol degradation. : Implications for 4-tert-butylphenol degradation. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 322, p. 380-386, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.013>.

WU, Z. et al. Enhanced adsorptive removal of *p*-nitrophenol from water by aluminum metal–organic framework/reduced graphene oxide composite. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.1-13, maio 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/srep25638>.

XIAO, S. et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 384, p.123265-123289, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>.

XU, X.; LI, X.. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 72, n. 1, p. 105-111, 30 mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.012>.

XU, Y. Comparative studies of the Fe^{3+/2+}-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. **Chemosphere**, [s.l.], v. 43, n. 8, p.1103-1107, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00191-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00191-0).

YALKOWSKY, S. H.; HE, Y.; JAIN, P. **Handbook of Aqueous Solubility Data**. 2. ed. Boca Ratón: Crc Press, 2010. 1620 p.

YANG, H. et al. Competitive reactions of hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in Fe²⁺/S₂O₈²⁻ system: reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity: Reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 339, p. 32-41, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.106>.

YE, J.; SINGH, A.; WARD, O. P. Biodegradation of nitroaromatics and other nitrogen-containing xenobiotics. **World Journal Of Microbiology And**

Biotechnology, [s.l.], v. 20, n. 2, p.117-135, mar. 2004. Springer Nature.
<http://dx.doi.org/10.1023/b:wibi.0000021720.03712.12>.

ZAIED, B.k. *et al.* A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 726, p. 138095, jul. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.

ZHANG, C. *et al.* Degradation of p-nitrophenol using a ferrous-tripolyphosphate complex in the presence of oxygen: The key role of superoxide radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 259, p.1-8, dez. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118030>.

ZHANG, L. *et al.* Fast and efficient inactivation of antibiotic resistant *Escherichia coli* by iron electrode-activated sodium peroxydisulfate in a galvanic cell. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 355, p. 150-158, jan. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.065>.

ZHANG, X. *et al.* Natural bornite as an efficient and cost-effective persulfate activator for degradation of tetracycline: performance and mechanism. : Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 381, p. 122717-122727, fev. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.122717>.

ZHANG, Y. *et al.* Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p-chloroaniline in aqueous systems: a mechanistic study. : A mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 308, p. 1112-1119, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.104>.

ZHANG, Y. *et al.* Pre-magnetized Fe⁰ activated persulphate for the degradation of nitrobenzene in groundwater. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 212, p. 555-562, abr. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.074>.

ZHAO, J. *et al.* Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 71, n. 3, p. 302-307, 10 mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.010>.

ZHEN, G. *et al.* Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe²⁺ vs. Fe⁰) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability. **Water Research**, [s.l.], v. 134, p. 101-114, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.072>.

ZHENG, L. *et al.* Degradation of Sulfamethoxazole by Electrochemically Activated Persulfate Using Iron Anode. **International Journal Of Chemical Reactor Engineering**, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 1-14, 25 fev. 2019. Walter de Gruyter GmbH.
<http://dx.doi.org/10.1515/ijcre-2018-0160>.

ZHONG, H. et al. In-situ activation of persulfate by iron filings and degradation of 1,4-dioxane. **Water Research**, [s.l.], v. 83, p. 104-111, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.025>.

ZHOU, L. et al. Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide with a Supported Cobalt Catalyst. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 8, p.3833-3839, abr. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es400101f>.

ZHOU, T. et al. Decomposition of sulfadiazine in a sonochemical Fe⁰-catalyzed persulfate system: parameters optimizing and interferences of wastewater matrix. : Parameters optimizing and interferences of wastewater matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 185, p. 31-41, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.004>.

ZHU, C. et al. Efficient transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-valent Iron Nanoparticles: a mechanistic study. : A Mechanistic Study. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 316, p. 232-241, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.040>.

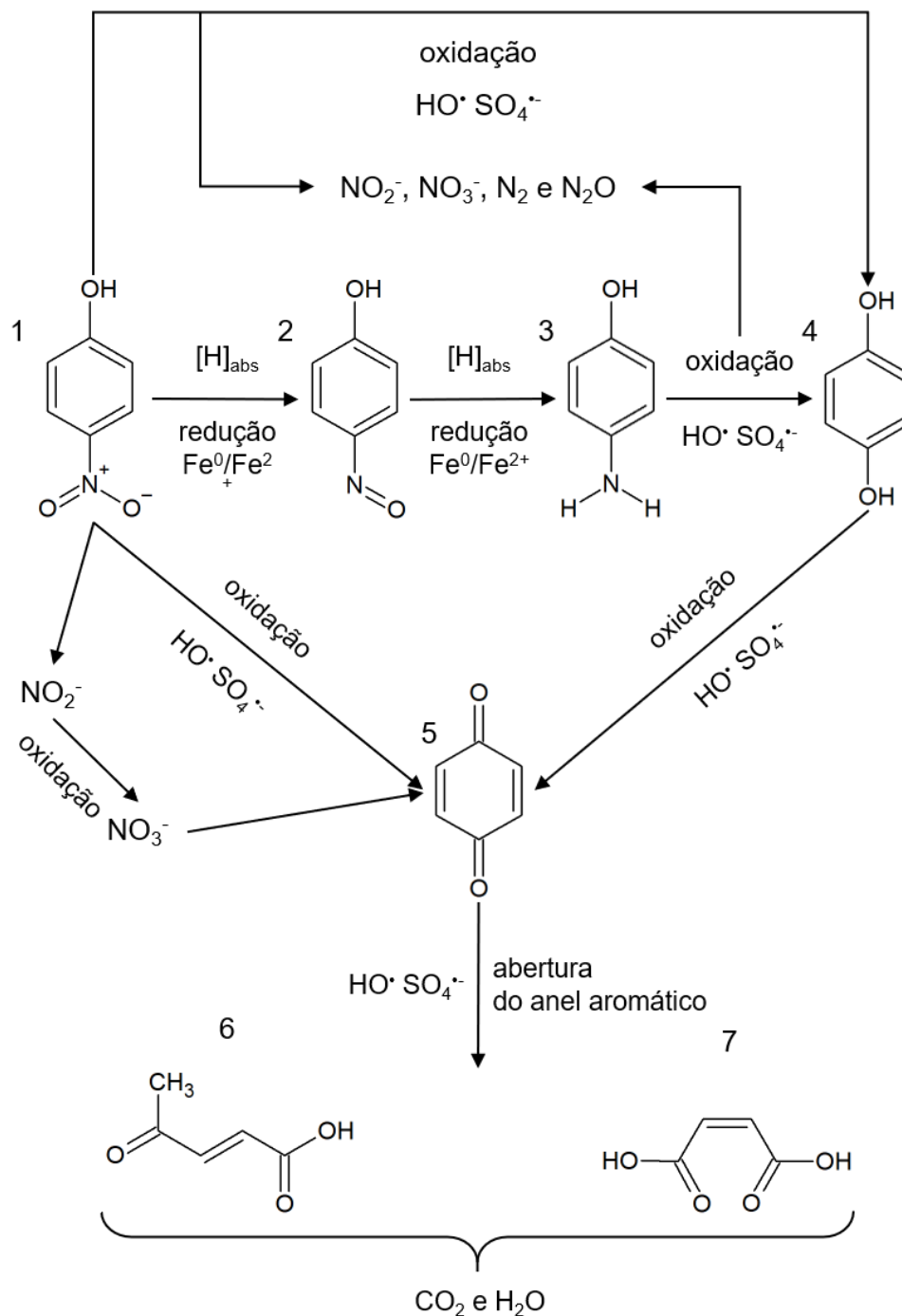
ZHU, J. et al. Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 367, p. 86-93, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.120>.

ANEXO A

Rota de degradação do PNF em um sistema $\text{Fe}_0/\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$

Figura 61 - Mecanismo de degradação do PNF em um sistema $\text{Fe}_0/\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$. (1) *p*-nitrofenol, (2) *p*-nitrosofenol, (3) *p*-aminofenol, (4) hidroquinona, (5) *p*-benzoquinona, (6) ácido fumárico e (7) ácido maleico.

$C_{\text{PNF}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{PS}} = 1594,80 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 843,56 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}_0} = 1,30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_i = 5,10$.

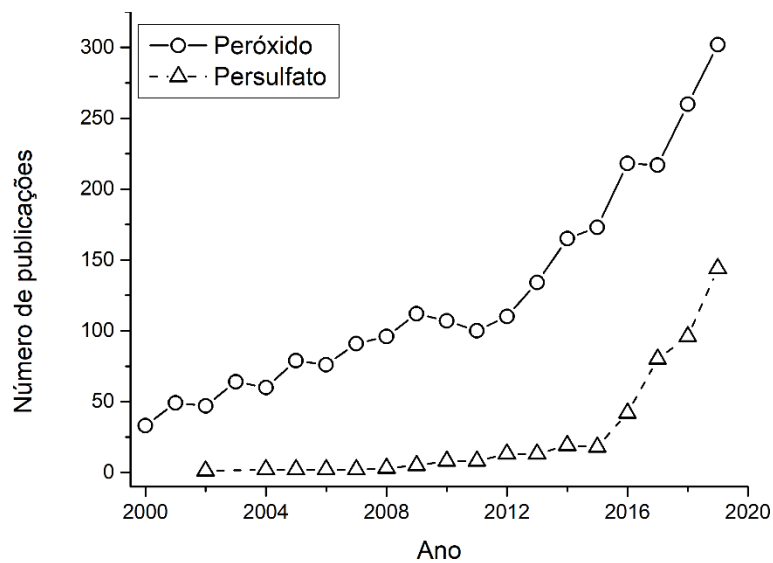


Fonte: Adaptado de Li et al., (2017).

APÊNDICE A

Publicações relacionadas a utilização de peróxido e persulfato no tratamento de esgotos sanitários ao longo dos últimos 20 anos.

Figura 62 - Número de publicações pesquisando o termo "wastewater treatment" associado aos termos "peroxide" e "persulfate" na base de dados Web of Science.



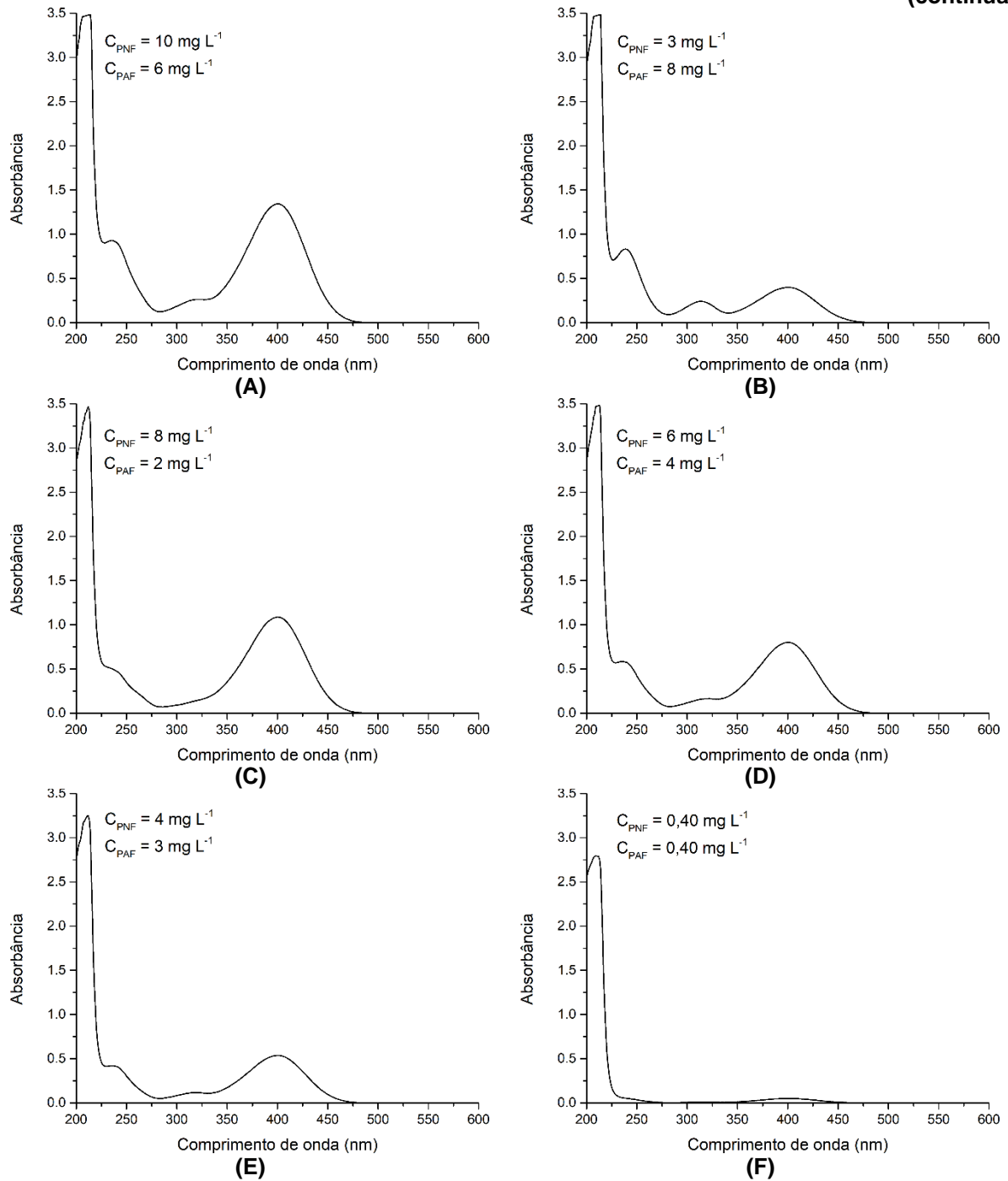
Fonte: Autoria própria (2020)

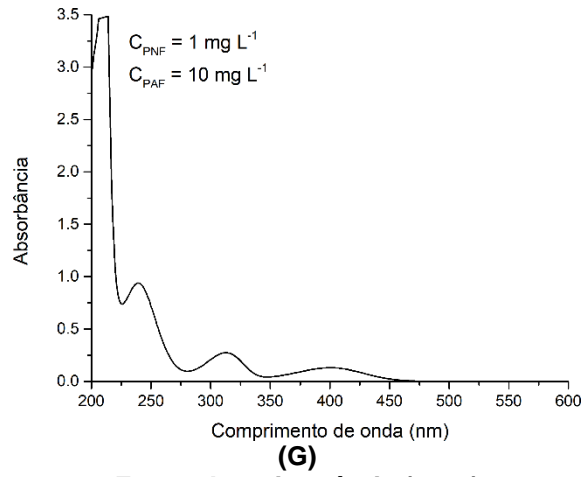
APÊNDICE B

Espectros de varredura UV-Vis para as amostras utilizadas na validação da determinação simultânea de PNF e PAF.

Figura 63 – Espectros de varredura UV-Vis das misturas aleatórias de PNF e PAF utilizadas na validação de método espectrofotométrico.

(continua)



(conclusão)**Fonte: Autoria própria (2020)**

APÊNDICE C

Análise estatística sobre a liberação de Al residual

Tabela 18 – Condições experimentais nos ensaios realizados com eletrodos de Al e *p*-valor para a análise de normalidade pelo método de Shapiro-Wilk

Ensaio	pH _i	<i>j</i> (mA cm ⁻²)	C _{PNF} (mg L ⁻¹)	Conc. Al (mg L ⁻¹)	<i>p</i> -valor
1	5,22	2,94	14,12	1,02 (0,05)	0,55438
2	8,78	2,94	14,12	6,00 (0,35)	0,95846
3	5,22	8,06	14,12	2,07 (0,25)	0,17315
4	8,78	8,06	14,12	6,87 (0,20)	0,10538
5	5,22	2,94	40,88	1,71 (0,42)	0,80444
6	8,78	2,94	40,88	6,10 (0,36)	0,98835
7	5,22	8,06	40,88	1,93 (0,29)	0,99813
8	8,78	8,06	40,88	6,24 (0,86)	0,08491

Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela 19 - Análise de variância para a liberação de AI residual nos ensaios realizados.

	Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{tab}
AI residual	Regressão (modelo)	263	7	38	222,199	1,873
	Resíduo	7	40	0,16927		
	Total	270	47			

Legenda: SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; QM: quadrado médio; F_{cal}: distribuição de Fischer calculada; F_{tab}: distribuição de Fischer tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela 20 – Análise *post-hoc* pelo método de Tukey

Comparação entre ensaios	Diferença entre as médias	Limite inferior	Limite superior	<i>p</i> -valor	Sig
2 e 1	4,98	4,23	5,74	0,00	1
3 e 1	1,05	0,29	1,81	0,00	1
3 e 2	-3,94	-4,70	-3,18	0,00	1
4 e 1	5,85	5,09	6,61	0,00	1
4 e 2	0,87	0,11	1,63	0,02	1
4 e 3	4,80	4,04	5,56	0,00	1
5 e 1	0,69	-0,07	1,45	0,10	0
5 e 2	-4,30	-5,06	-3,54	0,00	1
5 e 3	-0,36	-1,12	0,40	0,79	0
5 e 4	-5,17	-5,92	-4,41	0,00	1
6 e 1	5,08	4,32	5,84	0,00	1
6 e 2	0,10	-0,66	0,86	1,00	0
6 e 3	4,03	3,27	4,79	0,00	1
6 e 4	-0,77	-1,53	-0,01	0,04	1
6 e 5	4,39	3,64	5,15	0,00	1
7 e 1	0,91	0,15	1,67	0,01	1
7 e 2	-4,08	-4,84	-3,32	0,00	1
7 e 3	-0,14	-0,90	0,62	1,00	0
7 e 4	-4,94	-5,70	-4,19	0,00	1
7 e 5	0,22	-0,54	0,98	0,98	0
7 e 6	-4,17	-4,93	-3,42	0,00	1
8 e 1	5,22	4,46	5,98	0,00	1
8 e 2	0,24	-0,52	1,00	0,97	0
8 e 3	4,17	3,42	4,93	0,00	1
8 e 4	-0,63	-1,39	0,13	0,17	0
8 e 5	4,54	3,78	5,30	0,00	1
8 e 6	0,14	-0,62	0,90	1,00	0
8 e 7	4,32	3,56	5,08	0,00	1

Legenda:

Sig = 1, indica que a diferença entre as médias é significativa ao nível de confiança de 95%
Sig = 0, indica que a diferença entre as médias não é significativa ao nível de confiança de 95%

Fonte: A autoria própria (2020)