



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MÁRCIA APARECIDA DA SILVA RONDINA

**DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE ALARANJADO DE  
METILA VIA PROCESSO ELETRO-FENTON  
HETEROGÊNEO**

---

Londrina  
2020

MÁRCIA APARECIDA DA SILVA RONDINA

**DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE ALARANJADO DE  
METILA VIA PROCESSO ELETRO-FENTON  
HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida.

Londrina  
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

- 771 Rondina , Márcia Aparecida da Silva.  
Degradação do azo corante alaranjado de metila Via processo eletro-Fenton heterogêneo / Márcia Aparecida da Silva Rondina . - Londrina, 2020.  
117 f. : il.
- Orientador: Lucio César de Almeida .  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.  
Inclui bibliografia.
1. Processo eletro-Fenton heterogêneo. Alaranjado de metila. Corantes têxteis. Detecção por voltametria - Tese. I. Almeida , Lucio César de . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MÁRCIA APARECIDA DA SILVA RONDINA

**DEGRADAÇÃO DO AZO CORANTE ALARANJADO DE  
METILA VIA PROCESSO ELETRO-FENTON  
HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elen Julciléia Romão Sartori Braz  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Londrina, 22 de maio de 2020.

*Dedico este trabalho à minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força nos momentos difíceis, pela saúde restabelecida a cada etapa alcançada e por ser a motivação de cada dia em minha vida.

Ao meu amado esposo Romeu, pelo apoio, paciência, colaboração até com infinitas revisões e traduções durante esta caminhada.

Aos meus filhos queridos Bruna e Miguel pela compreensão e paciência durante os períodos de ausências da mamãe...

Aos meus pais João e Honorata, que sempre acreditaram em mim, e minhas irmãs pela motivação.

Aos meus colegas de trabalho da GACF – Laboratório de Avaliação de Conformidades de Água e Esgoto da Cia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, especialmente ao Sérgio que dividiu comigo as longas horas de descoloração/degradação com vários equipamentos ruidosos ligados, além daqueles que já faziam parte da nossa rotina de laboratório de Soluções e aos meus amigos de trabalho da FQA e Calibração, pelos equipamentos, reagentes, vidrarias e tudo que fosse necessário para a conclusão deste trabalho.

À minha coordenadora Mirian Raquel Basseti, por ceder as instalações do laboratório para o desenvolvimento deste trabalho, e por toda sua colaboração no decorrer do mesmo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lucio César de Almeida pela oportunidade de trabalhar com um sistema de degradação inovador, com um leque de possibilidades.

Aos professores que fazem parte do programa de mestrado da Universidade Estadual de Londrina, pela partilha de conhecimento e pelo empenho em fazer ciência neste país, especialmente a Prof<sup>a</sup>. Gizilene, que me acompanhou no estágio na docência e sempre me incentivou. Também aos demais professores: Prof. Mário, Prof<sup>a</sup>. Elen, Prof. Roberto e Prof<sup>a</sup> Roberta, Prof. Luiz, Prof. Dimas, Prof<sup>a</sup>. Mizefa, Prof. Tarley e Prof. Elivelton Alves Ferreira.

Aos meus queridos colegas de laboratório, especialmente ao Tiago Varão, Gabi, Amanda, Carol, Pablo, Bruno, Lincon e a Mari pela atenção, compreensão e apoio.

Aos meus queridos colegas de estudos, especialmente a Alexandra, Alê Mazzali, Kaellen, Dione, Ismael e a Elizangêla Tavares; vocês moram no meu coração

pra sempre !!! Assim como à equipe de apoio dos laboratórios: Mauro, Sandra e Nelson, pelo sorriso sincero além de toda colaboração.

À Daniele Firak da UTFPR de Curitiba, pela rápida e primorosa mão estendida durante as dificuldades com as análises de ferro.

Gostaria de agradecer também aos colegas do Laboratório de Química Prebiótica do grupo de pesquisa do Prof. Dr Dimas Zaia, especialmente ao Rodrigo de Carvalho Pereira pela goetita sintética fornecida para os estudos de degradação deste trabalho. E ao grupo do LAES da Profa. Dra. Elen Sartori, especialmente ao Carlos Salamanca-Neto e a Jaqueline Tobias pela colaboração com os voltamogramas apresentados neste trabalho.

Às minhas amigas Andreia Polo, Ana Paula Pereira e Mayra Tagima, pelo ombro amigo estendido em tantos momentos.

Para ser grande, sê inteiro: nada  
Teu exagera ou exclui.  
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és  
No mínimo que fazes.  
Assim em cada lago a lua toda  
Brilha, porque alta vive.

(Fernando Pessoa)

RONDINA, Márcia Aparecida da Silva. **Degradação do azo corante alaranjado de metila via processo eletro-Fenton heterogêneo**. 2020. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

No presente trabalho, foi empregado processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-hetero) para a degradação de efluentes simulados de corante têxtil Alaranjado de Metila (AM). Para tal, foi usado como catalisador a goetita. Estudos dos efeitos das variáveis: pH e corrente aplicada, nas eficiências de descoloração e a degradação do corante AM foram realizados via voltametria de pulso diferencial (VPD). Essas variáveis foram estudadas simultaneamente, empregando planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta e, os modelos matemáticos desenvolvidos foram validados empregando a análise de variância (ANOVA). Após 240 min de tratamento neste processo, foram encontradas eficiências de descoloração de 94,85% (técnica colorimétrica) e 83,9% de degradação da molécula alvo (determinada por VPD), seguindo cinética de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade igual a  $k_1 = 1,32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos via VPD foram iguais a 0,0466 e 0,155 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores de LD e de LQ correspondem às concentrações de  $9,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,73 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente e demonstram que a VPD é uma alternativa excelente frente às técnicas cromatográficas para determinação e quantificação de corantes têxteis. O Consumo Energético foi estimado ser 77,6 kWh m<sup>-3</sup> de solução de corante tratada via processo EF-hetero (tomando como dado, 20 min de tratamento), nas condições ótimas de operação do sistema (i.e., em pH 3,0 e corrente de 100 mA). Finalmente, estudos mostraram que a lixiviação de ferro do catalisador goetita foi insignificante, confirmando sua estabilidade para aplicação em processos EF-hetero em vários ciclos de degradação.

**Palavras-chave:** processo eletro-fenton heterogêneo; alaranjado de metila; corantes têxteis; cátodo de difusão de ar.

RONDINA, Márcia Aparecida da Silva. **Degradation of the azo dye methyl orange via heterogeneous electro-Fenton process.** 2020. 117 p. Dissertation (Master in Chemistry) — State University of Londrina, Londrina, 2020.

### ABSTRACT

In the present work, was process heterogeneous electro-Fenton (EF-hetero) employed for the degradation of simulated effluents of dye textile Methyl Orange (AM). For this, was used the goethite as a catalyst. Studies of the effects of the variables: pH and applied current, on the discoloration efficiencies and the degradation of the AM dye were performed via differential pulse voltammetry (DPV). These variables were studied simultaneously, using factorial planning and the response surface methodology, and the developed mathematical models were validated using the analysis of variance (ANOVA). After 240 min of treatment in this process, discoloration efficiencies of 94.85% (colorimetric technique) and 83.9% of degradation of the target molecule (determined by DPV) were found, following pseudo-first order kinetics with equal speed constant a  $k_1 = 1.32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . The detection limits (DL) and quantification (QL) obtained via DPV were equal to 0.0466 and 0.155  $\text{mg L}^{-1}$ , respectively. These DL and QL values correspond to the concentrations of  $9.98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $4.73 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively and demonstrate that DPV is an excellent alternative to chromatographic techniques for determination and quantification of textile dyes. The Energy Consumption was estimated to be 77.6  $\text{kWh m}^{-3}$  of dye solution treated via the EF-hetero process (taking as given, 20 min of treatment), in the optimal operating conditions of the system (i.e., at pH 3, 0 and 100 mA current). Finally, studies have shown that the iron leaching of the goethite catalyst was insignificant, confirming its stability for application in EF-hetero processes in several degradation cycles.

**Keywords:** heterogeneous electro-fenton process; methyl Orange; textile dyes; air-diffusion cathode.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Mapa da atual situação de cobrança do uso da água no país..... 22
- Figura 2** – Características do (AM) ..... 27
- Figura 3** – Estrutura cristalina de GT ..... 51
- Figura 4** – Variação da corrente em função do tempo em voltametria ..... 56
- Figura 5** – Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a) Pulso sobre varredura linear em instrumentos analógicos; (b) Pulso sobre uma varredura de potencial em forma de escala, em instrumentos digitais ..... 56
- Figura 6** – Forma de voltamograma do tipo derivativo para VPD em aparelhos digitais ..... 57
- Figura 7** – Curva Analítica para o corante AM no eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> empregado nas degradações do corante ..... 61
- Figura 8** – (a) Curva Analítica para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) Acompanhamento das intensidades de coloração dos padrões na presença de metavanadato ..... 62
- Figura 9** – (a) Curva Analítica para o ferro total dissolvido, (b) Acompanhamento das intensidades de coloração dos padrões na presença de 1,10-fenantrolina ..... 64
- Figura 10** – Esquema do cátodo de difusão de ar empregado nos experimentos de degradação do corante AM por processo EF-heterogêneo deste trabalho ..... 66
- Figura 11** – (a) Sistema EF-hetero empregado nos ensaios de degradação do corante AM com ativação da membrana de carbono-PTFE (b) Solução do corante AM 20,0 mg L<sup>-1</sup> em eletrólito de suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> e pH 5,9 ..... 66
- Figura 12** – Espectro UV-Vis do corante AM para diferentes tempos de degradação via processo EF-hetero nas seguintes condições:[AM]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>, pH<sub>0</sub> = 5,9, I = 100 mA e [GT] = 0,3 g L<sup>-1</sup> Inseto: decaimento da absorção da solução de AM ..... 71
- Figura 13** – Soluções do corante AM referentes: (a) ao tempo zero (solução não tratada), e após 240 min de tratamento via

	processo EF-hetero aplicando corrente de (b) 100 mA e de (c) 300 mA Condições: $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_0 = 5,9$ e $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .....	72
<b>Figura 14</b>	– Intermediários de degradação formados pelo rompimento da ligação dupla azo do corante AM: N,N-dimetil-4-nitroanilina .....	73
<b>Figura 15</b>	– Comportamento da degradação do corante na presença e ausência do catalisador nas condições otimizadas: $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_0 = 3,0$ com $I = 100 \text{ mA}$ e $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .....	74
<b>Figura 16</b>	– Superfície de resposta gerada a partir da Equação (21) para $\eta$ vs. pH e corrente, após 240 min de degradação via processo EF-hetero, de soluções do corante AM $20 \text{ mg L}^{-1}$ em eletrólito suporte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e com catalisador GT $0,3 \text{ g L}^{-1}$ .....	77
<b>Figura 17</b>	– Efeito do pH inicial e da corrente aplicada na degradação do corante AM via processo EF-hetero. Experimentos (realizados em triplicata) referentes ao planejamento fatorial da Tabela 2. Condições experimentais: $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .....	80
<b>Figura 18</b>	– Soluções do corante AM degradadas via processo EF-hetero para (a) início e fim (filtradas), (b) alíquotas retiradas para leitura nos intervalos pré-estabelecidos (não filtradas) e (c) aparência da amostra no fim do processo, com a GT depositada no fundo. Condições: $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ , $\text{pH}_i = 3,0$ e $I = 100 \text{ mA}$ com tempo de reação de 240 min .....	81
<b>Figura 19</b>	– Efeito do pH inicial na eletrogeração de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições experimentais: $100 \text{ mA}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .....	85
<b>Figura 20</b>	– Superfície de resposta gerada a partir da Equação (25) para $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ vs. pH e corrente, após 240 min de degradação via processo EF-hetero, de soluções do corante AM $20 \text{ mg L}^{-1}$ em eletrólito suporte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e com catalisador GT $0,3 \text{ g L}^{-1}$ .....	86
<b>Figura 21</b>	– Efeito do pH inicial e da corrente aplicada na concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ eletrogerado via processo EF. Experimentos (realizados em triplicata) referentes ao planejamento fatorial da Tabela 2. Condições experimentais: $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Inseto: Descoloração de solução do corante AM .....	88

<b>Figura 22</b> – Acompanhamento da lixiviação de espécies $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ e ferro total (FeT) provenientes do catalisador GT durante a geração de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições: pH = 3,0 e $I = 100$ mA. Experimentos em triplicata .....	91
<b>Figura 23</b> – Acompanhamento da lixiviação de espécies $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ e ferro total (FeT) provenientes do catalisador GT durante a geração de $\text{H}_2\text{O}_2$ . (a) pH = 3,0 e $I = 300$ mA; (b) pH = 4,5 e $I = 200$ mA; (c) pH = 5,9 e $I = 100$ mA; (c) pH = 5,9 e $I = 300$ mA. Experimentos em triplicata .....	92
<b>Figura 24</b> – (a) Eficiência de descoloração $\eta$ do corante AM via processo EF-hetero na presença e ausência do sequestrador de $\cdot\text{OH}$ (b) visualização das amostras antes da aplicação do processo e após. Condições experimentais: $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 3,0 e $I = 100$ mA (Em triplicata) .....	95
<b>Figura 25</b> – Acompanhamento do processo de degradação/descoloração do AM por processo EF na presença de catalisador homogêneo: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH = 3,0 e $i = 100$ mA (Em triplicata) .....	98
<b>Figura 26</b> – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 3,0) na faixa de concentração do corante AM ( $0,327 - 30,7 \text{ mg/L}^{-1}$ ) e empregadas para construção de curva analítica. Inseto: Curva analítica de AM para o processo de oxidação. Parâmetros da VPD: $a = 40 \text{ mV}$ ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e $tm = 5 \text{ ms}$ .....	101
<b>Figura 27</b> – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 3,0) para diferentes tempos de degradação das soluções de corante AM via processo EF-hetero, nas seguintes condições experimentais (ótimas): pH = 3,0, $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ , $I = 100$ mA. Inseto: decaimento da concentração do corante AM vs. tempo. Triplicata. Parâmetros da VPD: $a = 40 \text{ mV}$ ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ e $tm = 5 \text{ ms}$ .....	102
<b>Figura 28</b> – Acompanhamento do processo de degradação/descoloração do AM por processo EF-Heterogêneo por Espectrofotometria e Voltametria de Pulso Diferencial. Nas seguintes condições	

experimentais (ótimas):  $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  e  $I = 100 \text{ mA}$  ..... 103

**Figura 29** – Cinética de degradação do corante AM via processo EF-hetero, para a descoloração da solução de corante AM (a) assumindo reação como de pseudo-primeira ordem (b) assumindo reação como de segunda ordem. Condições experimentais (ótimas):  $\text{pH} = 3,0$ ,  $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ ..... 107

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Valores reais e codificados para o planejamento completo empregado na análise de superfície de resposta para a degradação do corante AM via processo EF-hetero ..... 69
- Tabela 2** – Valores reais do planejamento usado na análise de superfície de resposta para a degradação via processo EF-hetero, de soluções de corante AM 20 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. As respostas correspondentes à eficiência de descoloração ( $\eta$ ) obtidas em comprimento de onda de 465 nm foram determinadas em 240 min de eletrólise. Variáveis e os dados obtidos para os experimentos de degradação por processo Hetero-EF aplicado na degradação do azo-corante AM. Concentração do catalisador GT igual a 0,3 g L<sup>-1</sup> ..... 76

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<i>a</i>	Amplitude de Pulso Diferencial
AATCC	Associação Americana de Química e Colorista Têxtil (do inglês, “American Association of Textile Chemistry and Colourist”)
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções
ABQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ACF	Fibra/feltro de Carbono Ativado (do inglês, “Activated Carbon Fiber / Felt”)
ANA	Agência Nacional das Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AM	Alaranjado de Metila
Bio-EF	Bio Eletro Fenton
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CE	Consumo Energético
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDB	Diamante Dopado com Boro
EF	Eletro-Fenton
EF-hetero	Eletro-Fenton heterogêneo
ETA	Estação de Tratamento de Água
Etad	Associação Ecológica e Toxicológica de Corantes e Pigmentos Orgânicos (do inglês, “The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures”)
FEC	Fotoeletrocatalise
FFE-hetero	Fotoeletro-Fenton heterogêneo
GT	Goetita

HPLC	Cromatografia de Alta Eficiência – CLAE (do inglês: High Performance Liquid Chromatography)
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
MIN	Minutos
$\eta$	Eficiência de descoloração – (letra grega h, eta)
PEOA's	Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados
PCZ	Ponto de Carga Zero
POA's	Processos Oxidativos Avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
SDC	Sociedade de Corantes e Coloristas (do inglês, Society of Dyes and Colourist)
$t_m$	Tempo de modulação
UV	Ultravioleta
$v$	Velocidade de varredura de potencial
Vis	Visível
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1	CORANTES .....	19
1.1.1	Azo Corantes.....	25
1.1.2	Corantes: Efluentes Gerados .....	28
1.1.3	Tratamentos de Efluentes Contendo Corantes .....	32
1.2	PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	36
1.2.1	Reação de Fenton.....	38
1.2.2	Processos Eletro-Fenton.....	39
1.2.3	Processos Eletro-Fenton Heterogêneo e Homogêneo.....	41
1.2.4	REAÇÕES DE FENTON USANDO GOETITA .....	50
1.3	Voltametria .....	54
1.3.1	Voltametria de Pulso Diferencial .....	55
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	58
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	58
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	58
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	59
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	59
3.2	EQUIPAMENTOS .....	59
3.3	CONTROLE ANALÍTICO.....	60
3.3.1	Corante Têxtil Alaranjado de Metila .....	60
3.3.2	Peróxido de Hidrogênio Residual .....	61
3.3.3	Determinação de Teor de Ferro Solúvel .....	63
3.4	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	65
3.4.1	Degradação do Corante Alaranjado de Metila.....	65
3.5	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	67
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	70
4.1	DEGRADAÇÃO DO CORANTE AM VIA PROCESSO ELETRO-FENTON HETEROGÊNEO – TESTES PRELIMINARES .....	70

4.2	EFEITO DO PH E DA CORRENTE APLICADA NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AM .....	75
4.3	ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	82
4.4	AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO PROVENIENTE DA GT NA SOLUÇÃO.....	89
4.5	EFEITO DE AGENTE SEQUESTRADOR DE RADICAIS $\cdot\text{OH}$ NO PROCESSO EF-HETERO.....	93
4.6	ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO POR PROCESSO EF-HOMOGÊNEO.....	97
4.7	ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO POR VOLTAMETRIA .....	99
4.8	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO .....	104
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial traz inúmeras vantagens à vida moderna, como acesso a novos medicamentos e cosméticos, desenvolvimento de produtos voltados à agropecuária, utensílios e vestuário. Este desenvolvimento atende a uma população que consome os mais variados itens na sua rotina, mas apresenta desvantagens: a geração de resíduos e efluentes que podem apresentar alto potencial de emissão de poluentes nos corpos d'água, solo e ar, podendo acarretar inúmeros prejuízos ao meio ambiente, quando não são corretamente tratados e destinados, como eutrofização aquática, perda da qualidade hídrica, contaminação permanente do solo ou ainda emissão de poluentes tóxicos no ar (KUNZ et al., 2002).

O tratamento destes efluentes é um assunto de interesse global, devido à abrangência dos impactos causados por seu inadequado gerenciamento, podendo ainda deixar heranças desastrosas para as próximas gerações. Dentre as muitas formas de efluentes com alto potencial poluidor, destacamos aqueles que acarretam toxicidade ao ambiente devido a sua baixa ou nula degradabilidade, como alguns compostos encontrados em efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002; MANENTI et al., 2014; WANG et al., 2015; JINISHA et al., 2018; CETINKAYA et al., 2018).

Seja pela necessidade de atendimento às legislações mais restritivas, seja pela consciência ambiental e/ou profissional ou ainda na implementação de processos que atendam às novas demandas de contaminantes de difícil degradação, existe uma maior preocupação com a redução das cargas poluidoras e aqui incluímos os micropoluentes que podem ser cumulativos e os grandes despejos irregulares de efluente sem tratamento adequado. É preocupante constatar que vários trabalhos nacionais e internacionais relatam a detecção e quantificação destas classes de poluentes em diferentes matrizes ambientais (UMBUZEIRO et al., 2005; TROVÓ et al., 2005; BRILLAS et al., 2014; GANIYU et al., 2018).

Com este olhar, inúmeras técnicas têm sido propostas como alternativas para eliminação e/ou redução dos impactos gerados por essas classes de contaminantes, ponderando serem as fontes hídricas, recursos naturais de suma importância para a qualidade de vida dos seres humanos.

Busca-se cada vez mais alternativas para o tratamento ou remediação destes recursos, com o uso de tratamentos limpos e seguros (NOGUEIRA et al., 2007; BRILLAS et al., 2014; ZHANG et al., 2018; OTURAN & OTURAN 2018).

Considerando a atualidade deste tema, o qual objetiva principalmente reduzir a carga poluidora gerada por efluentes coloridos oriundos de lançamentos de empresas que utilizam corantes em seu processo, este trabalho busca apresentar o processo EF (eletro-Fenton) não convencional, utilizando um eletrodo de geração de  $H_2O_2$  em solução e na presença de um catalisador heterogêneo, como alternativa viável, econômica e ambientalmente amigável na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (OTURAN & BRILLAS, 2007; ZHANG et al., 2012; BAÑUELOS et al., 2014; YU et al., 2015; ZHANG et al., 2015.; ZHANG et al., 2017; GANIYU et al., 2018;).

## 1.1 CORANTES

Os corantes são substâncias químicas, obtidas de forma natural ou sintéticas, de origem orgânica ou inorgânica; usadas nas mais diversas áreas da indústria mundial. São constituídos de substâncias complexas com alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupos funcionais diversificados, tais como o azo, usado neste trabalho. Mas existem outras definições para o termo, como o da Etad – The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures – uma organização fundada em 1974, que investiga os impactos do uso de corantes e pigmentos orgânicos sintéticos, no meio ambiente e na saúde; segundo esta: corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes que conferem cor a um substrato; que física ou quimicamente são afetados pelo meio com alteração da aparência pela absorção seletiva e/ou dispersão da luz (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Publicações conjuntas como a da Society of Dyes and Colourist (SDC) e a American Association of Textile Chemistry and Colourist (AATCC) listam mais de 34.000 corantes e pigmentos produzidos em larga escala que são empregados para os mais diversos propósitos (ZANONI & YAMANAKA, 2016). Estes materiais estão presentes na indústria têxtil, farmacêutica, de plásticos, de cosméticos, fotográfica, automobilística, alimentícia e de papel. Dados de

2008, estimaram que o mercado movimentou mais de U\$ 7,7 bilhões (Abiquim, 2008), sem considerar os pigmentos. Este setor é responsável por 1,5% da composição do PIB industrial nacional (Abquim, 2016) e em 2018 empregou 17,65 mil pessoas (Abquim, 2019).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso de uma imensidade de produtos comerciais porém, no caso da indústria têxtil as propriedades que circundam este parâmetro são decisivas, pois além de conferir cor às fibras, devem apresentar alta afinidade, uniformidade, resistência e viabilidade econômica (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Estes materiais apresentam propriedades físico-químicas diversificadas que são essenciais para sua fixação nos mais diversos meios, especificamente no caso dos têxteis, onde esta deve se dar nos diferentes tipos de fibras, naturais ou sintéticas. A maneira mais apropriada de classificar um corante, de acordo com a indústria têxtil é pela estrutura química, ou pelo seu grupo cromóforo (que é basicamente a estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante), que possui absorção na região UV e visível do espectro, especialmente devido a ocorrência de transições eletrônicas de sistemas conjugados de dupla ligação. Logo, com esta classificação os corantes são agrupados em categorias que possuem características semelhantes. Além dos grupos cromóforos, que são estruturas importantes, os corantes também possuem os grupos auxocromos e antiauxocromos; que irão contribuir na diversificação da cor atribuída ao corante, estes podem causar deslocamento das bandas de absorção além de possibilitar outras transformações (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (Abquim, 2018) nosso país não é autosuficiente na produção de corantes e seus insumos, e precisa importar para suprir o que consome, podemos inferir que é um mercado que tem espaço para crescer, sendo responsável pela manutenção de vários empregos diretos e indiretos, considerando o aumento demográfico mundial que necessita cada vez mais de bens variados de consumo. É possível concluir que: se de um lado temos um interessante mercado promissor, de outro podemos ter o aumento exponencial do consumo de recursos hídricos tão necessários para qualquer segmento industrial, mas que neste setor em especial é primordial, e que conseqüentemente aumentará os volumes de rejeitos gerados durante a

produção.

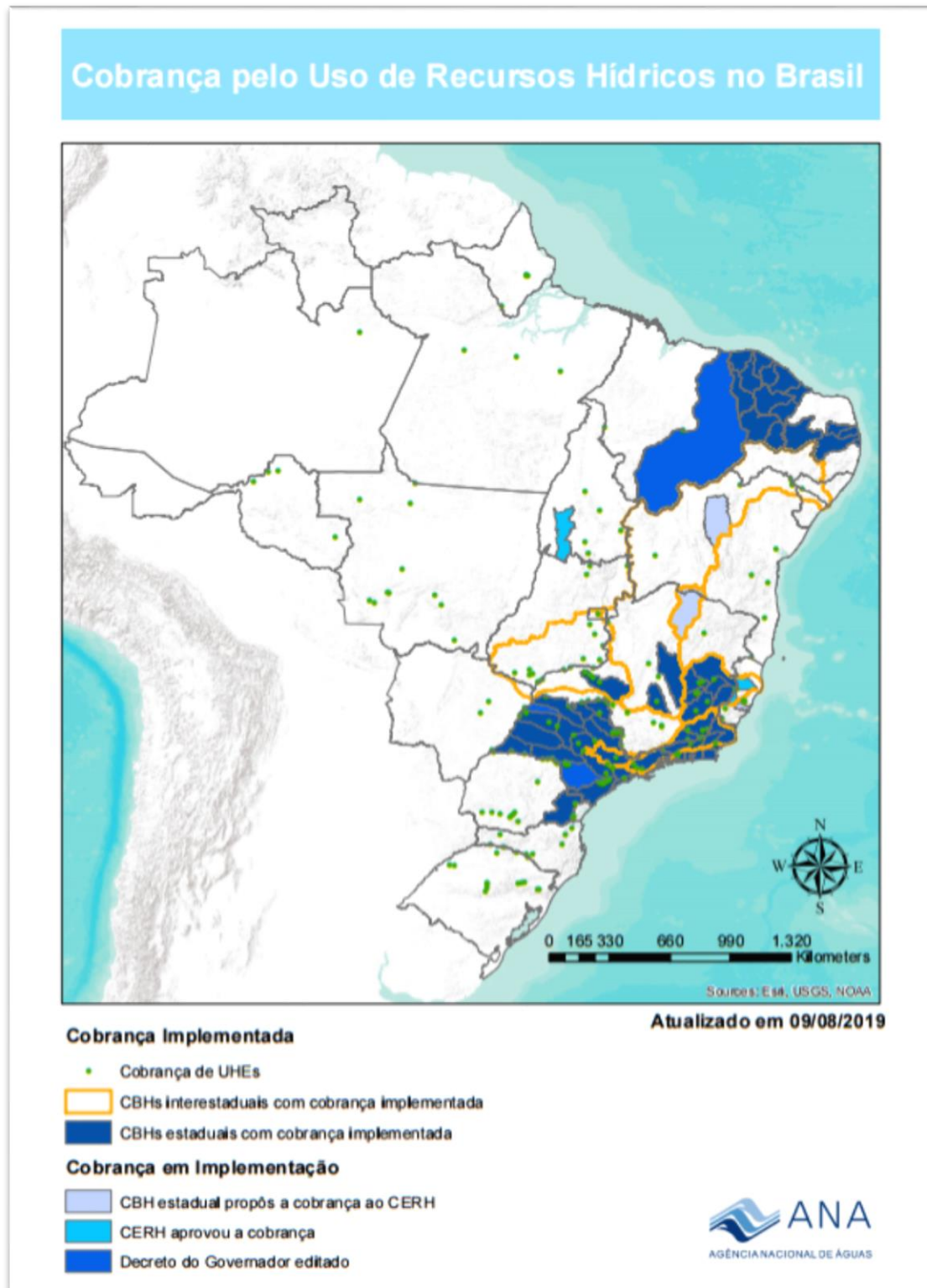
Alguns dos principais poluentes orgânicos são derivados da fabricação de corantes sintéticos, sendo que aproximadamente 15% de toda a produção de destes é perdida na forma de efluente, durante as atividades de processamento (PERALTA-ZAMORA et al., 2003; SOON & HAMEED, 2011). Não é de hoje que a comunidade acadêmica demonstra preocupação com este tema, pois a contaminação de águas naturais vem se tornando um dos grandes problemas da sociedade moderna, bem como o uso consciente deste importante recurso dentro dos processos produtivos se faz cada vez mais necessário, principalmente por meio de novas legislações que estabelecem critérios e cobranças pelo uso da água, como a lei nº 9.433 / 1997, ficou conhecida como Lei das águas, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, entre outras atribuições estabelece a cobrança, em espécie pelo uso da água mas tem como principal objetivo obter verbas para a recuperação de bacias hidrográficas no território nacional, sendo que esta cobrança se destina a quaisquer usuários que captem, lancem efluentes ou estabeleçam outros usos previstos no documento (KUNZ et al., 2002; BRAZIL,1997).

A Resolução nº 105/1999 da Anvisa, que traz uma regulamentação técnica sobre os critérios relacionados às embalagens e equipamentos plásticos (que tenham corantes em sua constituição) que entram em contato com alimentos, em atendimento às necessidades constantes de aperfeiçoamento das ações de controle sanitário nesta área, além de harmonizar a legislação nacional com as do MERCOSUL, que entre muitas deliberações, especifica que estes materiais que entram em contato com alimentos não devem ceder aos alimentos substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes, e em um de seus itens trata das restrições de uso para a presença de aminas aromáticas em corantes e pigmentos, bem como de metais pesados (BRASIL,1999).

A Lei nº 9.433/1997 e a Resolução nº 105/1999 entraram em vigor praticamente no início deste século, mas ainda não foram internalizadas nos contextos onde são necessárias. Em uma revisão intitulada: “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”, os pesquisadores apresentam um cenário da situação encontrada no fim do século XX, e é assustador que muita coisa ainda não mudou, como é possível observar na Figura 1. Pois muitos dos processos de tratamento para corantes que apresentam bons resultados e viabilidade

operacional para plantas industriais, ainda estão nos acervos acadêmicos (KUNZ et al.,2002).

**Figura 1-** Mapa da atual situação de cobrança do uso da água no país.



Fonte: Agência Nacional de Águas, 2019.

De acordo com o Umbuzeiro e colaboradores (2005), que tem vários trabalhos publicados sobre esta classe de contaminante e sua toxicidade aos seres vivos, além da ingestão humana de corantes permitidos em alimentos e medicamentos, regulamentada pela seguinte normativa: Resolução nº105/1999 da Anvisa, a exposição humana por via oral de corantes provenientes de fontes não alimentares pode ocorrer através da ingestão de água contaminada, sendo esta na maioria das vezes associada à descargas de efluentes de indústrias têxteis, que podem conter corantes que não são totalmente eliminados nos processos de tratamento dos efluentes destes estabelecimentos. Lembrando que a Anvisa, é uma agência reguladora, sob a forma de autarquia de regime especial, vinculada ao Ministério da Saúde; atua sobre os serviços relacionados a produtos e serviços que possam afetar a saúde da população brasileira (BRASIL, 1999; UMBUZEIRO et al., 2005).

Contudo, legislações mais rígidas para o descarte de efluentes, que são de fundamental importância para a proteção do meio ambiente e qualidade desses mananciais que compõe a biodiversidade de uma região, têm impulsionado o interesse tanto do meio acadêmico, como do setor industrial, por processos de tratamento de efluentes mais eficientes, versáteis, econômicos e viáveis; que não só removam a cor e torne mais agradável o aspecto destes resíduos, mas principalmente promovam processos de degradação que tornem este efluente minimamente danoso ao meio que irá recebê-lo, para que então esse processo possa ser considerado finalmente um tratamento.

O ramo da indústria que engloba estas classes de produtos vem sofrendo perdas, sendo que nos últimos relatórios da Abit – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecções, com data de junho/2019 demonstra que de março/2018 a março/2019 o setor acumulou queda de 5,0%, pois a produção de corantes e pigmentos está diminuindo no Brasil e em vários países no mundo, por conta da concorrência com produtos chineses. A tendência do mercado é importar estes produtos, pois as empresas estão desestimuladas a investir, devido aos altos custos de implementação de mecanismos de controle de poluentes. Sendo assim grandes empresas têm procurado outros países com menos restrições para a instalação de novas fábricas do setor (Abit, 2019).

Ainda assim, existe a procura por estes produtos e certamente continua a existir a geração de efluentes em nosso território. Dessa forma vários

grupos de pesquisa fazem esforços importantes no desenvolvimento de processos de tratamento apropriados e eficientes para a remoção da matéria orgânica de efluentes da indústria têxtil; principalmente considerando uma possível escassez de recursos hídricos. Estas considerações são de extrema importância, principalmente aquelas que possibilitem o reuso da água antes de descartá-la no meio ambiente (BAÑUELOS et al., 2014).

As contaminações provenientes de despejos irregulares de empresas que usam corantes e não realizam os tratamentos que promovam a efetiva remoção da cor, são facilmente detectáveis por avaliação espectrofotométrica, que utiliza um padrão definido na literatura para controlar a diluição de corantes nas águas dos rios, através da comparação direta entre a absorbância da amostra de efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração de rios (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A poluição que chega atualmente aos ambientes aquáticos, como resultado de diferentes atividades industriais, agrícolas e humanas apresenta características tão diversas que já não podem ser removidas por tratamentos convencionais, pois podem conter os compostos chamados de recalcitrantes, que apresentam estabilidade aos tratamentos com irradiação, atividade microbiana ou mesmo ataque térmico, que mesmo após tratamentos ainda apresentam quantidades detectáveis de tais poluentes (que muitas vezes são chamados de persistentes), podem então retornar a sociedade na água potável (BRILLAS et al., 2014).

No livro intitulado “Corantes”, Zanoni & Yamanaka (2016), reúnem vários pesquisadores de diferentes instituições, em uma abrangente revisão que apresenta os resultados mais inovadores sobre os métodos disponíveis para tratamento de diversos tipos de corantes e as principais contribuições dos POA’s (Processos Oxidativos Avançados), com ênfase na remoção destes por métodos baseados nos processos Fenton, desenvolvidos nos últimos anos nas instituições de ensino e pesquisa de nosso país. Neste livro, mostram como os assuntos relacionados às contaminações provenientes de efluentes têxteis são atuais, bem como o desenvolvimento de tecnologias que usam sistemas oxidativos com a finalidade de tratar corretamente tais classes de efluentes; de modo que é possível endossar a escolha de metodologia de degradação neste trabalho.

Os trabalhos sobre as diferentes formas de contaminação, provenientes do despejo irregular de efluentes contendo poluentes persistentes com potencial tóxico, demonstram que dentre inúmeras substâncias químicas de origem industrial presentes no meio ambiente, os corantes sintéticos surgem como uma importante classe de compostos que merece atenção. Isso se deve principalmente devido à produção em grande escala e aplicação extensiva e tem se tornado motivo de preocupação pública, além de um sério desafio para os cientistas e ambientalistas, pois podem causar danos ao DNA de seres vivos ou má formação fetal (UMBUZEIRO et al., 2005; LUNA et al., 2014; VACCHI et al., 2017).

### 1.1.1 AZO CORANTES

Centenas de anos foram necessários para o desenvolvimento e obtenção de substâncias que promovessem de forma eficiente e com mais qualidade os processos de tingimento. Em 1858 na Inglaterra, Peter Griess descobriu diazo compostos, desencadeando o desenvolvimento da mais ampla classe de corantes sintéticos, comumente chamados de azo corantes (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Estes compostos coloridos são sintetizados sobre a fibra do tecido durante o processo de tingimento, onde utilizam compostos chamados de agentes de acoplamento, então a adição de um sal de diazônio ( $\text{RN}_2^+$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra têxtil e produz um corante pouco solúvel em água (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os azo corantes ou azóicos, são a mais importante classe de corantes sintéticos disponíveis comercialmente, que se destinam aos mais diversos usos, totalizando de 60 a 70% dos corantes comerciais disponíveis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O sucesso desta classe de corantes se deve à facilidade de síntese via diazotização (i.e., processo caracterizado por substituição eletrofílica, constituído de tratamento de uma amina aromática com ácido nitroso, fornecendo um íon diazônico como intermediário) resultando em uma estrutura altamente conjugada e estável, que fornece larga faixa espectral de cores e pode ser utilizada em diversos fins, com propriedades físico-químicas desejáveis,

muito utilizada na síntese de corantes sintéticos. Se considerarmos que alguns processos podem ser muito complexos, chegando em alguns casos a se dividirem em 500 etapas, este fator pode pesar na escolha. Estes corantes ainda apresentam alta resistência à água, detergentes e também à intempéries ambientais como fatores climáticos, além de serem resistentes aos tratamentos biológicos convencionais, pois são compostos formados por moléculas muito grandes, todas essas características que são tão vantajosas na indústria tornam esta classe de corante um poluente persistente (ZANONI & YAMANAKA, 2016; GUARATINI & ZANONI, 2000).

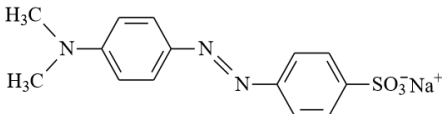
A cor dos azo corantes é atribuída às ligações azo e a grupos cromóforos auxocromos associados, nos quais as ligações de forma geral, são as mais ativas nas moléculas e podem ser oxidadas pela parte positiva ou radical hidroxila, ou reduzida por elétrons na banda de condução; sendo que a clivagem que se dá no grupo ( $-N=N-$ ), conduzindo à descoloração da solução contendo corante. Entretanto, algumas modificações podem causar efeito contrário e levar à formação de cor. A biotransformação destes corantes com grupamentos azo-aromáticos pode ser responsável pela formação de aminas aromáticas, benzidinas entre outros intermediários com potencialidade carcinogênica, cuja toxicidade pode ser mais elevada que o próprio corante original (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Esta classe de corante é formada por componentes xenobióticos deficientes em elétrons, devidos a sua ligação ( $-N=N-$ ), e em muitos casos eles possuem grupos sulfônicos ( $SO_3^-$ ), como no caso do nosso corante alvo AM (Alaranjado de Metila); ou grupos retiradores de elétrons, gerando deficiência eletrônica e tornando o corante menos suscetível à degradação por microorganismos. Porém sob condições apropriadas, estes podem ser degradados por redutase, ou ainda por degradação oxidativa. A aplicação de biodegradação, baseados em microorganismo é uma alternativa atraente para processos nas indústrias têxteis, pois além de ambientalmente amigáveis, geram menos lodo, se comparados a alguns métodos físico ou químicos e podem ser mais baratos, além de proporcionarem maior eficiência de descoloração (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

O AM é um típico azo corante, sua estrutura é apresentada na Figura 2 e foi escolhido como objeto de degradação por um sistema EF heterogêneo

neste trabalho. É amplamente utilizado nas indústrias têxteis, de papel e de química em geral com a finalidade de conferir cor ou simplesmente como indicador em rotinas laboratoriais, e já foi objeto de pesquisa de vários trabalhos. Porém, devido a sua toxicidade e seu potencial carcinogênico, este corante e os subprodutos originados de sua degradação podem ameaçar o meio ambiente e a sanidade dos meios onde são encontrados. Estas características aumentam a complexidade, diminuindo a eficiência dos tratamentos convencionais e, acabam atraindo interesse da comunidade acadêmica e do meio industrial, devido às suas propriedades bio-recalcitrantes e alta toxicidade. Ainda que possa ser removido por floculação/coagulação e adsorção, as etapas posteriores de transferência de uma fase para a outra exigem coleta/separação com destinação correta adicional, que podem gerar altos custos (PANDA et al., 2011; YANG et al., 2014; BAÑUELLOS & BRILLAS 2014; WANG et al., 2015; YOUSSEF et al., 2016; ZHOU et al., 2017; WANG et al., 2019).

**Figura 2** – Características do (AM)

Corante	Informações
Fórmula	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
	P.M.: 327,34 g mol <sup>-1</sup>

Fonte - Merck Index online

De acordo com o grupo da pesquisadora Gizela de Aragão Umbuzeiro, que já estudaram/avaliaram a ocorrência de toxicidade/genotoxicidade de corantes após processos de degradação, em geral estas substâncias comportam-se como os demais xenobióticos (i.e., compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico), podendo provocar alterações bioquímicas e fisiológicas no organismo através de sua atividade intrínseca ou através dos produtos de metabolização, que são os subprodutos das degradações. Justificando a necessidade de um acompanhamento sobre os

efluentes gerados nestes processos (UMBUZEIRO et al., 2005; LUNA, et al., 2014; UMBUZEIRO et al., 2015).

A toxicidade e carcinogenicidade de alguns corantes azo, podem ainda ser resultado das interações com receptores citosólicos ou através da formação de radicais livres e arilaminas gerados pelos processos de biotransformação (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

O azo corante AM é o composto alvo no processo de degradação de vários estudos no mundo todo. Como no trabalho de Youssef e colaboradores (2016), onde utilizaram a oxidação catalítica homogênea do tipo Fenton e alcançaram 97,8% de remoção do corante em 15 min de tratamento, em pH = 2,79. Com processo otimizado e utilizando  $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,93 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  na degradação de  $5,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de solução de corante, o decaimento da concentração do corante foi acompanhado pela redução de absorbância no comprimento de onda máximo do corante  $\lambda = 464 \text{ nm}$ . Foi também realizado o estudo da cinética de decaimento da concentração do corante degradado, onde foram avaliadas cinéticas de decaimento de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, sendo a de 2ª ordem a que melhor se ajustou ao processo de degradação (YANG et al., 2014; BAÑUELLOS & BRILLAS 2014; WANG et al., 2015; ZHOU et al., 2017; WANG et al., 2019).

### 1.1.2 CORANTES: EFLUENTES GERADOS

A indústria têxtil é uma das que mais emprega os corantes em sua rotina, tendo um importante papel no cenário econômico nacional e mundial. Cada tonelada de tecido processado consome cerca de  $100 \text{ m}^3$  de água, que na maioria das vezes não é reutilizada e, que se não forem devidamente tratados antes do lançamento nos corpos d'água, podem se tornar um grande problema para os corpos receptores das cidades, podendo chegar aos reservatórios e em estações de tratamento de água (ETA's) (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Como a indústria têxtil figura como uma das maiores consumidoras de água, se consideramos o volume de água/kg de material produzido, os efluentes gerados por este ramo da indústria desperta interesse de pesquisadores em todo o mundo. Foi estimado que em 2025 aproximadamente 2 bilhões de pessoas sofrerão com a escassez de água (AMETA, 2018). Estima-se ainda que

280 mil toneladas de corantes têxteis sejam lançados em efluentes industriais todo ano ao redor do mundo, sendo que boa parte se deve às perdas ocorridas no processo de produção (aproximadamente 15%), sendo lançada no ambiente como efluente. O mínimo impacto que esta classe de poluente pode causar é a eutrofização de ambientes aquáticos, por impedir a passagem de luz, que leva a redução da capacidade de reoxigenação do ambiente, quando apresenta coloração muito intensa (SOON & HAMEED, 2011; ZANONI & YAMANAKA, 2016, AMETA 2018).

Ainda que pareça quase impossível transformar matérias-primas em novos produtos utilizados em nossa rotina, sem qualquer geração de resíduos ou subprodutos, a implementação de processos produtivos menos agressivos ao ambiente, que também economizem os recursos naturais, da mesma forma que contemplem tratamentos eficientes se torna primordial nos dias atuais (LEVEC & PINTAR, 2007; ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Políticas públicas implementadas em diversos países ao redor do mundo regulamentam os riscos de diferentes produtos e classificam os corantes sintéticos, como perigosos para o meio ambiente, bem como para o ser humano. As normativas exigem uma eficiente remoção da cor, baseada em tecnologias ambientalmente amigáveis e preferencialmente que preservem os recursos naturais (SOON & HAMEED, 2011).

Poucos países tem critérios bem estabelecidos quanto a estes tipos de efluentes. No Brasil, podemos destacar a Diretriz de Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior para corantes azóicos: 2004/21/CE do Inmetro, em vigor desde 2005, que limita a colocação no mercado europeu de artigos acabados como têxteis e couro tingidos com corantes portadores de um ou mais grupos azo ( $-N=N-$ ), que por clivagem reductiva possam liberar determinadas aminas aromáticas, detectáveis em concentração superior a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme métodos de ensaio estabelecidos. Sendo a amostragem para fiscalização e verificação da conformidade feita no mercado consumidor e não nas fronteiras (BRASIL, 2004).

As legislações pertinentes são diferentes para cada nação, tanto para corantes, quanto para os seus aditivos; embora tenha aumentado o número de publicações a respeito do tema, por exemplo: os valores que delimitam os critérios relacionados à cor em rios classe II, que podem ser usados para

abastecimento são determinados por análise comparativa com solução padrão do complexo formado por platina-cobalto. No entanto, sabe-se que muitas vezes a simples descoloração decorrente de degradações parciais pode resultar na formação de subprodutos com alto potencial de toxicidade (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

A metodologia para determinação de cor segue o que está descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>th</sup> (2017) – Método: 2120 B, Visual Comparison Method, e a muitos anos é realizada por comparação visual em discos colorimétricos, pois a normativa nacional especifica como cor verdadeira/aparente o resultado de todos os comprimentos de onda no visível, que só o olho humano pode realizar. Sendo assim, não é aceita a determinação em espectrofotômetros, usa-se um equipamento chamado Aquatester para este fim, tanto para amostras tratadas quanto para as in-natura. Esta metodologia usa uma solução padrão de platina-cobalto, onde a unidade de cor correspondente à cor produzida por 1,0 mg de platina L<sup>-1</sup> de água na forma de cloroplatinato, onde a proporção entre o Cobalto e a Platina equivale a cor de águas naturais. Porém, esta metodologia, assim como muitas outras, apresenta alguns interferentes, entre eles a cor, pois o método não se aplica a águas que contenham coloração diferentes das visualizadas no disco de cor, impossibilitando a comparação visual, assim fica difícil monitorar este tipo de rejeito, pois uma das análises mais básicas fica comprometida quando a amostra apresenta cor. Existe a opção de realização de análises com equipamentos que usam metodologias mais modernas, como os espectrofotômetros ou ainda detecção por metodologias eletroquímicas. Porém, os corantes, apresentam características distintas entre si (BRASIL, 2015; BRASIL, 2017; APHA, 2017).

A metodologia espectrofotométrica na região UV-VIS é usada em vários países, pois é considerada a mais simples, rápida e de baixo custo, pois consideram os corantes como sendo substâncias que modificam a percepção de cor. Portanto, permite investigar a transferência de elétrons que ocorre entre orbitais ou bandas de átomo/íons e moléculas, quando uma radiação contínua passa por uma amostra. Parte da radiação pode ser absorvida; e a radiação residual gera o chamado espectro de absorção que pode variar dentro de uma faixa de comprimento de onda. Esta técnica acaba sendo mais usada para monitorar a concentração de corantes em estudos de remediação e/ou

degradação, que irá acompanhar a diminuição da banda de absorção característica de corante alvo, porém uma das desvantagens desta metodologia é que em concentrações muito pequenas, abaixo de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ , não é possível realizar a detecção, problema que pode ser resolvido usando técnicas como o infravermelho. Temos ainda a espectroscopia Raman, que tem a vantagem de ser não-destrutiva. Mas atualmente existe um leque de opções, como Sers ou métodos ópticos como Elisa – em ensaios de imuno adsorção enzimática, que ainda é uma opção cara; temos ainda a técnica de ressonância de plasma de superfície (SPR), que não necessita de marcadores, sendo uma alternativa para detecção de corantes ou ainda os métodos eletroanalíticos, que apresentam alta seletividade e sensibilidade, podendo ser utilizado em diferentes matrizes sem nenhum tratamento prévio (ZANONI & YAMANAKA, 2016; SALAMANCA-NETO, 2017).

Oliveira & Zanoni (2013) propuseram um método empregando eletrodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para determinação do corante Marrom básico 17, usando a técnica de anodização, e a técnica de varredura linear, alcançando limites muito baixos de detecção, para diferentes potenciais aplicados. Devido à necessidade de normativas que corroborem com boas práticas na indústria e minimizem as dificuldades na determinação desta classe de contaminante, a Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, a partir de uma parceria com a indústria têxtil; orienta desde 2002 a adoção de processos produtivos menos poluidores, divulgando protocolos de colaboração técnica, fornecendo informação e treinamentos com tecnologias que permitam a prevenção da poluição, bem como a redução dos insumos energéticos e matérias-primas, estabelecendo novas formas conjuntas de ação na gestão ambiental, com o objetivo de assegurar maior sustentabilidade nos padrões de produção (CETESB, 2009).

Baseado nas considerações expostas sobre esta classe de poluente podemos supor que a escolha de um tratamento adequado e realmente eficiente é de suma importância para a redução/degradação dos contaminantes oriundos deste ramo da indústria.

### 1.1.3 TRATAMENTOS USADOS EM EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Devido a própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações próximas a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . A liberação de resíduos que acarretem cor à água, podem causar não só poluição visual, facilmente detectável, mas tem o potencial de causar alterações nos ciclos biológicos dos ambientes, afetando a vida aquática, principalmente nos processos de fotossíntese (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Em geral os tratamentos na indústria têxtil estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, algumas vezes seguido de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Entre os vários inconvenientes destes sistemas estão a alta geração de lodo contaminado, a dificuldade de remoção de cor dos efluentes e a presença de corantes sintéticos de difícil degradação. Este último inconveniente mencionado acaba por motivar estudos pela busca de novas tecnologias, mais promissoras frente as demandas que o aumento da complexidade destes efluentes apresentam (KUNZ et al., 2002). Existem os tratamentos físicos, como coagulação e flotação, ou mesmo a filtração, que por muitos anos têm sido usadas como métodos únicos praticáveis na remoção de cor de uma vasta gama de atividades industriais, tendo como uma das desvantagens a geração de lodos tóxicos. O Alúmen é ineficiente na descoloração de soluções de azo corantes, e ainda existem corantes catiônicos que não coagulam, sendo necessária a combinação de vários coagulantes para se obter melhores resultados. Ou ainda os processos de adsorção, com diferentes materiais ou os de biossorção com biomateriais. Existem também os sistemas de filtração com separação por membranas, irradiação UV, fotodegradação e os de coagulação eletrocinética (ZANONI & YAMANAKA, 2016; AMETA, 2018).

Tratamentos fundamentados em POA's têm se destacado, embora suas aplicações em larga escala ainda não sejam muito difundidas. Estes podem ainda ser usados como pré-tratamento para converter compostos persistentes iniciais, como alguns corantes sintéticos, em intermediários mais biodegradáveis, podendo ser seguido por tratamentos biológicos. Esse procedimento sequencial pode reduzir consideravelmente os custos envolvidos e ainda alcançar ótima eficiência na degradação de poluentes recalcitrantes

(BRILLAS et al., 2009; SALVADOR et al., 2012; WANG et al., 2012; PERALTA-ZAMORA et al., 2003).

Compostos recalcitrantes são normalmente contaminantes de alto peso molecular e com alta resistência à biodegradabilidade via processos convencionais. Entretanto, já foi observado que algumas culturas bacterianas mistas, de uma grande variedade de habitat também podem promover a descoloração de moléculas de corante diazóicos em 15 dias, porém este processo requer etapas de fermentação, mas ainda assim não se mostram capazes de tratar grandes volumes (POURAN et al., 2014; ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Existe também o tratamento por hipoclorito de sódio, que se dá pelo ataque dos grupos amina da molécula de corante pelo cloro, este processo acelera a quebra de ligações azo, aumentando a concentração de cloro, melhora a remoção de cor, porém seu uso tem se tornado menos frequente devido aos efeitos negativos que esses tipos de efluentes podem causar aos corpos receptores, pois este processo pode levar a formação de compostos organoclorados potencialmente cancerígenos (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Fator importante a ser considerado nos processos de degradação é a concentração inicial do corante, ou em outras palavras a absorbância deste efluente, pois à medida que esta aumenta, conseqüentemente é de se esperar que o tempo necessário para se alcançar os mesmos resultados deverão ser superiores, bem como a quantidade de oxidante necessários para reagir com uma quantidade maior de moléculas certamente deve ser superior, em processos oxidativos. Também devem ser consideradas a concentração do catalisador e a área dos eletrodos envolvidos no processo, bem como o tempo necessário de degradação e/ou descoloração. Para os processos que envolvem irradiação, o parâmetro concentração inicial é ainda mais importante, pois o aumento na absorbância da solução interfere na capacidade dos fótons atravessarem a solução até a superfície do fotoânodo/suspensão, reduzindo drasticamente a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , e se este for o agente oxidante do processo, certamente a reação será desfavorecida, causando perdas na eficiência, deixando muitas vezes de ser considerado viável o processo (BAÑUELOS et al., 2014; ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Trabalhos relatam o emprego da fotoeletrocatalise (FEC) (ALMEIDA

et al. 2011; BESSEGATO et al., 2019), na degradação de contaminantes orgânicos, como os corantes, obtendo ótima eficiência, quando comparadas a processos fotocatalíticos aplicados isoladamente, como no trabalho de Bessegato e colaboradores (2015) na degradação do corante Acid Yellow 1, onde alcançaram 90% de remoção do COT (Carbono Orgânico Total) e uma constante de velocidade de descoloração duas vezes superior que processos convencionais, nas mesmas condições (BESSEGATO et al., 2015).

As técnicas de degradação eletroquímica fazem parte de uma gama de processo relativamente novos, desenvolvidos nos anos 90 e apresentam algumas vantagens, como a redução de consumo de produtos químicos e possibilidade de extinção de geração de lodos no final do processo. Ainda tem como vantagem, o fato de que os metabólitos gerados podem ser menos tóxicos e podem ser lançados no ambiente sem causar grandes prejuízos ao corpo receptor, seja ele um ambiente aquático ou não. Apresentam-se como alternativas viáveis, altamente eficientes e econômicas na remoção da cor e degradação de poluentes recalcitrantes, como os corantes sintéticos. Entretanto, a mineralização dos contaminantes orgânicos pode ser reduzida em alguns processos, por diversos fatores, pois considerando que até mesmo a necessidade de operar em condições de altas vazões pode causar perda da eficiência de remoção de resíduos (OTURAN & BRILLAS 2007; BAÑELLOS et al., 2014; ARAÚJO et al., 2016).

Degradações de corantes por processos baseados na reação de Fenton entre espécies de Fe e  $H_2O_2$  com ou sem irradiação, apresentam alta eficiência devido a sua alta capacidade oxidativa, pois atuam de forma muito efetiva na remoção de contaminantes orgânicos. Estes efluentes apresentam alta toxicidade, mas após passarem por estes processos, podem produzir efluentes com maior biodegradabilidade, podendo ser inseridos como uma etapa extra, antes da finalização do tratamento para posterior lançamento nos corpos receptores de efluentes (GUIVARCH et al., 2003; PANDA et al., 2011; SALVADOR et al., 2012; JINISHA et al., 2018).

Em trabalho usando processo EF heterogêneo, Jinisha e colaboradores escolheram como catalisador a sílica mesoporosa dopada com ferro para a remoção do corante rodamina B (RhB), onde avaliaram a influência dos parâmetros operacionais como pH, tensão aplicada, distância entre os

eletrodos, concentração do eletrólito suporte e dosagem do catalisador. As condições ótimas encontradas para uma remoção de 97,7% do corante, com 35% de remoção do TOC foram: pH = 2,0,  $E = 8$  V, distância de 3 cm entre os eletrodos, 15 mg L<sup>-1</sup> de catalisador mantidos por 3 horas de eletrólise, partindo de uma concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, alcançaram eficiências semelhantes para resíduos reais desta classe de poluente nas mesmas condições otimizadas no trabalho, demonstrando que os processos heterogêneos promovem ótima descoloração da solução de corante e ainda podem ser reutilizados por mais de um ciclo (JINISHA et al., 2018).

Existem ainda opções como o Fenton modificado com irradiação acoplado a técnica ultrassônica, como no trabalho apresentado por Cetinkaya e colaboradores (2018), no qual acompanharam a degradação de efluentes da indústria têxtil, avaliando os parâmetros como pH, concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio e tempo de aplicação para o tratamento desta classe de efluentes. Os experimentos foram conduzidos em Jar-Test com banho ultrassônico a 35 kHz, processo chamado de sonicação. Comentam inclusive ser o tema pertinente pois, onde foi realizado este trabalho existem regulamentações que delimitam os lançamentos de efluentes contendo corantes azo, com a justificativa de que esta classe de produto tem alto potencial para causar efeitos adversos à saúde de pessoas próximas à indústria (CETINKAYA et al., 2018).

A degradação do corante AM foi avaliada em um trabalho de Zhou e colaboradores (2017) via processo foto-Fenton, empregando cristais fotônicos com efeito de luz lenta, em uma região que se sobrepõe ao espectro de absorção do corante alvo, sob baixa concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como alternativa rentável de remoção de corante de ambientes contaminados. O estudo avaliou a degradação do corante somente na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e somente na presença de luz, além da efetividade da ação do radical  $\cdot\text{OH}$  na degradação do corante, usando como sequestrador de radicais  $\cdot\text{OH}$  o ácido benzóico. Esse composto atua como sequestrante devido à formação de um complexo fluorescente, o ácido hidroxibenzóico. A metodologia otimizada também foi testada para outros corantes (i.e., cumarina e azul de metileno), demonstrando ser eficiente para vários corantes, com boa reutilização do catalisador.

Já no trabalho de Yang e colaboradores (2014), o corante AM foi degradado pelo processo chamado de Fenton-like, com catalisador magnético

de fácil remoção, em um processo heterogêneo que alcançou uma taxa de degradação de 97% após 5 ciclos. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado em aplicação única de  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$  no início do processo, estando a solução em  $\text{pH} = 3,0$  sob agitação a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , para degradação de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de soluções do corante, sendo o catalisador foi disperso em 200 mL de solução e posteriormente removido, demonstrando vantagem aos processos heterogêneos, mas pode existir certa dificuldade na separação do catalisador do efluente tratado. O material sintetizado neste estudo pelo método de impregnação negativa por pressão, apresenta alta atividade catalítica sob as condições otimizadas e a reação se mostrou grandemente influenciada pelo pH do meio.

Estes resultados expressivos só são alcançados com uma completa avaliação do contaminante e das variáveis que influenciam o processo de degradação. Todos os parâmetros devem ser investigados, assim como os prováveis subprodutos formados no decorrer do processo, bem como sua biodegradabilidade após o tratamento, para só então alcançar a garantia da implementação de um processo de tratamento seguro, ambientalmente amigável e economicamente viável.

## 1.2 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados vêm ganhando espaço nas últimas décadas, tanto no ambiente acadêmico quanto fora dele, pois dentre a grande variedade de processos que buscam alta eficiência na degradação de poluentes e/ou recuperação de ambientes contaminados, eles têm se mostrado uma alternativa viável na remoção e/ou redução de poluentes recalcitrantes. Portanto, apresentando-se como alternativas promissoras na degradação de poluentes persistentes ou como aliados na complementação dos tratamentos já existentes (BRILLAS et al., 2014). Estes processos se destacam como tecnologias poderosas no tratamento de moléculas orgânicas recalcitrantes, nestes processos ocorrem algumas reações característica como: abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radical-radical (NOGUEIRA et al., 2007).

Apesar de existir uma grande variedade de processos que se enquadram nesta categoria, as desvantagens passaram a se destacar,

favorecendo a busca por processos com mais pontos positivos, abrindo caminho para processos eletrolíticos que usam a catálise heterogênea por exemplo, como ponto de partida. Esses processos têm como principal característica a degradação por meio da ação de radicais ativos como hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) ou ainda radicais alcóxidos ( $\text{RO}^{\cdot}$ ). Estes radicais possuem um ou mais elétrons desemparelhados, sendo que estas características dão a estas espécies um potencial oxidativo elevado, como é o caso do radical  $\cdot\text{OH}$  com  $E^\circ = 2,80 \text{ V}$  (vs. ENH) (ALMEIDA et al., 2011; WANG & XU, 2012).

O principal agente de degradação é o radical hidroxila  $\cdot\text{OH}$ , que apresenta alta capacidade de oxidação e baixa seletividade podendo atuar em variados processos e inúmeros compostos, produzindo desidrogenados ou derivados hidroxilados, que podem promover a redução de compostos complexos às formas mais simples, que não apresentem toxicidade (BRILLAS et al., 2014).

Os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOA's) tem se destacado, dentre os diversos PEOA's empregados, podemos citar a oxidação anódica, a fotoeletrocatalise (ALMEIDA et al., 2014) e os processos eletroquímicos fundamentados na reação de Fenton (eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton). Os princípios dos processos eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF) serão discutidos nas seções 1.2.2 e 1.2.3. No trabalho de Almeida e colaboradores (2014), obtiveram rápida descoloração e mineralização do corante Acid Red 29 nas condições ótimas; onde realizaram a comparação entre três processos: fotoeletrocatalítico (FEC), EF e a junção dos processos FEC/EF, partindo de uma concentração de  $244 \text{ mg L}^{-1}$  de corante em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , usando agitação em tanque com eletrodo de difusão de ar, apresentando cinética de pseudo-primeira ordem. Alcançaram porcentagens de reduções do COT para os processos FEC, EF e FEC/FEF iguais a 81, 90 e 98%, respectivamente. Estes resultados demonstram que o sistema FEC/FEF proporcionou maior geração de radical hidroxila, justificando a maior mineralização quando comparado aos outros processos (OURAN & BRILLAS 2007; ALMEIDA et al., 2014).

Uma das vantagens dos PEOA's, sejam homogêneos ou heterogêneos é a não seletividade na degradação. Essa não-seletividade confere aos processos mencionados alta eficiência independente dos

contaminantes orgânicos presentes. Considerando o atual quadro mundial, o desenvolvimento de métodos rentáveis, para remover corantes de sistemas que já estejam contaminados é urgente e necessário (ZHOU et al., 2017).

Os processos que se enquadram nas degradações eletroquímicas e apresentam diversas vantagens, entre elas a compatibilidade ambiental, uma vez que o principal reagente é o elétron, eliminando dessa forma o inconveniente da geração de lodo como poluição secundária; ainda grande versatilidade, já que os sistemas podem operar em condições brandas de temperatura e pressão. Além disso, é possível utilizar sistemas que permitam o tratamento de volumes de efluentes que vão desde mililitros até milhões de litros (OTURAN & OTURAN, 2018).

Os PEOA's ainda apresentam elevada eficiência, pois permitem o controle da velocidade de transferência de elétrons, minimizando perdas devido a distribuições de correntes irregulares e/ou devido às quedas ôhmicas; acrescenta-se ainda a possibilidade de economia de recursos. Diferentemente de muitos processos eletroquímicos que dependem da adição do  $H_2O_2$  em altas concentrações e volumes, este processo gera este oxidante em solução. Ainda há a possibilidade de acoplar a estes processos as variações fotoeletro-Fenton (FEF) por irradiação UV artificial e/ou solar que além de aumentar a eficiência, pode reduzir o tempo necessário para a reação, minimizando os custos se este se dá sob luz solar (PIMENTEL et al. 2008; ALMEIDA et al., 2011).

### 1.2.1 REAÇÃO DE FENTON

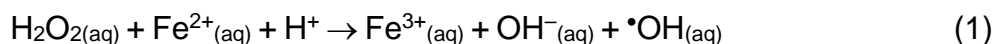
Os processos de degradação fundamentados na reação de Fenton são conhecidos da comunidade acadêmica como excelente opção para degradação de contaminantes, sendo o radical  $\cdot OH$  o principal agente de degradação. Esse processo foi inicialmente descrito por Henry J. H. Fenton, que observou a oxidação do ácido tartárico por  $H_2O_2$  na presença de sais de  $Fe^{2+}$ , no ano de 1894. Após realizar estudos, observou que a oxidação ocorria pela ação de radicais  $\cdot OH$  altamente oxidantes, gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por  $Fe^{2+}$ . A ação efetiva do oxidante foi posteriormente defendida por Walling em 1975; e pode ser confirmada por análises espectroscópicas de spin trapping (NOGUEIRA, 2007).

Usualmente são adicionados à reação compostos (geralmente sais solúveis) contendo ferro em sua composição, atuando como catalisador da reação de Fenton, levando à formação do radical  $\bullet\text{OH}$  após reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A regeneração da espécie ferrosa é a etapa limitante da reação de Fenton, e a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  no processo Fenton já é conhecida, tanto do ambiente acadêmico quanto dos ambientes produtivos (WANG & XU, 2012).

### 1.2.2 PROCESSOS ELETRO-FENTON

Os processos eletro-Fenton (EF) são extremamente eficientes e ambientalmente amigáveis para remediação de águas e efluentes contaminados com compostos orgânicos recalcitrantes (BRILLAS et al., 2009; YU et al., 2015; ALMEIDA et al., 2015; OTURAN & OTURAN, 2018). Esses processos apresentam diversas vantagens, dentre as quais podemos citar a compatibilidade ambiental, a versatilidade, a elevada eficiência de degradação, podendo ainda ser economicamente viáveis (TROVÓ et al., 2005).

Dentre os PEOA's anteriormente mencionados, os processos EF têm apresentado maior eficiência de degradação/mineralização. Estes resultados se devem a contínua geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  no “seio” da solução, eliminando limitações relacionadas a transferência de massa do contaminante alvo do seio da solução até a superfície dos eletrodos (ALMEIDA et al., 2011), sendo que nos processos EF, a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  é fundamentada na clássica Equação de Fenton (1) apresentada a seguir (ALMEIDA et al., 2011):



A contínua e eficiente eletrogeração de oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  em cátodos carbonáceos via reação de redução de oxigênio gasoso, conforme reação (2), contribui para a manutenção da reação de Fenton (1). Dentre os materiais catódicos empregados nestes processos, destacam-se o feltro de carbono (BRILLAS et al., 2007; SIRÉS et al., 2007), nanotubo de carbono-PTFE (politetrafluoretileno) (ZHANG et al., 2018) e aerogéis de carbono. Estes materiais devem apresentar boa estabilidade, a fim de proporcionar a contínua

geração do peróxido, basicamente como na Equação (2), que é mais favorecida em meio ácido (ZHAO et al., 2018; OTURAN & OTURAN, 2018).



Como o peróxido de hidrogênio é um oxidante significativamente mais fraco quando comparado ao radical  $\cdot\text{OH}$ , sendo assim a eficiência da reação de Fenton se deve a reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$ , adicionados inicialmente em pequenas quantidades para a manutenção da Equação (1) (OTURAN & OTURAN, 2018). Os sais ferrosos são chamados de catalisadores da reação, pois proporcionam altas taxas de conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\cdot\text{OH}$ . Entretanto, o termo catalisador não é totalmente adequado, visto que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são convertidos em íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

A reação de Fenton é então propagada devido a regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , via reação de redução de  $\text{Fe}^{3+}$  à  $\text{Fe}^{2+}$  nas superfícies dos cátodos (SIRÉS et al., 2007). Concluíram que a reação de Fenton nos processos EF são auto catalíticas, característica que confere a estes processos maiores eficiências e compatibilidade ambiental (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; OTURAN & OTURAN, 2018).

Os processos fundamentados na reação de Fenton convencional (homogêneo) apresentam certo inconveniente, no que se refere ao pH de manutenção da reação de Fenton, visto que o mesmo deve ser conduzido em valores de pH abaixo de 6,0, pois acima deste valor de pH, íons metálicos precipitam na forma de hidróxidos (NIDHEESH & GANDHIMARHI, 2012; LIU D., et al., 2018). Neste contexto, surgem os processos heterogêneos, que utilizam diversos materiais para catalisar as reações, como por exemplo óxidos minerais. Portanto, esses processos heterogêneos se tornam boa alternativa para manutenção da reação de Fenton mesmo em valores de pH próximo ao neutro. Dentre os materiais que apresentam este potencial de aplicação podemos citar a GT ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), a magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). (BRILLAS et al., 2014; KHENNAOUI et al., 2017; OTURAN & OTURAN 2018; WANG et al., 2019).

Em trabalho realizado por Salvador e colaboradores (2012), a eficiência dos processos EF e Fenton convencional para a degradação de

corante têxtil foi avaliada comparativamente. Neste trabalho, demonstraram que apesar de o sistema convencional promover descoloração mais rápida de soluções do corante, o processo EF leva a uma maior redução do teor de COT.

Estes sistemas de degradação apresentam ainda inovações, como em recente trabalho que avaliou a descoloração de solução de corante têxtil, onde alcançaram a descoloração da solução em 30 min e mineralização em 90 min, utilizando processo EF, onde ainda foi avaliada a aplicabilidade de um eletrodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-dopado, que foi empregado como sensor na detecção do corante azul de metileno durante sua degradação. Neste processo, o decaimento da concentração do corante foi monitorada por voltametria cíclica (SOTO et al., 2020).

Alguns trabalhos reportados na literatura têm empregado óxidos como fontes de “catalisadores” da reação de Fenton (1). Esses trabalhos têm mostrado o grande potencial desses materiais para a manutenção da reação de Fenton e, conseqüentemente, para uma degradação eficiente de contaminantes orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007; ARAÚJO et al., 2016; BATISTI & MARTÍNEZ-HUITLE, 2018).

### 1.2.3 PROCESSOS ELETRO-FENTON HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

Os processos baseados na reação de Fenton podem ser homogêneos ou heterogêneos (como o empregado neste trabalho). Esta distinção se dá pelas características apresentadas pelo catalisador escolhido (SOON & HAMEED, 2011).

O processo chamado de Fenton homogêneo ocorre quando na reação, sais de ferro solúveis são usados nos sistemas de oxidação e estes íons ferrosos/férricos estão prontamente disponíveis no meio reacional, reagindo rapidamente nos processos de degradação. Porém apresentam algumas desvantagens, entre elas a faixa restritiva de pH, que ainda apresenta a demanda de custos adicionais com reagentes para acidificação e posterior neutralização e formação de lodo em pH acima de 4,0 (POURAN et al., 2014).

Além da desvantagem de aumentar o custo do processo, devido a necessidade de ajustar o pH antes do início do processo e posterior neutralização do efluente após a etapa final, esta limitação acaba por

comprometer a aplicação do Fenton homogêneo em países nos quais as legislações e normas de proteção ambiental são rígidas quanto às concentrações de ferro dissolvido permitidas em lançamentos de efluentes. No Brasil, esse limite é de 15 mg L<sup>-1</sup>, sendo regulamentado pela resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011).

O grande desafio ao empregar processos EF e FEF convencionais homogêneos, é que em ambos processos as condições ótimas de operação se encontram em valores de pH baixos (i.e., geralmente entre 2,8 – 4,0), que são desvantajosas do ponto de vista ambiental. Outro desafio dos processos EF e FEF homogêneos é a não-reciclabilidade do catalisador utilizado, o que vem tornando a técnica menos interessante, ocasionando uma intensa busca por materiais que superem estas dificuldades (GANIYU et al., 2018).

Dependendo do material catódico utilizado, os pares redox homogêneo Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> podem ser regenerados continuamente no cátodo, conforme Equação (3), tornando o processo autossuficiente, é a eletro-regeneração do ferro em solução (ALMEIDA et al., 2011):



Já nos processos Fenton heterogêneos os diferentes materiais podem até conter ferro em sua composição, porém este não se encontra dissolvido na solução, como no homogêneo. Essas metodologias baseadas nos processos heterogêneos vêm ganhando ampla difusão e aceitação com excelentes resultados na degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes e têm como uma das principais vantagens a possibilidade de aplicação em uma ampla faixa de pH. Ademais, a separação do material contendo ferro do efluente final pode ser facilmente realizada por filtração (POURAN et al., 2014; ZANONI & YAMANAKA, 2016; OTURAN & OTURAN 2018; GANIYU et al., 2018).

Para superar as limitações dos PEOA's homogêneo na degradação de poluentes orgânicos em águas e efluentes, estudos recentes demonstram que os catalisadores heterogêneos são mais eficientes, pois tem vários diferenciais frente aos processos homogêneos (NIDHEEH et al., 2017):

- Pode ser operado em uma faixa de pH estendida;

- Reduz a formação de Lodo de hidróxido de ferro e problemas associados;
- O material do catalisador normalmente é fácil e seguro para manusear e armazenar, podendo ser recuperado e reutilizado por vários ciclos.

Como o processo catalítico ocorre na superfície do catalisador, as estruturas desejadas dos catalisadores devem apresentar: Alta atividade e seletividade, uma grande área de superficial, homogeneidade, preferencialmente com uma estrutura porosa que tenha alta estabilidade além de apresentar baixo custo (POZA-NOGUEIRA et al., 2018).

Algumas das características requeridas para bons catalisadores heterogêneos são discutidas também por GANIYU e colaboradores (2018). Esses autores otimizaram quantidades de catalisador em processos e observaram que seu emprego em excesso leva à destruição de radicais  $\bullet\text{OH}$  gerados. Uma das poucas desvantagens apresentadas pelo processo Fenton heterogêneo é o fato de que a atividade catalítica diminui com a repetida utilização do material, tanto por conta da lixiviação de ferro ativo (presente na estrutura do catalisador heterogêneo), como pelo decaimento dos sítios ativos catalíticos, fato que deve ser bem avaliado para a escolha do material (LEVEC & PINTAR, 2007).

Nos sistemas heterogêneos as reações químicas se dão na interface, sendo que esta envolve uma série de reações complexas na superfície do catalisador. Portanto, a velocidade de degradação é fortemente dependente da área superficial e da atividade catalítica do material escolhido (LIN & GUROL, 1998). Embora os mecanismos envolvidos nos processos Fenton-heterogêneos não estejam completamente elucidados, já é comprovado que estes processos apresentam ótimas eficiências na degradação de poluentes orgânicos, quando comparados aos processos convencionais (OTURAN & OTURAN, 2018).

A utilização de complexos de ferro na degradação de contaminantes em reações de Fenton se mostra vantajosa, visto que este é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e apresenta boa estabilidade em uma faixa ampla de pH (NOGUEIRA et al., 2007). Com o desenvolvimento de processos de baixa geração de resíduos, como o lodo de óxidos de ferro, e a possibilidade

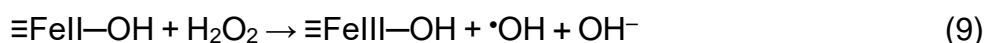
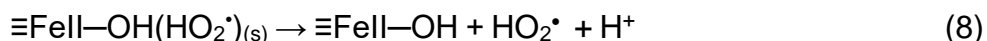
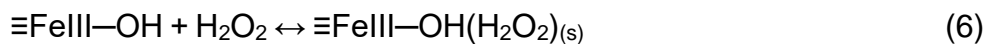
de reutilização destes materiais em mais de um ciclo, torna ainda mais interessante sua utilização.

Com o objetivo de desenvolver um catalisador nano-estruturado que aumentasse a recepção de luz no processo, Zhou e colaboradores (2017) propuseram um aumento na área superficial de um material cristalino de estrutura porosa, a fim de alcançar assim uma superior absorção de luz que melhora a atividade do sistema Foto-Fenton usado na pesquisa. Conseguiram também melhorar a taxa de lixiviação de ferro ( $< 0,40 \text{ mg L}^{-1}$ ) nos 5 ciclos consecutivos para os materiais testados. Ademais, alcançaram melhores resultados de degradação do AM empregando sistema heterogêneo.

Existe crescente busca por catalisadores sintéticos contendo ferro, dentre os quais materiais micro e mesoporosos, óxidos de ferro e/ou metais de transição, modificados ou materiais catódicos funcionalizados, para aplicação em processos de degradação em PEOA's heterogêneos. Estes processos são diretamente dependentes do pH de trabalho, natureza do contaminante e características do contaminante. A literatura demonstra que o tratamento de efluentes usando processos EF-heterogêneos ainda é restrita, fundamentando-se principalmente no emprego de catalisadores sólidos suspensos ou suportados/ancorados em matrizes sólidas (OTURAN & BRILLAS, 2007). Assim, as características do catalisador empregado no processo irão determinar se este será homogêneo ou heterogêneo, sendo estes materiais as substâncias responsáveis por aumentar a velocidade da reação.

Apesar da cinética dos processos EF-hetero ser complexa e envolver vários parâmetros, o mais crítico seguramente é a taxa de produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  que vem da produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e neste caso é controlada pelo catalisador escolhido. Na literatura ainda não há muito consenso sobre os mecanismos que envolvem todo o processo de oxidação, porém é aceito que a catálise EF-hetero pode se encaixar no círculo de Haber-Weiss, que é semelhante àqueles observados na reação clássica de Fenton homogêneo. De forma resumida o mecanismo baseado nestas reações de superfície está representado abaixo nas Equações de (4) a (11) (GANIYU et al., 2018):





Podemos verificar que o mecanismo catalisado por superf\u00edcie se inicia com a gera\u00e7\u00e3o de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dentro do c\u00e1todo ou nele, onde ocorre a redu\u00e7\u00e3o parcialmente simult\u00e2nea de  $\equiv\text{FeIII}-\text{OH}$  na superf\u00edcie do catalisador contendo ferro para  $\equiv\text{FeII}-\text{OH}$  obtendo um el\u00e9tron (Equa\u00e7\u00f5es 4 e 5) como \u00e9 aplicada corrente ao longo do sistema. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado pode interagir fortemente com o catalisador carregado negativamente na superf\u00edcie, formando um complexo de superf\u00edcie, precursor de  $\equiv\text{FeIII}-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$  no interior ou exterior da superf\u00edcie da matriz do c\u00e1todo. No decorrer da rea\u00e7\u00e3o o complexo formado na superf\u00edcie com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser transformado em  $\equiv\text{FeII}-\text{OH}(\text{HO}_2^\bullet)$  via transfer\u00eancia eletr\u00f4nica de estado fundamental, sendo revers\u00edvel do ligante para o \u00e1tomo central (Equa\u00e7\u00e3o 7), seguindo para rea\u00e7\u00e3o por desativa\u00e7\u00e3o para ent\u00e3o formar  $\equiv\text{FeII}-\text{OH}$  (Equa\u00e7\u00e3o 8). Como a taxa de rea\u00e7\u00e3o nas Equa\u00e7\u00f5es 7 e 8 pode ser significativamente acelerada, o pH pode aumentar para n\u00edveis alcalinos, devido ao r\u00e1pido consumo de  $\text{H}^+$ , interferindo no equil\u00edbrio para a forma\u00e7\u00e3o de mais  $\equiv\text{FeII}-\text{OH}$ . O  $\text{H}_2\text{O}_2$  \u00e9 ent\u00e3o cataliticamente decomposto nas esp\u00e9cies  $\text{FeII}$  e  $\bullet\text{OH}$ , e os radicais podem oxidar os contaminantes org\u00e2nicos at\u00e9 sua completa mineraliza\u00e7\u00e3o. Radicais  $\bullet\text{OH}$  presentes em excesso tamb\u00e9m pode reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (Equa\u00e7\u00e3o 11), que \u00e9 um oxidante mais fraco, quando comparado ao  $\bullet\text{OH}$ , podendo ocasionar redu\u00e7\u00e3o na efici\u00eancia do processo (GANIYU et al., 2018).

A alta velocidade de rea\u00e7\u00e3o de Fenton tamb\u00e9m leva a um r\u00e1pido consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o qual muitas vezes precisa ser repostado ao longo do processo, em experimentos convencionais; no caso dos processos EF o per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio \u00e9 gerado em solu\u00e7\u00e3o, n\u00e3o havendo necessidade de ser repostado. Por\u00e9m o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em rela\u00e7\u00e3o \u00e0 concentra\u00e7\u00e3o de  $\text{Fe}^{2+}$  pode desfavorecer a rea\u00e7\u00e3o, pois se comporta como um sequestrador de radicais hidroxila do meio,

formando radicais peroxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), que possui potencial de redução menor ( $E^\circ = 1,42 \text{ V vs. ENH}$ ), conforme Equação (12):



Existe uma ampla variedade de substratos/materiais que podem ser usados como catalisadores, porém é necessário avaliar quais são os parâmetros mais importantes que devem ser considerados para aplicação em sistemas EF-hetero. A substituição de espécies solúveis de ferro por espécies insolúveis como minerais de ferro (naturais ou sintéticas) podem fazer toda a diferença no processo de degradação e garantem maior eficiência, pois podem apresentar maior afinidade com as moléculas contaminantes. Entretanto, as características mais importantes são a atividade catalítica, estabilidade, aplicabilidade em ampla faixa de pH e a possibilidade de reutilização do catalisador (GANIYU et al., 2018).

Um dos parâmetros acompanhados nestes processos é a lixiviação de ferro para a solução proveniente do catalisador, fato esse que pode ocasionar o esgotamento dos sítios metálicos nos catalisadores sólidos, ocasionando diminuição da eficiência do processo e da capacidade de reutilização do material. Portanto, estudos prévios são necessários para avaliar o material empregado. Além disso, a toxicidade e compatibilidade ambiental do catalisador sólido são outros parâmetros importantes que devem ser considerados ao selecionar possíveis catalisadores, óxidos de ferro e compostos de ferro suportados são considerados mais ambientalmente amigáveis e sem toxicidade potencial (GANIYU et al., 2018).

Sabendo que o carbono não é tóxico e exibe um alto potencial para a evolução de  $\text{H}_2$  e baixa atividade catalítica para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , materiais carbonosos tridimensionais, como fibra de carbono ativado (ACF), feltro de grafite, carbono-PTFE e feltro de carbono, são os materiais mais utilizados para a preparação do cátodo funcionalizado por ferro (OTURAN & BRILLAS, 2007). Estes materiais combinam propriedades interessantes, como estabilidade mecânica, necessária para uma modificação. Desta forma existem vários métodos de modificação em diferentes condições experimentais, para a preparação de cátodo carbonatado funcionalizado com ferro para a aplicação na degradação de poluentes orgânicos via processos EF-hetero. Adicionalmente,

estes materiais atuam como cátodos ou eletrodos de trabalho na célula de eletrólise na qual o oxigênio dissolvido é reduzido para produzir  $H_2O_2$ , bem como a liberação de espécies de ferro, que reagem com  $H_2O_2$ , levando à formação de radicais  $\cdot OH$  (POURAN et al., 2014; ALMEIDA et al., 2015; YU et al., 2015; YANG et al., 2017).

Exemplo de processo Fenton-hetero é o que emprega fibras de carbono ativadas como uma opção aprimorada de material com atividade catalítica, onde estes materiais estão suportados pelos íons ferro chamados de ACF's (Fe@ACF's). Este processo apresentou boa afinidade catalítica em faixas maiores de pH com ótima eficiência na redução de contaminantes. Yao e colaboradores (2013) avaliaram a ação deste material sobre diferentes classes de corantes com concentração inicial de  $50 \mu mol L^{-1}$ , na presença de  $H_2O_2$  e contendo  $5,0 g L^{-1}$  do catalisador ACF, onde puderam verificar efetiva oxidação do radical  $\cdot OH$  no processo.

Também em GANIYU e colaboradores (2018) reportaram a eficiente degradação do corante AM empregando cátodo modificado de Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ACF em sistema biológico-EF. Neste trabalho, obtiveram excelente geração de  $H_2O_2$  e alta eficiência catalítica, alcançando 96% de descoloração e 88% de redução no teor de TOC após 30 min de tratamento, demonstrando que ser o material modificado uma interessante alternativa na busca por novos materiais.

A maioria dos catalisadores sintéticos suportados ou não, bem como o cátodo funcionalizado por ferro requerem processos complexos de preparação, o que têm limitado sua aplicação, seja em escala piloto ou de bancada. Neste contexto, futuras abordagens de sistemas EF-hetero e FEF-hetero devem ser adaptadas com o desenvolvimento de catalisadores sólidos que apresentem baixo custo e estabilidade em ampla faixa de pH. Estudos espectroscópicos dos mecanismos de ativação do  $H_2O_2$  na superfície do catalisador sólido são importantes para melhor compreensão do processo, afim de aumentar a estabilidade do catalisador sólido em diferentes valores de pH, assim como estudos que avaliem a lixiviação de íons da espécie catalítica, que sejam significativas em valores extremos de pH (YAO et al., 2013; WANG et al., 2015; GANIYU et al., 2018).

A escolha dos catalisadores em processos de degradação vai muito além do simples atendimento a uma ampla faixa de pH, pois no caso dos

complexos de ferro em processos foto-Fenton estendem a banda de absorção para a região do visível, contribuindo para melhora na eficiência do processo. As restrições de faixa de pH, que são características nos processos de Fenton convencionais, por apresentar maior eficiência em valores de pH baixos e apresentar o inconveniente de formação de precipitados de hidróxidos ferrosos em pH mais básico, com geração de lodo, costumam pesar de forma negativa sobre a escolha destes produtos. Porém, atualmente estes materiais podem apresentar características muito vantajosas, como diferentes óxidos ferrosos, entre eles a GT, que foi utilizada em nosso trabalho, que além da possibilidade de ser usada em uma faixa mais ampla de pH, ainda pode ser reutilizada por mais de um ciclo, sem geração de lodo no final do processo (MAMERI et al., 2016; GANIYU et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Em revisão publicada por Zhang & Zhou (2018) avaliaram um sistema de degradação de contaminantes orgânicos via processo Fenton modificado com agente quelante. Neste trabalho, buscaram obter um processo eficiente também em valores de pH elevados. Também foi avaliada a constante de equilíbrio de formação dos complexos, a qual influencia diretamente na sua estabilidade, além da interação entre estes agentes quelantes e os íons metálicos, pois quanto maior a estabilidade maior a tendência de complexação.

Em estudos realizados por Devi e colaboradores (2009) foi empregado como catalisador o ferro metálico (material barato e de fácil obtenção), que é um agente redutor forte e com potencial padrão de redução do par redox ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}$ ) = 0,440 V (vs. ENH). Neste trabalho, degradaram também o corante AM, via processo foto-Fenton mediado por ferro metálico ( $\text{Fe}^{\circ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), alcançando 100% de descoloração em apenas 16 min. Porém, em avaliações posteriores ao processo de degradação, observaram a formação de amins aromáticas, que podem ser tóxicas. Esta formação foi atribuída à adsorção do corante na superfície do metal, levando à sua redução e consequente oxidação do ferro metálico à íons ferrosos. Estes resultados demonstram que a avaliação da toxicidade após o tratamento é de fundamental importância para a implementação de qualquer processo de tratamento em efluentes contaminados.

Bañuelos e colaboradores (2014) estudaram a degradação do corante AM, empregando ferro metálico como catalisador. Para tal, empregaram carvão

ativado (GAF) como material de cátodo, que submetido a uma corrente catódica simultaneamente a um fluxo de ar, produzia  $H_2O_2$  em situ. O sistema eletroquímico operava em conjunto com um ânodo de diamante dopado com boro (DDB). Obtiveram redução de 90% do TOC e 100% de descoloração. Também estudaram a eficiência de degradação/descoloração via oxidação anódica no eletrodo de DDB (sem fluxo de ar), comprovando uma maior oxidação eletroquímica do corante no ânodo.

Objetivando melhorar a eficiência de processos já estabelecidos, Yu e colaboradores (2015) apresentaram uma nova modificação no feltro de grafite com PTFE, tendo como finalidade: aumentar a produção de  $H_2O_2$ , do processo EF empregado na degradação do azo corante AM. Os resultados alcançados em 15 min de tratamento, obtiveram 95,7% de eficiência na remoção do TOC em pH 3,0 e de 85,3 % em pH 7,0 após 60 min de tratamento.

Um processo EF-hetero com fluxo contínuo foi usado para a degradação do corante tartazina, com sistema que usa eletrodo de difusão de gás para gerar  $H_2O_2$ . Este sistema apresentou redução de 80% do TOC. Após 12 horas, foi observado pouca lixiviação de ferro presente no catalisador, totalizando apenas 0,4% do ferro total do catalisador, indicam boa estabilidade do catalisador granular de ferro-carbono (Fe-C) (ZHANG et al., 2018).

As águas residuais reais são complexas em composição e propriedades; como tal, os tratamentos eletroquímicos podem comportar-se diferentemente em termos de eficiência e mecanismos em comparação com águas residuais sintéticas. Tanto o efeito de eliminação da matéria orgânica natural encontrada nestes ambientes reais, bem como o efeito sinérgico dos diferentes poluentes sobre a eficiência do processo EF-hetero ainda requerem mais estudos, pois trata-se de ambientes complexos. Os mecanismos de ativação de  $H_2O_2$  para formação de  $\cdot OH$  estão sendo estudados por diferentes grupos de pesquisa no mundo todo, porém ainda não existe consenso sobre as reações que envolvem os mecanismos de degradação nestes processos. Portanto, ainda é necessário um maior esforço na busca de entendimento, frente aos mecanismos e reações envolvidos em processos catalíticos heterogêneos, com o objetivo de abordar as perspectivas técnicas e sua viabilidade econômica (GANIYU et al., 2018).

Estes PEOA's também podem ser introduzidos como "técnicas de polimento", que são usadas após uma sequência de tratamentos convencionais, chamados de tratamento terciário; onde são usados para promover a remoção de diversas classes contaminantes do efluente final. (AMETA, 2018). É notável que a avaliação destes processos de degradação passa pelo crivo da toxicidade e da biodegradabilidade dos efluentes gerados, já que estes processos quando aplicados a resíduos contendo corantes, principalmente os azóicos, podem gerar subprodutos altamente tóxicos, dentre os quais aminas aromáticas, que apresentam potencial tóxico (OTURAN & BRILLAS 2007; PORAN et al., 2014; GANIYU et al., 2018).

#### 1.2.4 REAÇÕES DE FENTON USANDO GOETITA (GT)

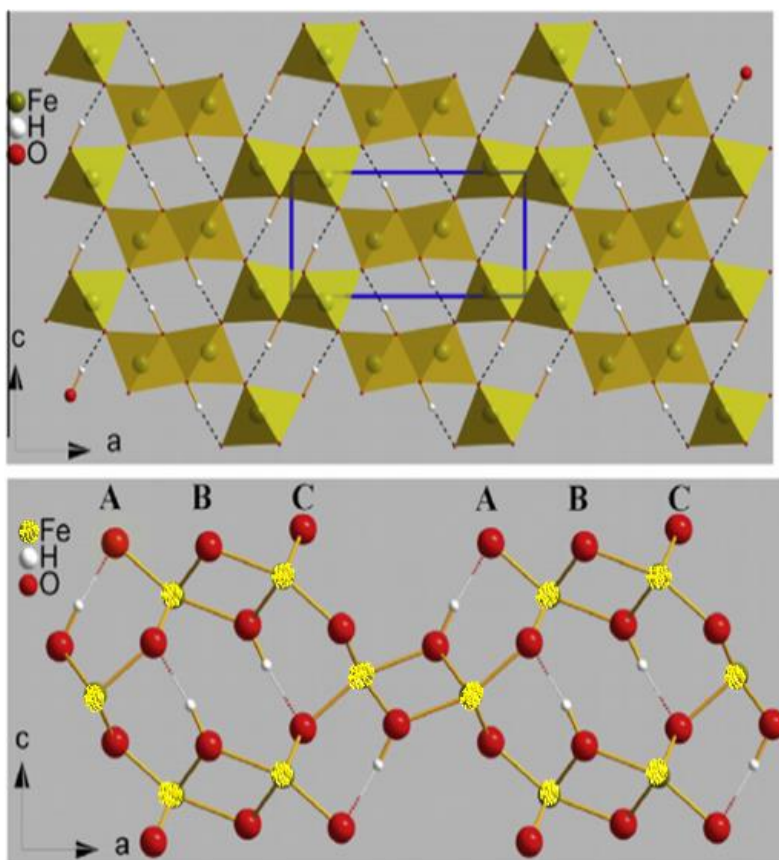
Óxidos de ferro formam classes de compostos que são abundantes na crosta terrestre, como a GT ( $\alpha$ -FeOOH), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) entre outros. Dentre os dezesseis óxidos e hidróxidos de ferro conhecidos, muitos deles são amplamente utilizados em processos catalíticos heterogêneos. As diferentes características físico-químicas destes materiais podem ser menos ou mais favoráveis às reações oxidativas. Atualmente existem vários trabalhos que comparam a ação desses materiais dentro dos processos de degradação, a fim de encontrar dentre as diferentes características peculiares a cada material, aqueles que melhor respondam a um determinado contaminante ou às variações de parâmetros experimentais dentro do processo (POURAN et al., 2014).

Estudos pioneiros investigaram a viabilidade da GT ( $\alpha$ -FeOOH) como fonte sólida de catalisador de ferro heterogêneo para a mineralização de soluções aquosas de corante em processo EF modificado. Entre os exemplos já citados acima, temos também óxidos de ferro suportados em sílica, zeólitas, carvão ativado, grafeno, materiais cerâmicos e argilas pilarizadas. Na maioria dos casos, os sistemas permitem expandir o intervalo de pH de trabalho e se aproximar de valores de pH próximos a 7,0; sem a geração de lodo de ferro. Portanto, os processos de Fenton heterogêneo surgem como provável solução

para superar as deficiências apresentadas pelos processos homogêneos (POURAN et al., 2014; MAMERI et al., 2016; GANIYU et al., 2018).

A GT ( $\alpha$ -FeOOH) é um oxihidróxido de ferro com fórmula química  $\alpha$ -Fe<sup>3+</sup>O(OH) é termodinamicamente estável devido, principalmente a sua estrutura ortorrômbica. Sua matriz hexagonal compacta é composta de ânions O<sub>2</sub><sup>-</sup> e OH<sup>-</sup> e de cátions Fe<sup>3+</sup> no centro do octaédrico, como ilustrado na Figura 3, onde a figura inferior refere-se ao recorte em azul da primeira figura, mas na segunda este recorte foi ampliado, para que se observe melhor os detalhes das ligações internas destes material (LIU et al., 2013). Possui alta atividade catalítica, área superficial com ocorrência natural em larga escala, mas sua síntese também é viável e simples, o que pode diminuir os custo envolvidos na sua aplicação (POURAN et al., 2014; NIDHEESH et al., 2017; WANG et al., 2015; POZA-NOGUEIRA et al., 2018).

**Figura 3** - Estrutura cristalina da GT



**Fonte:** Adaptado de LIU et al., 2013.

Este óxido é conhecido como um eficaz catalisador devido a sua alta atividade catalítica, ampla faixa de pH operacional, lixiviação controlável de ferro na solução, grande área de superfície bem como alta superfície para conter radical  $\cdot\text{OH}$ , pois neste catalisador heterogêneo a geração de radicais oxidantes se dá na superfície (WANG et al., 2015). Existem vários exemplos nos quais a GT tem sido usada como catalisador em processos Fenton-hetero, apresentado boa atividade catalítica durante vários ciclos, sem que apresente potencial de contaminação quando descartado. Porém existem poucos exemplos de degradação de poluentes persistentes usados nos processos EF com GT (NIDHEESH et al., 2017; WANG et al., 2015; POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

O mecanismo de reação da GT nos processos Fenton é caracterizado por reações de superfície, iniciado pela formação de um complexo superficial precursor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como na superfície do óxido  $:\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ . As espécies superficiais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são representados por  $\text{H}\equiv\text{O}_2$ , e a progressão da reação pode sofrer uma transferência de elétrons reversível, que é uma transferência de elétrons no estado fundamental de um ligante para um metal dentro de um complexo de superfície. O estado eletronicamente excitado pode ser desativado através da dissociação do radical peróxido. O ferro reduzido, pode reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou oxigênio, porém a última é muito mais lenta que a outra reação. Radicais  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\cdot\text{OH}$  produzidos durante a reação podem reagir com os sítios  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície. Os  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\cdot\text{OH}$  gerados no sistema também podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorvido, então esses radicais podem reagir uns com os outros, encerrando as reações (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

Uma alternativa estudada diz respeito ao uso de GT no processo eletro-Fenton, e sua inclusão no cátodo. Assim, os catalisadores nano- $\text{FeOOH}$  ativados por carbono ativado foram preparados pela oxidação do ar no método de suspensão de hidróxido ferroso (ZHANG et al., 2012).

Wang e colaboradores (2015) estudaram a degradação do corante AM partindo de uma concentração inicial de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  via Fenton-heterogêneo usando a GT como catalisador. Os autores obtiveram 100% de descoloração e 55% de remoção do COT em 60 min de tratamento. As condições empregadas foram:  $\text{pH} = 3,0$ ,  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  de GT e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,88 \text{ mmol L}^{-1}$ . Também foi testada a reutilização do catalisador por 3 ciclos, alcançando eficiências na descoloração

do corante na ordem de 99,3, 99,4 e 97,3%, confirmando sua boa estabilidade em sucessivos ciclos.

A estabilidade do catalisador em sistemas Fenton heterogêneo usando óxidos de ferro é um fator muito relevante, tanto do ponto de vista catalítico da degradação quanto do econômico. Muitas vezes esses processos são avaliados segundo a lixiviação de ferro e, os materiais empregados são considerados estáveis para lixiviações inferiores a 5%, em relação ao teor original de ferro. Quando não detectável pelos dispositivos de medição de ferro, sendo que os promotores de lixiviação de ferro no meio são motivo de preocupação dentro dos trabalhos pesquisados (POURAN et al., 2014).

A estabilidade da GT como bom catalisador já foi avaliada em diferentes trabalhos, e foi constatado que apresenta desprezível lixiviação de ferro para a solução e conseqüentemente para o efluente final. No trabalho de Mameri e colaboradores (2016), a fotodegradação do fármaco paracetamol usando GT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não apresentou liberação de Fe<sup>2+</sup>. Também estudaram o efeito da concentração de GT, sendo que neste caso a concentração de catalisador que se mostrou eficiente foi de 1,0 g L<sup>-1</sup> na efetiva degradação do fármaco.

Zhang e colaboradores (2008) não conseguiram estabelecer correlação entre a densidade superficial de hidroxila e a atividade promotora de radicais <sup>•</sup>OH dos oxihidróxidos. Entretanto, verificaram que a atividade catalítica é inversamente relacionada às frequências de alongamento dos grupos hidroxila de superfície. Ademais, os resultados indicaram que todos os grupos hidroxilas de superfície dos oxi-hidróxidos possuíam a mesma atividade catalítica:  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH e  $\gamma$ -AlOOH. Outro fator que pode influenciar a eficiência de processos EF-hetero diz respeito à relação entre o pH do meio e o PCZ (i.e., ponto de carga zero) do catalisador mineral.

Demonstrando ser este material ainda interessante nos dias atuais, Dutz e colaboradores (2018) avaliaram a mobilidade e as funções dos oxihidróxidos de ferro a partir do impacto do tipo de contaminante na formação da agregação da GT (pura e com associações), sendo que estas foram acompanhadas por espelhamento de luz a laser e experimentos de sedimentação em ambientes terrestres e aquáticos. A carga superficial da  $\alpha$ -FeOOH, pura e com associações foi quantificada por titulação com polieletrólitos de compensação de carga em células de politetrafluoretileno de detector de

partículas, onde o tamanho do agregado de  $\alpha$ -FeOOH pura e em suspensão depende mais fortemente do pH e menos da concentração de GT em suspensão.

Ainda com todas as vantagens já estudadas que demonstram que a junção dos processos Fenton com catalisadores heterogêneos apresentam inúmeros benefícios, a revisão da literatura demonstra que existe um universo de possibilidades a ser buscado. Atualmente já se sabe que a introdução de cátions ativos nas estruturas destes catalisadores não só altera sua estrutura e suas características em relação ao aumento de sítios ativos, mas tem impacto direto na eficiência de processos catalíticos. Estas modificações são bem acessíveis, pois muitos destes catalisadores podem ser sintetizados, abrindo assim um leque de possibilidades para ser explorado. Guimarães e colaboradores (2009) relataram a decomposição de  $H_2O_2$  significativamente maior sobre a superfície do catalisador de GT dopado, contendo cátions ativos de cobre e ferro, em comparação com a GT pura. Isso demonstra que óxidos de ferro dopados com metais de transição podem fornecer uma nova e promissora classe de catalisadores heterogêneos com potencial aplicabilidade ambiental (ZHANG et al., 2008; YEH et al., 2013; POURAN et al., 2014; WANG et al., 2015; MANERI et al., 2016; NIDHEESH et al., 2017; POZA-NOGUEIRAS et al., 2018; GANIYU et al., 2018; DUTZ et al., 2018).

### 1.3 VOLTAMETRIA

A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroanalíticas onde as informações geradas, a respeito de determinado analito, bem como as propriedades referentes a estes; são obtidas a partir do registro de curvas, denominadas voltamogramas. O formato das curvas depende do tipo de mecanismo de oxirredução do composto sobre no eletrodo, e correlacionam medidas de corrente em função de um potencial aplicado sob condições que promovam a polarização de um eletrodo de trabalho, monitorado por um eletrodo de referência, normalmente estável e de potencial conhecido (por exemplo: Ag/AgCl) e um auxiliar, normalmente montados em compartimento único. Trabalha com dois tipos de corrente: a faradaica (baseada em processos de oxidação/redução) e a capacitiva (HARRIS, 2008; HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

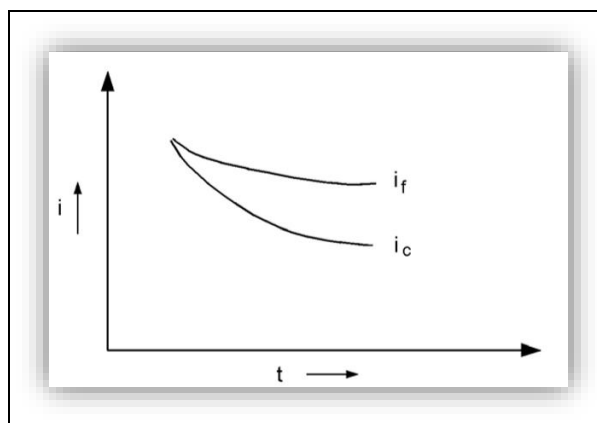
Estas técnicas apresentam a vantagem de dispensar etapas prévias no preparo, por exemplo, em amostras que apresentem material particulado (SALAMANCA-NETO, 2017). São largamente utilizadas na química inorgânica, biológica e físico-química em processos de oxidação e de redução em diferentes meios, bem como processos de adsorção sobre superfícies e ainda em mecanismos de transferência de elétrons. Dentre os exemplos destas técnicas estão as voltametrias: hidrodinâmica, cíclica (muito usada para processos reversíveis), de redissolução anódica (onde o analito é depositado sobre o eletrodo de trabalho), de pulso diferencial e de onda quadrada (HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

### 1.3.1 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

As técnicas voltamétricas de pulso surgiram para minimizar as limitações da voltametria de varredura linear das técnicas tradicionais, e geralmente apresentam excelentes limites de detecção e de quantificação de analitos, quando comparadas a técnicas cromatográficas, por exemplo (HARRIS, 2008). As principais representantes desta técnica são a voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), nas quais basicamente o que se deseja são medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial, que sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos com maior intensidade de sinal, sendo que estas técnicas são largamente utilizadas em metodologias analíticas para a determinações em escala de traços (HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

Os métodos de pulso possibilitam a realização de medidas em condições mais favoráveis, através da aplicação de degraus de potencial, podendo empregar diversos tipos de eletrodos onde apenas uma pequena parcela do analito é oxidado ou reduzido, atualmente encontrados em versões como microeletrodos e nanoeletrodos. A maior sensibilidade da VPD está relacionada ao aumento da corrente faradaica e a diminuição da corrente capacitiva, no caso da voltametria de pulso, a corrente é medida antes que ocorra o seu completo decaimento (HARRIS, 2008).

**Figura 4** - Variação da corrente em função do tempo em voltametria

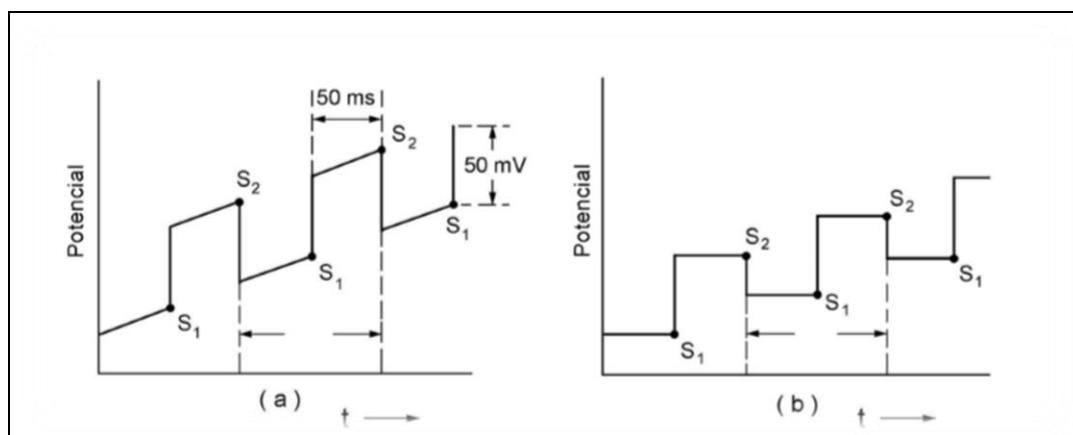


**Fonte.** Adaptado de HARRIS, 2008

A Figura 4 mostra o comportamento das correntes faradaicas e capacitivas, após degrau de potencial, em função do tempo; característicos destes processos, como pode ser observado na Figura 5.

Na VPD, todos os pulsos têm a mesma magnitude e a corrente é medida antes da aplicação do pulso e no final do período de cada pulso. Assim, a medida da primeira corrente é subtraída da segunda, encontramos aqui a variação de corrente ( $\Delta i$ ), como pode ser observado na Figura 5 (HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

**Figura 5** - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a) Pulso sobre varredura linear em instrumentos analógicos; (b) Pulso sobre uma varredura de potencial em forma de escala, em instrumentos digitais.

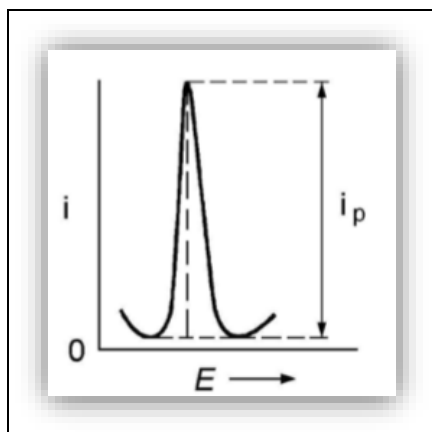


**Fonte.** Adaptado de HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009

Na VPD a programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente em instrumentos analógicos, representada na Figura 5 (a), neste caso, um típico pulso de 50 mV, é aplicado durante os últimos 50 ms do período de tempo de cada degrau do sinal de excitação. Este pulso aplicado pode variar dentro de uma faixa pequena de amplitude (10 a 100 mV). A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 16,7 ms cada um; o primeiro intervalo imediatamente antes da aplicação do pulso ( $S_1$ ) e o segundo próximo do final do tempo do pulso ( $S_2$ ). O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos, ( $\Delta i$ ). Dessa maneira, a corrente capacitiva é compensada, pois os seus valores nos dois pontos onde a corrente é amostrada são muito próximos (HARRIS, 2008; HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

Na Figura 5 (b) é demonstrada a programação de potencial referente a uma instrumentação digital. Nesta figura, os pulsos de potencial são superpostos em uma rampa de potencial em forma de degraus diferentemente de uma rampa de potencial linearmente crescente, como no caso de instrumentação analógica, mas a amostragem de corrente segue o mesmo esquema da instrumentação analógica. Porém, a diferença de correntes amostradas em ( $S_1$ ) e em ( $S_2$ ) será maior ao redor do potencial de meia onda, onde uma pequena variação de potencial produzirá uma grande variação de corrente. Após este ponto a diferença dos valores de corrente diminuirá, voltando ao valor da corrente de fundo e o voltamograma terá uma forma de pico conforme pode ser visto na Figura 6 (HARRIS, 2008; HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

**Figura 6** - Forma de voltamograma para VPD em aparelhos digitais.



**Fonte.** Adaptado de HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009

Os parâmetros instrumentais de técnicas voltamétricas, que condicionam o meio reacional devem ser cuidadosamente avaliados e escolhidos antes da realização das análises, como o valor da amplitude do pulso, tempo de modulação e velocidade de varredura. A concentração e o tipo de eletrólito selecionado também deve ser considerada, bem como os valores de pH do meio, pois o íon hidrogênio participa de alguns processos de redução/oxidação nas técnicas voltamétricas, que colaboram com a melhora na sensibilidade e reprodutibilidade dos métodos (HOLLER & SKOOG & CROUCH, 2009).

As técnicas voltamétricas tem demonstrando bons resultados como ferramenta eletroanalítica, oferecendo metodologias simples, econômicas, rápidas e confiáveis, tanto em processos de caracterização quanto em determinações, que podem ser individuais ou simultâneas (COLDIBELI et al., 2020).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAIS**

Avaliar o processo eletro-Fenton heterogêneo (EF-hetero) na degradação/descoloração da solução de corante AM, empregando óxido mineral sintético de GT como catalisador da reação de Fenton.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Quantificar eletrogeração de  $H_2O_2$  durante processo EF-hetero por metodologia validada;
- Identificar/quantificar íons ferro “lixiviados” para solução (ferro total,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) para confirmar a predominância do processo heterogêneo, investigar assim a estabilidade do óxido mineral no meio reacional;
- Avaliar o comportamento do processo EF-hetero na presença de um sequestrador de radical hidroxila comparativamente com um catalisador homogêneo;

- Empregar planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta para otimização do processo de descoloração para a solução do corante via processo EF-hetero, tendo como variáveis o pH e a corrente aplicada;
- Propor cinética de degradação/descoloração para a solução do corante;
- Validação estatística de modelo proposto;

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Os reagentes AM, hidroquinona, metavanadato de amônio, peróxido de hidrogênio (30%), sulfato de sódio anidro ácido acético, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e álcool isopropílico foram obtidos da Sigma-Aldrich. Acetato de amônio, orto-fenantrolina, sulfato de ferro heptahidratado, sulfato de amônio, cloridrato de Hidroxilamina adquiridos da marca Vetec.

O pH das soluções contendo o corante AM e o eletrólito de suporte foram ajustados empregando soluções de NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Soluções de HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> foram empregadas para ajustar o pH das soluções utilizadas nas análises de ferro dissolvido e água de osmose, classe II.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

Foram usados os seguintes equipamentos para o controle analítico: Espectrofotômetro VIS modelo 3900 da Hach, pHmetro PG2000 Gehaka, Agitador 113 - II Nova Ética, potenciostato DC Power Supply MPS-3005 Mimipo, bomba de ar Laboport modelo N86 KT.18 da Knf, Purificador de água – osmose reversa OS20LXE Gehaka, ICP-OES (Análise de metais por espectrometria de emissão óptica c/ plasma indutivamente acoplado), Balanças modelos AE 160 e PC 2000 da Mettler, pipetadores e dispensadores automáticos da Brand.

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 101 (Metrohm Autolab B. V., Netherlands)

controlado pelo software NOVA 2.1. Uma célula de vidro convencional de três eletrodos foi empregada, usando uma placa de platina como eletrodo auxiliar, Ag/AgCl (3,0 mol L<sup>-1</sup> KCl) como eletrodo de referência e eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB, área geométrica de 0,25 cm<sup>2</sup>) como eletrodo de trabalho.

Antes de ser colocado em uso o eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB), passou pelo processo em que foi ativado numa solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>; pH 3,0) usando voltametria cíclica aplicando 20 ciclos na velocidade de varredura de 500 mV/s entre os potenciais -0,3 e 1,0V.) Após ativação o EDDB, por tratamento eletroquímico, o mesmo foi empregado na construção da curva analítica por voltametria de pulso diferencial (VPD) e então utilizado nas determinações da solução de corante AM degradado via processo EF-hetero. Os parâmetros operacionais da VPD foram então otimizados. A amplitude de pulso foi avaliada no intervalo de 10–100 mV com valor ótimo de 40 mV. O tempo de modulação foi avaliado na faixa de 1–10 ms, com valor ótimo de ms. Finalmente, a velocidade de varredura foi avaliada no intervalo de 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>, com valor ótimo de 50 mV s<sup>-1</sup>. Os valores de LD (limite de detecção) e de LQ (limite de quantificação) foram calculados empregando as fórmulas:  $3s/m$  e  $10s/m$ , onde  $s$  é o desvio-padrão do intercepto da curva analítica e  $m$  é o coeficiente angular (slope) da curva analítica.

### 3.3 CONTROLE ANALÍTICO

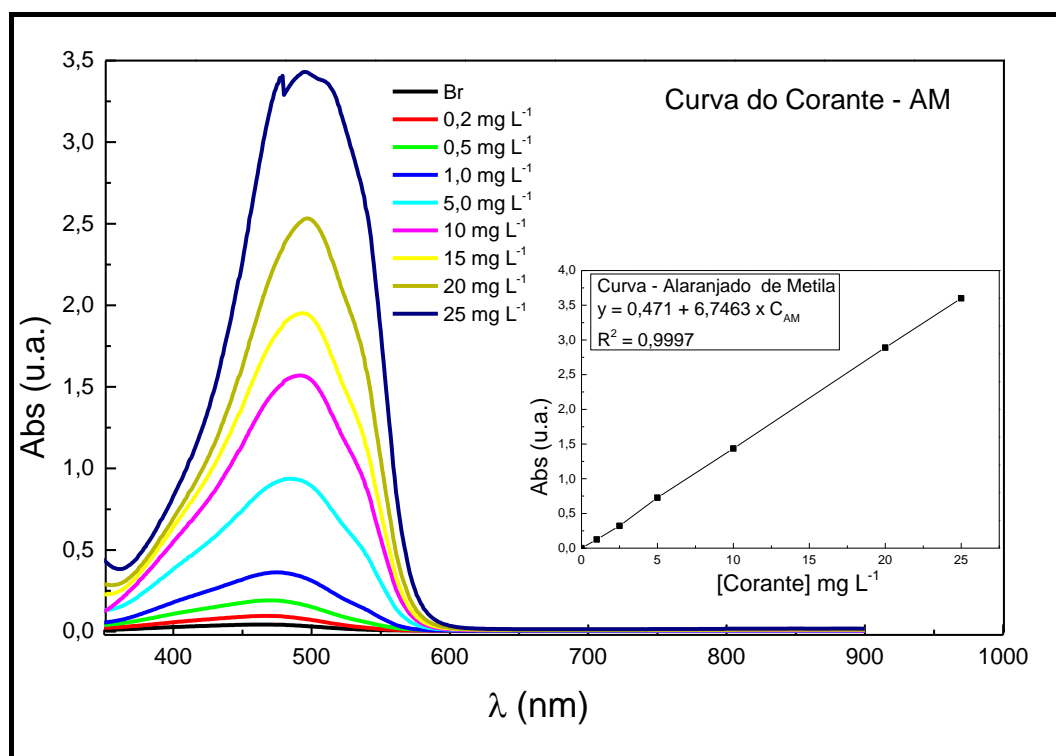
#### 3.3.1 CORANTE TÊXTIL ALARANJADO DE METILA

Os ensaios de degradação do corante AM foram acompanhados via espectrofotometria na região do visível pelo decaimento da absorbância do corante que é diretamente proporcional à concentração, segundo a Lei de Lambert-Beer. Primeiramente, foi construída uma curva analítica, após efetuada a varredura e confirmadas as medidas no comprimento de onda com maior absorção (i.e., no comprimento de onda de 464 nm), conforme pode ser verificado nas varreduras da Figura 7, onde também é possível observar a inserção da curva respectiva, usada nas quantificações de descoloração de solução de corante. A faixa de concentração escolhida (20 mg L<sup>-1</sup>) deriva de

referências pesquisadas (Yang et al., 2014; Zhou et al., 2017; Wang et al., 2019). A curva analítica foi construída no intervalo de concentrações do corante AM de 0,05 a 20,0 mg L<sup>-1</sup> os dados espectrofotométricos são descritos pela seguinte Equação (13):

$$Abs = 0,471 + 6,7463 \times C_{AM} \quad (13)$$

**Figura 7** - Curva Analítica para o corante AM no eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> empregado nas degradações do corante. Inserto: curva analítica

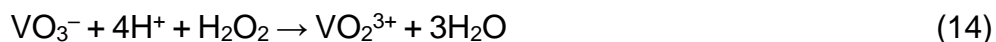


Fonte. O próprio autor, 2019.

### 3.3.2 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

As determinações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual também foram realizadas espectrofotometricamente, por meio de metodologia validada, descrita por Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA et al., 2005), que primeiramente foi reportada pelo mesmo grupo (OLIVEIRA et al., 2001) usando injeção em fluxo em um sistema espectrofotométrico. Esta técnica usa a reação entre o peróxido de hidrogênio e o metavanadato de amônio em meio ácido, que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve em região do espectro próxima a 450 nm,

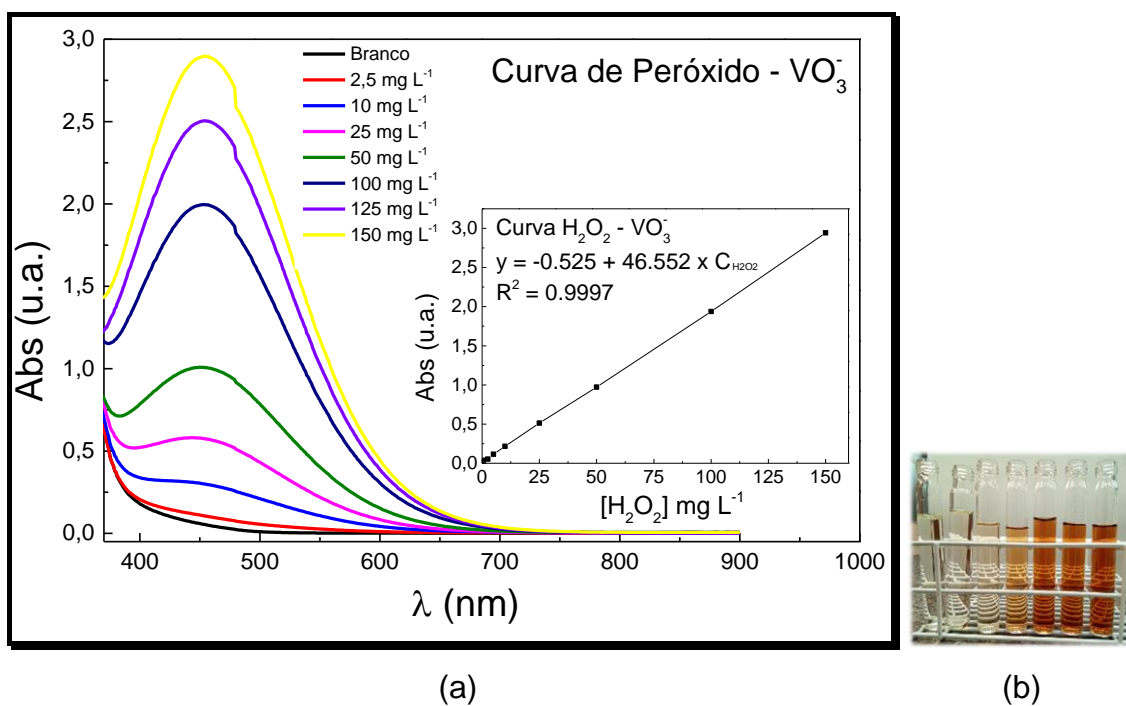
logo, em região próxima à do corante alvo, como pode ser acompanhado nas Figuras 8 (a) e (b). A Equação (14) se passa em meio fortemente ácido (Nogueira, et al., 2005):



Efetuada as varreduras, como pode ser verificado na Figura 8 (a) e confirmada a forte absorção em  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , a curva analítica a partir da reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íon  $\text{VO}_3^-$  foi obtida em meio ácido, na faixa compreendida entre 0 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim, a curva analítica obtida se ajustou a seguinte Equação (15):

$$\text{Abs} = -0,525 + 46,552 \times \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (15)$$

**Figura 8** - (a) Curva Analítica para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) Acompanhamento das intensidades de coloração dos padrões na presença de metavanadato



Fonte. O próprio autor, 2019.

### 3.3.3 DETERMINAÇÃO DE TEOR DE FERRO SOLÚVEL

O teor de ferro solúvel foi acompanhado espectrofotometricamente, com a finalidade de acompanhar a lixiviação de ferro na solução proveniente da GT e então inferir sobre a característica heterogênea do processo e sua estabilidade para processos catalíticos. Foi utilizado procedimento padrão (APHA:3500D, 2018) fundamentado na reação entre as formas de ferro existentes em solução com as moléculas de *o*-fenantrolina para formar um complexo vermelho-laranja.

Sendo assim, sob condições de redução o ferro existe em estado ferroso e em exposição ao ar ou adição de oxidante, encontramos o metal no estado oxidado, férrico; e pode se hidrolisar para formar óxido férrico hidratado insolúvel. Esta metodologia usa as diversas formas do metal, que variam de acordo com o pH do meio para quantificar ferro total, ferroso e férrico; sendo que este último se dá pela diferença entre o ferro total e o ferroso. Foram quantificadas as formas de ferro dissolvidas; este procedimento foi realizado após filtração com membrana filtrante de celulose 0,45 µm Millipore®.

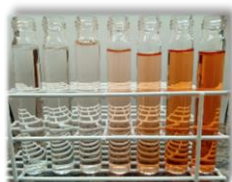
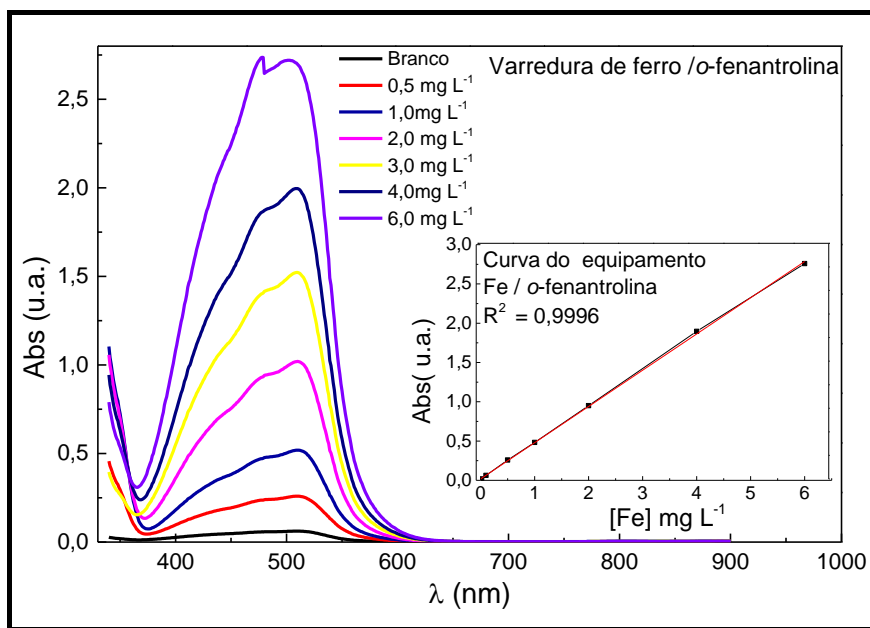
Para execução das análises baseadas neste método, o ferro deve ser reduzido e solubilizado ao estado ferroso em meio ácido e hidroxilamina, reagindo em seguida com 1,10-fenantrolina, entre pH 3,2 a 3,3, para as formas ferrosas e uma faixa maior de pH para as demais formas dissolvidas. As reações com a *o*-fenantrolina formam com uma molécula de cor vermelho-alaranjado, cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de ferro, que absorve fortemente no comprimento de onda de 510 nm, como pode ser observado nas varreduras da Figura 9 (a); onde foi efetuada a verificação de curva instrumental, realizadas em etapas prévias às degradações.

As concentrações foram selecionadas no intervalo de 0,02 a 3,0 mg L<sup>-1</sup>; como pode ser verificado na inserção da Figura 9 (a). Estes padrões permanecem estáveis por um período de até 6 meses, desde que adequadamente armazenado. Esta solução obedece à Lei de Lambert-Beer e a intensidade de absorção em 510 nm independe do pH da amostra (no intervalo de compreendendo entre 3,0 e 9,0), sendo que para valores de pH entre 2,9 e 3,5 predomina-se a forma ferrosa (i.e., Fe<sup>2+</sup>) dos íons ferro e, quando adicionado oxidante (hidroxilamina ou hidroquinona) ou exposto ao ar, este é oxidado para

o estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o qual pode hidrolisar-se para formar o óxido de ferro hidratado, um composto avermelhado insolúvel (HOLLER & SKOOG & CROUCH; 2009)

Foram preparados padrões para o ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e ferro total dissolvido, com a finalidade de conferência de curva pré-existente, pois foram usadas curvas do fabricante do equipamento, conforme pode ser observado na inserção menor da Figura 9 (a). Esta verificação também serve como ferramenta de confirmação perante as adequações quanto aos volumes reduzidos de solução reagida, utilizadas neste trabalho. De acordo com o Standard Methods 3500-Fe (2017) a diferença entre as formas do elemento Ferro é a presença do oxidante e o pH mais restritivo para a curva de  $\text{Fe}^{2+}$ . Neste caso a hidroxilamina foi usada na curva de ferro total dissolvido e a determinação do  $\text{Fe}^{3+}$  é dada pela diferença entre ferro total dissolvido e o ferroso (APHA, 2017). Como já comentado anteriormente, o produto desta reação tem cor vermelho-alaranjado, que coincide com a cor de nosso corante alvo, como pode ser observado na Figura 9 (b). Portanto, as determinações das diferentes formas de ferro foram realizadas na ausência do corante AM.

**Figura 9** - (a) Curva Analítica para o ferro total dissolvido, (b) Acompanhamento das intensidades de coloração dos padrões na presença de 1,10-fenantrolina.



(a)

(b)

Fonte. O próprio autor, 2019.

### 3.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

#### 3.4.1 DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

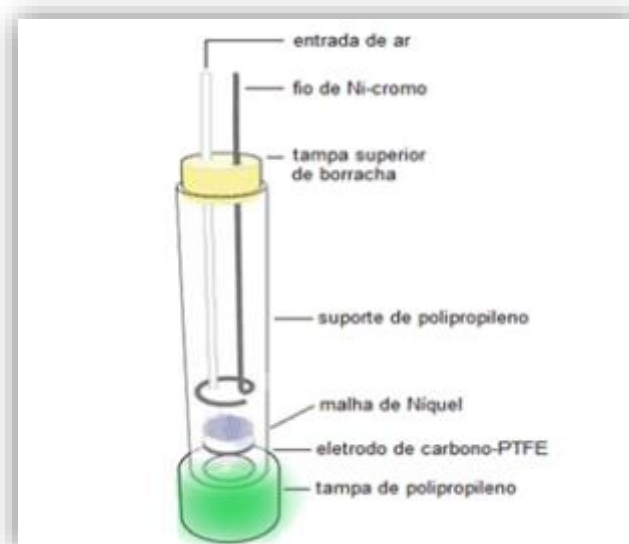
Os experimentos de degradação foram realizados em Becker de 250 mL que funcionou como célula eletroquímica, constituído pelos seguintes eletrodos: cátodo de difusão de ar (área superficial ativa de  $3,0 \text{ cm}^2$ ) e ânodo de rutênio (placa de  $3,0 \times 2,0 \text{ cm}$ ).

A Figura 10 apresenta o esquema do cátodo de difusão de gás (ar) empregado neste trabalho para os ensaios de degradação do corante AM via processo EF-hetero. Este cátodo é constituído de uma tela de carbono-PTFE (politetrafluoreto) comercial, colocada em contato com uma malha de níquel, sendo esta estrutura conectada a um fio metálico ligado diretamente à fonte de corrente (modo galvanostático). O eletrodo convencionalmente é usado para a eletro geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ* e regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (ambas espécies importantes para a manutenção da reação de Fenton). Este eletrodo possui uma

estrutura cilíndrica de polipropileno com dois orifícios na parte superior, em um destes há um capilar de vidro para a entrada de ar, sendo que o fluxo de entrada de ar é contínuo, e este é mantido com o auxílio de uma bomba de ar. O segundo orifício serve apenas para a saída de ar e controle da pressão interna do eletrodo, uma vez que a pressão deve ser mantida constante para evitar que a solução do reator inunde o eletrodo (ALMEIDA et al., 2011). Este eletrodo ainda não havia sido usado para acompanhar degradações baseadas em processos heterogêneos, apenas para processos de degradação convencional, com excelentes resultados.

As degradações foram conduzidas partindo de soluções de AM  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  previamente preparada, estas possuem pH inicial (sem ajuste) igual a 5,9. Antes de usar os eletrodos na configuração Figura 8 (a), o cátodo foi ativado em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e em  $\text{pH} = 3,0$  (ajustado com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e aplicando uma corrente de 100 mA durante duas horas. Sempre após o processo de ativação de membranas de carbono-PTFE novas, sendo observado que a membrana se torna hidrofílica.

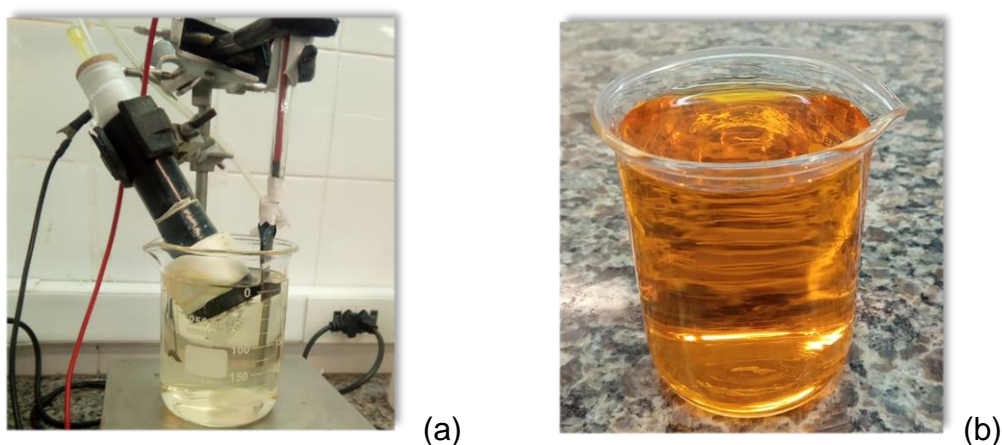
**Figura 10** - Esquema do cátodo de difusão de ar empregado nos experimentos de degradação do corante AM via processo EF-hetero neste trabalho.



**Fonte.** (Adaptado de ALMEIDA, 2011)

Após a ativação, o cátodo está pronto para ser utilizado nos ensaios de degradação do corante. A Figura 11 ilustra o sistema completo montado, empregado nos ensaios de degradação de soluções do corante AM via processo EF-hetero utilizado neste trabalho e os 250 mL de solução de corante antes de passar pelo tratamento em processo EF-hetero.

**Figura 11** - (a) Sistema EF-hetero empregado nos ensaios de degradação do corante AM com ativação da membrana de carbono-PTFE (b) Aparência da solução do corante AM  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  em eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 5,9 antes das degradações



**Fonte.** O próprio autor, 2019.

Finalmente, soluções de AM em eletrólito suporte foram degradadas via processo EF-hetero, investigando-se o efeito das seguintes variáveis: corrente (100, 200 e 300 mA) e pH (3,0, 4,5 e 5,9). Sendo estas efetuadas em intervalos de tempo pré-selecionados: 30, 60, 120, 180 e 240 min, onde as alíquotas foram coletadas e filtradas, empregando membranas de acetato de celulose ( $0,45 \mu\text{m}$ ) e analisadas espectrofotometricamente, sendo estes procedimentos realizados em triplicata. Para todos os ensaios de degradação via processo EF-hetero.

Nas mesmas condições, foram realizadas as quantificações importantes no processo: de peróxido de hidrogênio que vai sendo produzido e consumido na degradação, para a formação dos agentes oxidantes que atuam nos processos de degradação, bem como as espécies de ferro dissolvido. Nestes casos as leituras foram efetuadas em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min. Este monitoramento visou auxiliar na compreensão dos

efeitos do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do catalisador heterogêneo na eficiência de degradação da solução de corante AM via processo EF-hetero.

### 3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica que tem sido amplamente empregada para otimização de diversos processos, dentre os quais processos fundamentados em reações de Fenton (ALMEIDA et al., 2011). O uso dessa ferramenta possibilita melhor entendimento das informações que são geradas, bem como das possíveis interações existentes entre variáveis que possam vir a influenciar nas respostas do processo, desde que bem aplicadas (BESSEGATO et al., 2019). Possibilita a observação das interações entre variáveis experimentais do processo. Também auxilia na previsão de resposta dentro dos intervalos investigados das variáveis selecionadas (ALMEIDA et al., 2011).

Neste trabalho, para a otimização do processo de degradação do corante AM via processo EF-hetero, foi utilizado o planejamento fatorial completo com ponto central (CPC) (BRUNS et al., 2002). As variáveis independentes escolhidas foram pH e corrente elétrica aplicada. Cada variável foi investigada em 3 níveis, sendo que todos os experimentos foram realizados em triplicata, totalizando 15 experimentos. Cada um dos eixos (i.e., x e y) no plano bidimensional representou cada uma das variáveis: pH e corrente, enquanto o eixo z correspondeu a resposta de interesse (eficiência de descoloração e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os ensaios em triplicata do ponto central foram empregados na validação estatística do modelo desenvolvido (MYERS & MONTGOMERY, 2008) e a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi empregada para encontrar as condições ótimas de operação do sistema EF-hetero. Os intervalos das variáveis pH e corrente elétrica foram: de 3,0-5,9 e de 100-300 mA, respectivamente. Estas variáveis foram codificadas empregando a seguinte Equação (16) (BRUNS & SCARMINIO & NETO, 2006):

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (16)$$

onde  $x_i$ ,  $X_i$ ,  $X_{i0}$  e  $\Delta X_i$  representam o valor codificado da variável independente, seu valor real, seu valor no ponto central e a metade da diferença entre os valores superior e inferior, respectivamente. Assim, as respostas para eficiência de descoloração  $\eta$  e a concentração de peróxido foram correlacionadas empregando equações polinomiais de segunda ordem (MYERS & MONTGOMERY, 2002) (17):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (17)$$

onde  $Y$  é a resposta,  $\beta_0$  um coeficiente constante,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  os coeficientes para os efeitos linear, quadrático e de interação entre as variáveis, respectivamente. Já  $k$  representa o número de variáveis independentes (2 neste trabalho) e  $\varepsilon$  o erro aleatório.

Podemos representar esse modelo matemático matricialmente pela Equação (18):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \varepsilon \quad (18)$$

onde  $Y$  representa o vetor resposta,  $\mathbf{X}$  a matriz das variáveis,  $\mathbf{b}$  a matriz dos coeficientes e  $\varepsilon$  a matriz dos erros. Os valores dos coeficientes do modelo podem então ser determinados utilizando uma única equação matricial e empregando o método dos mínimos quadrados, com auxílio da Equação (19):

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (19)$$

sendo  $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$  a matriz inversa do produto da matriz  $\mathbf{X}$  pela sua transposta. Após a construção do modelo, são então criadas superfícies de resposta (MSR) para encontrar a região ótima de operação do sistema EF-hetero. Finalmente, os modelos desenvolvidos podem ser validados empregando a análise de variância (analysis of variance – ANOVA) (ALMEIDA et al., 2011). A Tabela 1 apresenta os valores reais e codificados para o planejamento fatorial completo empregado neste trabalho. As triplicatas foram omitidas, portanto os valores representam valores médios.

**Tabela 1-** Valores reais e codificados para o planejamento completo empregado na análise de superfície de resposta para a degradação do corante AM via processo EF-hetero.

Ensaio	Valores reais		Valores codificados	
	pH	I / mA		
1	5,9	100	+1	-1
2	5,9	300	+1	+1
3	3,0	100	-1	-1
4	3,0	300	-1	+1
5	4,5	200	0	0
6	4,5	200	0	0
7	4,5	200	0	0

As concentrações iniciais do catalisador GT e do corante AM não foram variadas e o sistema sempre operou em modo galvanostático (i.e., corrente constante) e sob fluxo contínuo de ar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AM VIA PROCESSO ELETRO-FENTON HETEROGÊNEO – TESTES PRELIMINARES

Os PEOA's representam atualmente uma alternativa eficaz para o tratamento de águas residuais contendo poluentes orgânicos recalcitrantes, dentre os quais corantes têxteis. Como já mencionado, os ensaios de degradação do efluente simulado com concentração inicial de AM 20 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> foram conduzidos via processo EF-hetero empregando o catalisador GT. A degradação foi acompanhada comparativamente via espectrofotometria UV-Vis e via voltametria de pulso diferencial (VPD).

O decaimento da concentração da solução de corante AM via processo EF-hetero e a eficiência de descoloração da solução de corante ( $\eta$ ), foi mensurada de acordo com a Equação (20) (ALMEIDA et al., 2011):

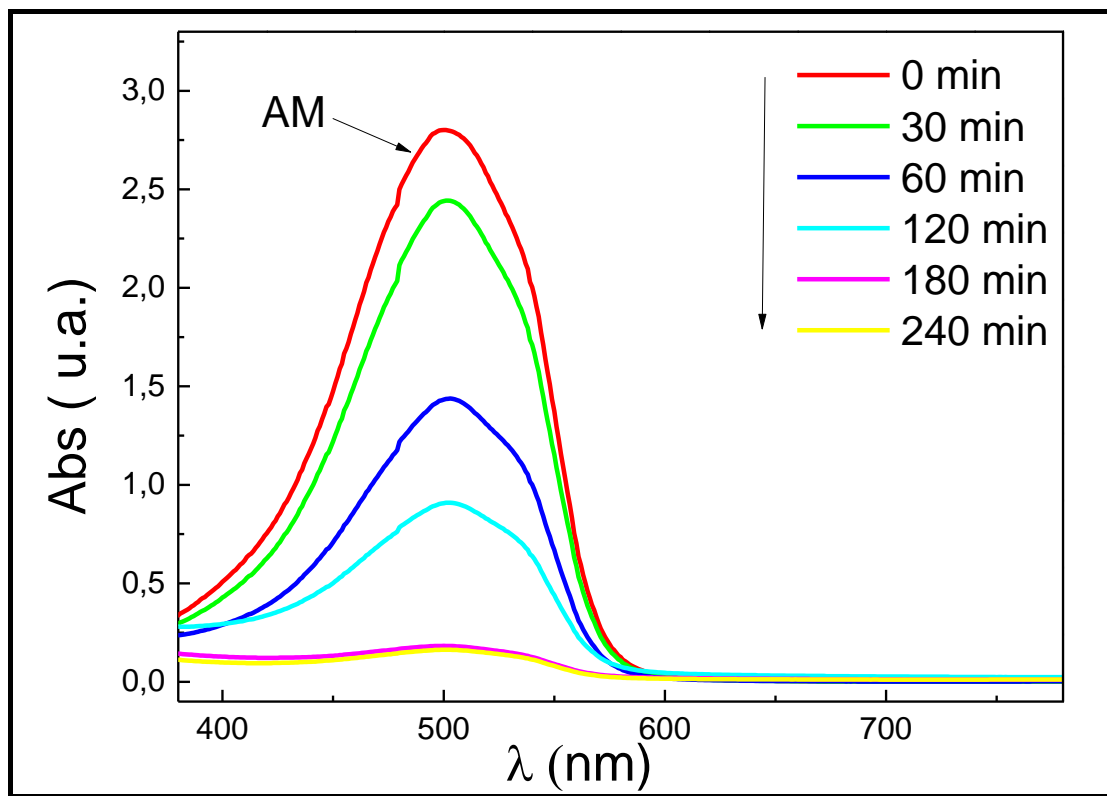
$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (20)$$

onde,  $A_0$  é a absorvância inicial, e  $A_t$  é a absorvância em um determinado intervalo de tempo. Como o corante AM apresenta diferentes bandas de absorção na região do UV-Vis do espectro eletromagnético, devido à forte influência que sofre em função do pH do meio, foram realizadas varreduras a fim de confirmar seu comportamento (veja subseção 3.3.1, Figura 4).

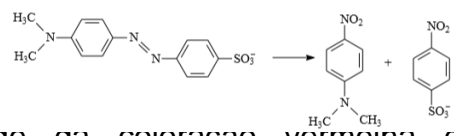
O pH original da solução do corante AM em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  é igual a 5,9. Portanto, os estudos iniciais de degradação foram realizados neste pH, sendo que após os primeiros minutos de tratamento, já foi observado uma pequena redução no valor do pH, conforme pode ser verificado na Tabela 2, onde é possível observar que a maioria dos pH's no final do processo são baixos. A Figura 12 apresenta as varreduras para soluções degradadas em diferentes tempos via processo EF-hetero nas seguintes condições:  $[\text{AM}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,9$  com  $I = 100 \text{ mA}$  e  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ . Essa degradação inicial objetivou avaliar o comportamento do sistema para as seguintes investigações. Estes resultados preliminares demonstram a boa eficiência deste processo, aplicado a esta classe de produto sem correção de pH inicial.

O espectro visível da Figura 12 mostra a diminuição da banda de absorção em aproximadamente 500 nm com posterior atenuação ao longo do processo de degradação, isto se dá logo após o início do processo de degradação, e a coloração da solução de AM diminui gradativamente ao longo da aplicação do processo EF-hetero. Esta degradação oxidativa ocorre inicialmente pelo ataque de radicais hidroxila o que pode ser atribuído à ruptura da ligação azo, segundo o esquema apresentado na Figura 14.

**Figura 12** - Espectro UV-Vis do corante AM para diferentes tempos de degradação via processo EF-hetero nas seguintes condições:  $[\text{AM}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,9$  com  $I = 100 \text{ mA}$  e  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .



Fonte. O próprio autor, 2019.

A sutil mudança de pH durante a degradação da solução do corante AM ocasiona alteração na cor da solução, de um laranja intenso inicial para uma coloração mais escura e próxima do vermelho (forma protonada). Essa sutil queda no valor de pH pode ser atribuída à formação de produtos aromáticos e alifáticos (ALMEIDA et al., 2018).  

 A reação química ilustra a degradação do corante AM, que possui um grupo azo (-N=N-) conectando um anel benzênico com um grupo dimetilamino (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e um anel benzênico com um grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Os produtos da reação são o nitrobenzeno (um anel benzênico com um grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) e um grupo dimetilamino (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)) e o sulfonato (um anel benzênico com um grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)).

via processo EF-hetero, a intensidade da coloração vermelha diminui gradativamente, até o predomínio da coloração amarelo-laranja, conforme pode ser observado na Figura 13 (WANG et al., 2008).

A degradação de azo corantes via PEOA's ocorre preferencialmente devido à ação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , os quais são oxidantes eletrofílicos altamente reativos. O grupo azo do corante geralmente é um dos primeiros alvos neste tipo de oxidação, conforme pode ser verificado na Figura 14.

**Figura 13** - Soluções do corante AM referentes: (a) ao tempo zero (solução não tratada), e após 240 min de tratamento via processo EF-hetero aplicando corrente de (b) 100 mA e (c) 300 mA. Condições:  $[\text{AM}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,9$  e  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .

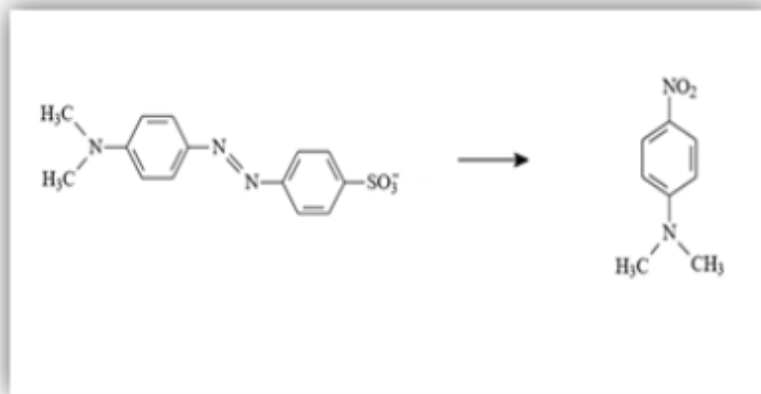


**Fonte.** O próprio autor, 2019.

De acordo com Moussa e colaboradores (2007) a espécie mais evidente no espectro UV-Vis é o intermediário N,N dimetil-4-nitroanilina, após acompanhar por HPLC a formação de intermediários da degradação do corante AM, aplicando processo de oxidação por plasma em solução ácida, estes pesquisadores também concluíram que a oxidação do grupo azo no corante AM leva à formação da espécie N,N-dimetil-4-nitroanilina conforme esquema apresentado na Figura 14 (PUBCHEM, 2020).

Vários trabalhos que investigaram a rota de degradação de corantes azóicos via POA's, propõem que a reação se inicia pela quebra da dupla ligação do grupo azo ( $-N=N-$ ), devido à presença da ligação pi ( $\pi$ ) neste grupo (PANDA et al., 2011; YANG et al., 2014; YOUSSEF et al., 2016). Guivarch e colaboradores (2003) observaram que o primeiro passo na oxidação de corante azo se dá pelo ataque do radical  $\cdot OH$ , causando a clivagem na dupla ligação do grupo azo, desencadeando a formação de compostos intermediários de menor peso molecular.

**Figura 14** - Intermediários de degradação formados pelo rompimento da ligação dupla azo do corante AM: N,N-dimetil-4-nitroanilina



**Fonte.** Adaptado de MOUSSA, et al., (2007)

Para confirmar a potencialidade do processo EF-hetero empregado neste trabalho para a degradação do corante AM, foram realizados ensaios na ausência e presença do catalisador GT no meio reacional. Com isso, foi possível mensurar a efetiva participação do catalisador no processo de degradação do corante AM nas condições experimentais do trabalho.

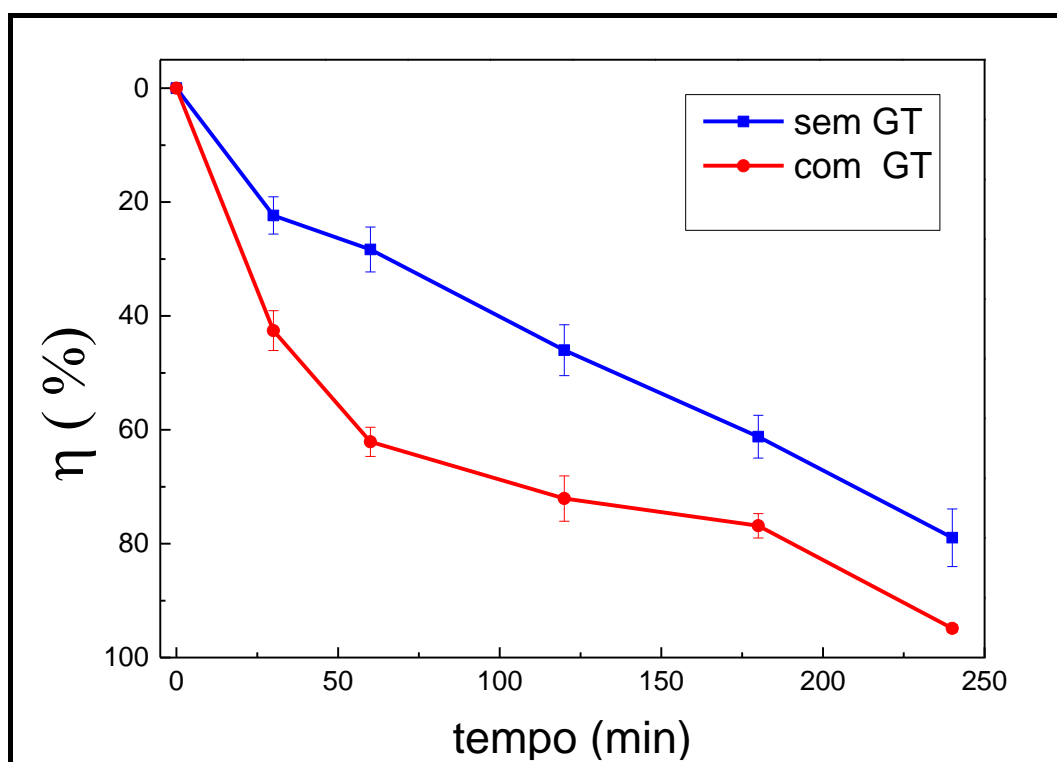
A Figura 15 ilustra a descoloração em função do tempo, em soluções contendo o corante AM tratadas via processo EF-hetero em pH 3,0 (i.e., pH considerado ótimo para reações de Fenton) (ALMEIDA et al., 2011) e aplicando corrente de 100 mA. Podemos observar que na presença do catalisador (GT = 0,3 g L<sup>-1</sup>) obteve-se 95% de eficiência média de descoloração  $\eta$  (veja equação 20) via processo EF-hetero após 240 min de tratamento, enquanto na ausência do catalisador a descoloração média foi de apenas 74%, para o mesmo tempo de tratamento.

É importante enfatizar que o ânodo de rutênio também contribuiu para a degradação em ambos os sistemas (com e sem GT), através da oxidação anódica direta. Ou seja, sem GT, não apenas o peróxido de hidrogênio gerado no cátodo contribuiu para a oxidação do corante AM, mas também radicais  $\bullet\text{OH}$  gerados na superfície deste ânodo, via oxidação direta do corante adsorvido no ânodo de rutênio, que é a oxidação anódica.

Esses resultados demonstram que o catalisador heterogêneo foi responsável por um aumento de 21% em média, na eficiência de descoloração do corante AM via processo EF-hetero. Este fato pode ser atribuído à formação de radicais  $\bullet\text{OH}$ , os quais atacam eficientemente e não seletivamente o corante,

levando ao aumento da eficiência do processo apresentada na Figura 15. Já na ausência do catalisador, o corante foi atacado preferencialmente pelo oxidante peróxido de hidrogênio (oxidante significativamente mais fraco do que o radical  $\bullet\text{OH}$ ), produzido continuamente no cátodo de difusão de ar via redução do oxigênio, bombeado na superfície da membrada de carbono-PTFE do cátodo.

**Figura 15** - Comportamento da degradação do corante na presença e ausência do catalisador nas condições otimizadas:  $[\text{AM}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,0$  com  $I = 100 \text{ mA}$  e  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .



Fonte. O próprio autor, 2019.

Os resultados apresentados na Figura 15 confirmam que o material se apresenta como uma excelente alternativa na busca por um aumento da eficiência de degradação de processos convencionais. A viabilidade da GT ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) como catalisador de ferro heterogêneo, para a mineralização de contaminantes orgânicos em solução aquosa via processo EF-hetero já foi demonstrada em diversos trabalhos. Ademais, também foi comprovada a sua reutilização em mais ciclos de tratamento, sem perda significativa da sua atividade catalítica (ZHANG et al., 2008; POURAN et al., 2014; WANG et al., 2015; DUTZ et al., 2018).

## 4.2 EFEITO DO pH E DA CORRENTE APLICADA NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AM

Como descrito na parte experimental, a eficiência de descoloração do AM via processo EF-hetero foi realizada em diferentes valores de pH iniciais (3,0, 4,5 e 5,9) e de corrente (100, 200 e 300 mA). Para tal estudo, as variáveis pH e corrente foram alteradas simultaneamente, empregado um planejamento fatorial completo em três níveis (com ponto central). A Tabela 2 apresenta os dados empregados (com triplicatas representadas) no planejamento fatorial completo com ponto central e utilizado para construir as superfícies de resposta.

A Tabela 2 mostra que ambas as variáveis empregadas foram significativas nas eficiências de descoloração do corante AM via processo EF-hetero. Pode-se também notar que as repetições para cada condição experimental foram bem próximas, indicando que o desvio experimental foi desprezível. Assim, com os dados obtidos foram utilizados para construir os modelos matemáticos multivariados fundamentado no método dos mínimos quadrados, originando a seguinte Equação (21) para a  $\eta$ :

$$\eta = 83,43 - 20X_1 + 7,0X_2 + 6,1X_1X_2 \quad (21)$$

$(\pm 0,577)$     $(\pm 0,764)$     $(\pm 0,764)$     $(\pm 0,764)$

onde somente os coeficientes estatisticamente significativos (no nível de confiança de 95%) são apresentados, e  $X_1$  e  $X_2$  representam as variáveis codificadas pH e corrente aplicada, respectivamente. Entre parênteses os respectivos erros dos coeficientes determinados. Finalmente, com auxílio da equação (21), foi gerada a superfície de resposta para a  $\eta$  em função do pH da solução e da corrente aplica. A Figura 16 apresenta essa superfície de resposta criada a partir deste modelo.

**Tabela 2** - Valores reais do planejamento usado na análise de superfície de resposta para a degradação via processo EF-hetero, de soluções de corante AM 20 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. As respostas correspondentes à eficiência de descoloração ( $\eta$ ) obtidas em comprimento de onda de 465 nm foram determinadas em 240 min de eletrólise. Variáveis e os dados obtidos para os

experimentos de degradação por processo Hetero-EF aplicado na degradação do azo-corante AM. Concentração do catalisador GT = 0,3 g L<sup>-1</sup>.

Ensaio	<i>I</i>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>máx</sub>	[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>máx</sub>	[Fe <sup>3+</sup> ] <sub>máx</sub>	[FeT] <sub>máx</sub>	η
1a	100	5,9	3,65	23	27	377,5	0,12	0,09	0,13	<b>76</b>
1b	100	5,9	3,60	24	37	314,4	0,03	0,12	0,12	<b>62</b>
1c	100	5,9	3,7	19	26	375,45	0,02	0,03	0,05	<b>69</b>
2a	300	5,9	3,63	23	40	435,2	0,05	0,06	0,08	<b>87</b>
2b	300	5,9	3,71	24	48	316,8	0,19	0,03	0,20	<b>79</b>
2c	300	5,9	4,3	30	42	535,16	0,01	0,03	0,04	<b>81</b>
3a	100	3,0	2,99	20	25	604,8	0,06	0,18	0,20	<b>95</b>
3b	100	3,0	3,01	23	30	547,2	0,06	0,14	0,20	<b>96</b>
3c	100	3,0	3,01	23	27	470,6	0,05	0,09	0,13	<b>93</b>
4a	300	3,0	3,01	19	32	619,8	0,02	0,04	0,06	<b>97</b>
4b	300	3,0	2,98	24	44	644,4	0,02	0,03	0,04	<b>92,5</b>
4c	300	3,0	2,97	23	47	569,4	0,05	0,07	0,09	<b>98</b>
5a	200	4,5	3,8	23	30	510,9	0,07	0,16	0,27	<b>81</b>
5b	200	4,5	4,65	22	33	665,4	0,03	0,04	0,05	<b>82</b>
5c	200	4,5	3,6	24	35	733,8	0,04	0,04	0,06	<b>79</b>

Onde:

pH<sub>i</sub> e pH<sub>f</sub> = pH inicial e final;

T<sub>i</sub> e T<sub>f</sub> = Temperatura inicial e final (°C);

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>máx</sub> = Concentração máxima de Peróxido de Hidrogênio (mg L<sup>-1</sup>);

[Fe<sup>2+</sup>]<sub>máx</sub> = Concentração máxima de Fe<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>);

[Fe<sup>3+</sup>]<sub>máx</sub> = Concentração máxima de Fe<sup>3+</sup> (mg L<sup>-1</sup>);

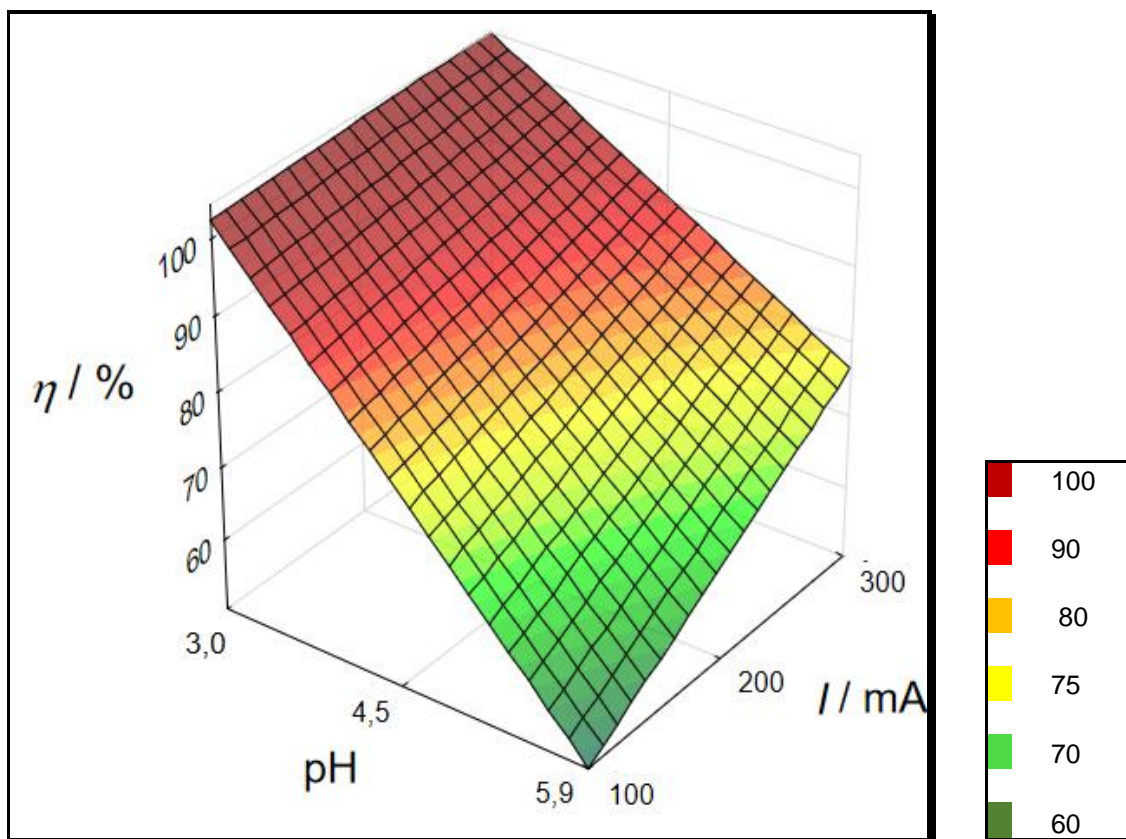
[FeT]<sub>máx</sub> = Concentração máxima de ferro total dissolvido (mg L<sup>-1</sup>);

*I* = corrente anódica aplicada (mA).

**Fonte.** O próprio autor, 2019.

Como pode ser visto na Figura 16 superfície de resposta, a variável pH influenciou negativamente na resposta η, ou seja, o aumento do pH levou a uma diminuição da eficiência de descoloração. Este efeito é atribuído ao desfavorecimento da reação de Fenton, pois é bem conhecido na literatura que o pH ótimo para processos Fenton é igual a 2,8 (ALMEIDA et al., 2011).

**Figura 16** - Superfície de resposta gerada a partir da Equação (21) para η vs. pH e corrente, após 240 min de degradação via processo EF-hetero, de soluções do corante AM 20 mg L<sup>-1</sup> em eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> e com catalisador GT 0,3 g L<sup>-1</sup>.



Fonte. O próprio autor, 2019.

Ademais, em valores de pH altos, a formação de peróxido de hidrogênio é comprometida, o que acarreta, indiretamente, na diminuição de formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Embora tenha ocorrido uma diminuição da eficiência de descoloração em valores de pH altos, a descoloração nestas condições (pH > 4,0) também ocorreu de forma significativa, para as soluções do corante AM via processo EF-hetero. Em pH 3,0, a eficiência de descoloração  $\eta$  variou entre 92 e 98% para o intervalo de corrente de 100 a 300 mA, conforme pode ser observado na Tabela 2 e na superfície de resposta da Figura 16. O efeito negativo do pH é reflexo do coeficiente negativo e igual a  $-20$ , da variável  $X_1$  na Equação (21).

Entretanto, em pH 5,9, as eficiências de descoloração foram mais baixas, com valores obtidos de  $\eta$  entre 62 e 87%, ou seja, bem abaixo dos obtidos no pH 3,0. Como mencionado, a reação de Fenton é desfavorecida em valores de pH altos. Embora menores, as eficiências de degradação em pH 5,9 são consideradas excelentes se comparadas com processos EF homogêneos (i.e., EF e FEF), nos quais ocorreria a precipitação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com consequente

extinção da reação de Fenton. Em outras palavras, este resultado mostra a versatilidade da GT, que pode ser empregada em valores de pH mais altos (próximos do neutro).

No que se refere à variável corrente (i.e.,  $X_2$ ), a influência desta variável foi menos significativa (embora não estatisticamente desprezível), como pode-se notar tanto na superfície de resposta da Figura 16 como também no pequeno valor do coeficiente em  $X_2$  da Equação (21). Embora pouco significativa, a variável corrente influenciou positivamente na  $\eta$ , ou seja, a eficiência aumentou com o aumento da corrente aplicada. Embora as  $\eta$  tenham variado pouco em pH 3,0, ficando entre 92 e 98% em média, é claro que o aumento da corrente aplicada de 100 para 300 mA acarreta um aumento significativo do consumo energético (ALMEIDA et al., 2011). Portanto, justifica-se empregar a corrente de 100 mA para a degradação do corante AM via processo EF-hetero ao invés da corrente de 300 mA.

Valores de pH menores do que 3,0 não foram investigados, pois desestabilizam a estrutura do peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente reduz a produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  pela reação de Fenton (BRILLAS et al., 2009).

Analisando a superfície de resposta da Figura 16 e a equação (21) nota-se também uma pequena interação entre as variáveis pH e corrente, mais explícita em pH 5,9 (valor 1 da variável pH). Este comportamento é confirmado ao analisar a Equação (21), mais especificamente o coeficiente igual a 6,1 em  $X_1X_2$ , que representa a interação entre os coeficientes. Assim, com auxílio da superfície de resposta da Figura 16, pode-se concluir que as melhores condições para a degradação de soluções do corante AM via processo EF-hetero são pH 3,0 e corrente 100 mA. A corrente de 300 mA também conduziu a valores satisfatórios, mas considerando os custos relacionados à aplicação da corrente menor, justifica-se considerar como melhor a corrente de 100 mA. Portanto, ensaios adicionais de avaliação serão conduzidos em pH 3,0 e corrente de 100 mA (estudos voltamétricos e cinéticos).

O modelo desenvolvido apresentou bom ajuste, com regressão significativa no nível de confiança de 95% ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$  – segundo teste de Fisher). O modelo apresentou uma boa correlação linear, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,916. Ademais, uma distribuição aleatória dos resíduos

em torno da média foi observada, indicando um bom ajuste e ausência de erros sistemáticos. Entretanto, essas constatações não dispensam um tratamento estatístico multivariado mais rigoroso.

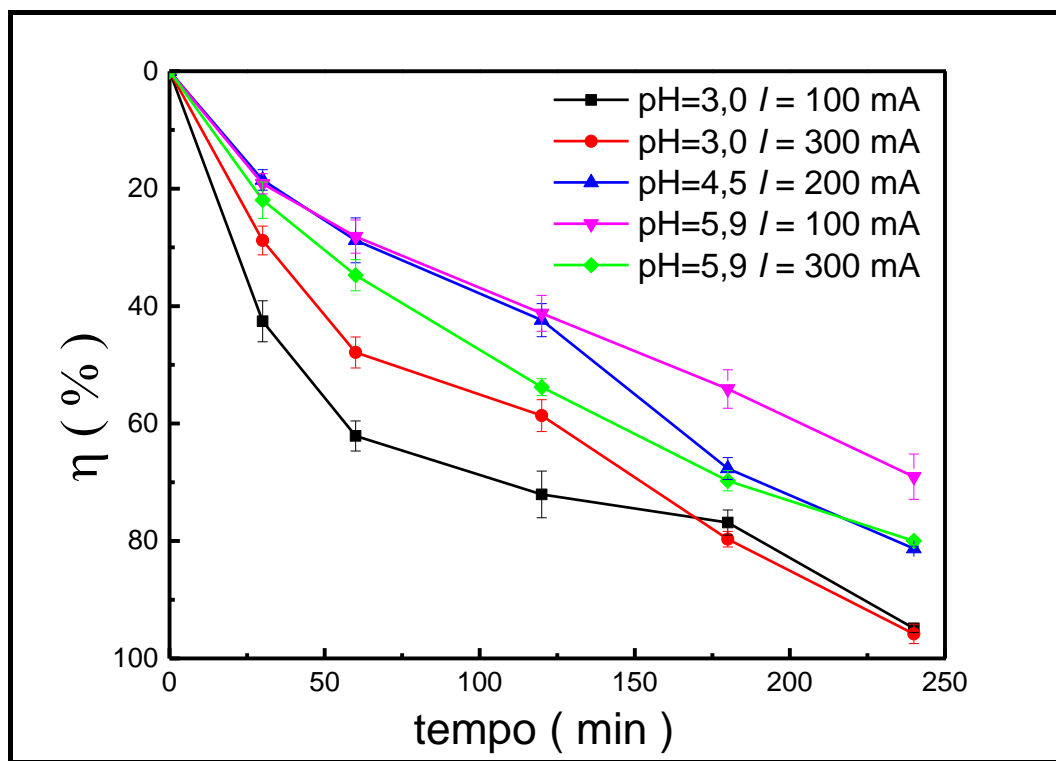
A Figura 17 apresenta os valores médios das eficiências de descoloração em função do tempo de tratamento via EF-hetero para todas as condições empregadas no planejamento fatorial da Tabela 2 que foi utilizada para gerar a superfície de resposta da Figura 16.

O corante alvo é um excelente indicador de pH, o que resulta em uma alta sensibilidade a variações das condições do meio reacional. Na Figura 17 também é possível acompanhar a diferença na eficiência de descoloração conforme foram variados os parâmetros operacionais. Entretanto, é nítido verificar que o processo EF-hetero apresenta bom rendimento mesmo em condições de pH mais elevado.

Na Figura 17 é possível verificar que para todas as condições experimentais houve um decaimento da coloração da solução de corante AM. Embora observa-se que as maiores eficiências de descoloração ocorreram em pH 3,0. Comparando os dois ensaios em pH 3,0 e correntes de 100 e 300 mA, nota-se que as descolorações foram estatisticamente iguais, após 240 min de tratamento via processo EF-hetero. Entretanto, nos minutos iniciais, a descoloração foi mais abrupta em corrente igual a 100 mA, devido provavelmente à formação de maiores quantidades de peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente de radicais  $\cdot\text{OH}$  via reação de Fenton. Por outro lado, após 180 min, em ambos experimentos (i.e., em pH 3,0 e correntes de 100 e 300 mA) a cor da solução apresentou um decaimento similar para ambas condições. Esse comportamento se deve, provavelmente, à formação de subprodutos altamente recalcitrantes de ácidos carboxílicos alifáticos (formados como produtos de degradação de moléculas orgânicas complexas), os quais não podem ser mineralizados via processos fundamentados na reação de Fenton (ALMEIDA et al., 2015).

Ainda analisando a Figura 17, observa-se que para valores de pH maiores a eficiência de descoloração foi inferior em comparação aos ensaios realizados em pH 3,0, devido à menor quantidade de radicais formados via reação de Fenton (BRILLAS et al., 2009; ALMEIDA et al., 2014).

**Figura 17** - Efeito do pH inicial e da corrente aplicada na degradação do corante AM via processo EF-hetero. Experimentos (realizados em triplicata) referentes ao planejamento fatorial da Tabela 2. Condições experimentais:  $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ .



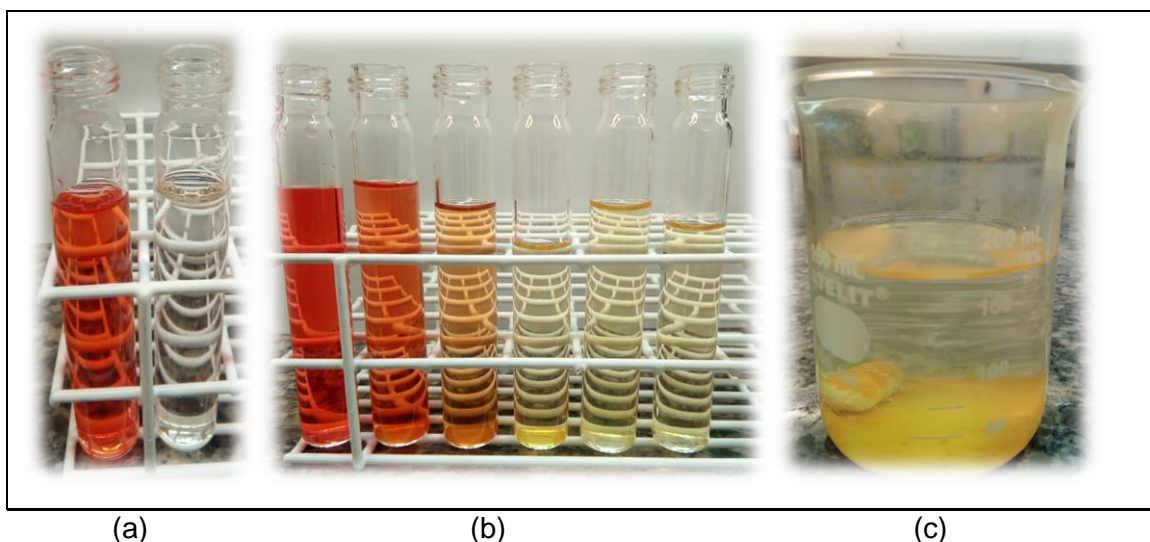
Fonte. O próprio autor, 2019.

Segundo Panda e colaboradores (2011), o efeito negativo do pH na porcentagem de descoloração apresentado na Figura 17 pode também ser atribuído à decomposição do  $H_2O_2$  em meios mais próximos de valores de pH maiores que 7,0; diminuindo a capacidade de geração de radicais  $\cdot OH$  e, conseqüentemente o poder de oxidação do corante AM e dos subprodutos gerados durante o tratamento via processo EF-hetero.

Desta forma, justifica-se a escolha de menores valores de pH, (próximos de 3,0) a fim de alcançar boa porcentagem de descoloração, que no caso desse trabalho foi superior à 90%. Como pode ser notado na Figura 18, que demonstra que o processo realmente leva à clivagem do grupo cromóforo do corante AM, uma vez que a coloração da solução é removida durante o tratamento EF-hetero, tornando-se quase imperceptível após a degradação.

**Figura 18** - Soluções do corante AM degradadas via processo EF-hetero para (a) início e fim (filtradas), (b) alíquotas retiradas para leitura nos intervalos pré-

estabelecidos (não filtradas) e (c) aparência da amostra no fim do processo, com a GT depositada no fundo. Condições:  $[GT] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_i = 3,0$  e  $I = 100 \text{ mA}$  com tempo de reação de 240 min.



**Fonte.** O próprio autor, 2019.

Entretanto, cabe salientar que valores altos de corrente comprometem a vida útil da membrana do eletrodo e, simultaneamente, contribuem para o aumento significativo do consumo energético.

Resultados semelhantes também são encontrados na literatura, como no trabalho reportado por Jinisha e colaboradores (2018), empregando processo EF-heterogêneo. No trabalho, demonstram que em condições de pH mais alto o  $\text{Fe}^{3+}$  pode precipitar e, conseqüentemente, a concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  será reduzida no meio. Constataram também a regeneração contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir da diminuição do  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do cátodo, que pode ser a razão para maior eficiência da descoloração em valores de pH menores, pois este parâmetro é responsável por controlar a solubilidade, clivagem redox e complexação do ferro no catalisador.

A análise do parâmetro corrente aplicada, considerado neste trabalho, tem uma relação direta como o consumo energético do sistema, pois a busca é sempre por um sistema com alta eficiência e baixo consumo energético. O consumo energético ( $\text{kWh m}^{-3}$ ) obtido neste trabalho foi estimado empregando a seguinte Equação (22):

$$CE = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log([AM]_i/[AM]_f)} \quad (22)$$

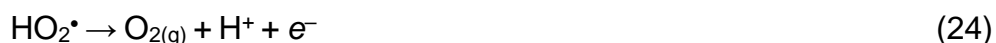
onde  $P$  é a potência (kW) do equipamento,  $t$  o tempo de tratamento (h),  $V$  o volume tratado (L) e  $[AM]_i$  e  $[AM]_f$  as concentrações iniciais e no tempo  $t$  do corante AM em solução.

Assim, o CE ( $\text{kWh m}^{-3}$ ) foi estimado ser  $77,6 \text{ kWh m}^{-3}$  de solução de corante tratada via processo EF-hetero (tomando como dado 20 min de tratamento), nas condições ótimas de operação do sistema (i.e., em pH 3,0 e corrente de 100 mA). Este valor é comparável ao CE obtido para o tratamento via processo fotoeletrocatalítico do corante Acid Yellow 1 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) empregando o fotoanodo de  $\text{TiO}_2$ , onde obtiveram um CE igual a  $74,7 \text{ kWh m}^{-3}$  de solução tratada. Este resultado mostra o baixo consumo apresentado pelo sistema empregado neste trabalho, assim como sua concordância com a literatura (BESSEGATO et al., 2015).

#### 4.3 ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio, um dos oxidantes mais versáteis que existe, com potencial de oxidação sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Embora seja um oxidante mais fraco do que o radical  $\cdot\text{OH}$ , o peróxido de hidrogênio é fundamental para a manutenção da reação de Fenton seja em processos homogêneos ou heterogêneos. Nos processos eletro-Fenton o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é gerado na superfície de cátodos carbonáceos. A decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo de oxidação apresenta alguns pontos de sensibilidade, que requerem um olhar abrangente, como instabilidade em valores de pH e de temperaturas extremas (MANENTI et al., 2014). Portanto, sabendo que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é fundamental para a manutenção da reação de Fenton e, conseqüentemente da geração do radical  $\cdot\text{OH}$  no processo EF-hetero empregado neste trabalho e que, ao mesmo tempo sua estabilidade é fortemente dependente das condições do meio reacional, justifica-se a quantificação e o monitoramento de sua eletrogeração no cátodo de difusão de ar.

A Figura 19 apresenta testes preliminares da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em diferentes valores de pH, no intervalo de 2,0 a 7,0 e aplicando corrente elétrica igual a 100 mA. Conforme pode ser observado, para todos os valores de pH investigados, observa-se comportamento semelhante, ou seja, para todas as curvas, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentou progressivamente com o tempo de eletrólise, com uma aparente tendência a uma estabilização nos minutos finais de ensaios (i.e., após 240 min). Esses aparentes patamares de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atingidos se devem ao fato de que a velocidade de formação do peróxido se iguala à sua velocidade de destruição no ânodo, de acordo com as Equações (23) e (24):



Essas reações também contribuem com a diminuição do pH da solução do corante AM durante o tratamento via EF-hetero, somado à contribuição de subprodutos formados da degradação do corante, dentre os quais ácidos carboxílicos alifáticos gerados como produtos finais da degradação (ALMEIDA et al., 2015).

Tem sido sugerido que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atua também como um receptor de radicais <sup>•</sup>OH livres e, estando em excesso no meio reacional, pode ocasionar diminuição da eficiência do processo, neste caso do processo EF-hetero. O resultado é a produção de radicais hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), que possui poder de oxidação muito abaixo do apresentado pelo extremamente reativo radical <sup>•</sup>OH. Este fator pode acarretar diminuição da eficiência do processo EF-hetero para a degradação do corante AM. Portanto, é importante compreender o comportamento do sistema em função da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Como o sistema empregado neste trabalho fundamenta-se na geração de peróxido de hidrogênio continuamente no cátodo de difusão de ar, via redução de oxigênio dissolvido, a forma de controlarmos a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerada é simples: controlando a corrente aplicada no sistema eletroquímico, pois correntes extremamente altas gerarão maiores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Felizmente, é conhecido da literatura que as densidades de corrente adequadas variam entre 16,67 e 33 mA cm<sup>-2</sup>, que são as empregadas neste

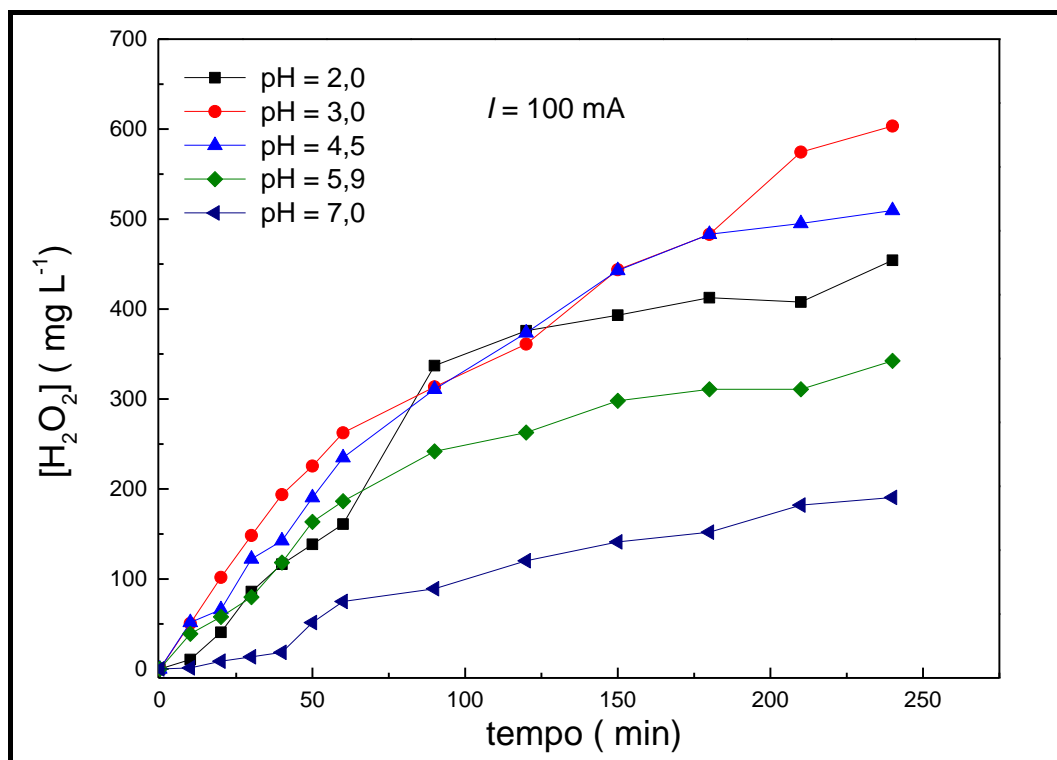
trabalho (BRILLAS et al, 2009, ALMEIDA et al., 2015). Portanto, considerando estes efeitos acarretados pela presença de  $H_2O_2$  no meio reacional e sua importância para que o processo de degradação do tipo Fenton, acompanhamos o comportamento da geração de peróxido neste trabalho.

Comparando as curvas de concentração de  $H_2O_2$  em função do tempo para diferentes valores de pH (Figura 19), observa-se que a concentração de peróxido eletrogerado foi fortemente dependente do pH, como discutido anteriormente em parágrafos anteriores. Com exceção do ensaio de eletrogeração em pH 2,0, a concentração final (ou seja, após 240 min) de  $H_2O_2$  obtida diminuiu com o aumento do pH, com concentrações de  $H_2O_2$  iguais a 603, 509, 342 e 191  $mg L^{-1}$  para os valores de pH iguais a 3,0, 4,5, 5,9 e 7,0, respectivamente. Por outro lado, em pH 2,0 a concentração final de  $H_2O_2$  eletrogerada foi igual a 454  $mg L^{-1}$ . Ao analisar esses valores, vemos que o melhor pH corroborou com o pH considerado ótimo para a reação de Fenton, que é, segundo a literatura, igual a 2,8 (ALMEIDA et al., 2015).

No que se refere ao pH 2,0, a menor concentração de  $H_2O_2$  obtida em comparação ao valor alcançado no pH 3,0 se deve a sua instabilidade em valores de pH extremos, como já discutido. Independentemente dos valores obtidos, os ensaios preliminares mostraram que o sistema EF é extremamente eficiente na eletrogeração de  $H_2O_2$ , que é fundamental para a manutenção da reação de Fenton. Importante ressaltar que essas concentrações de  $H_2O_2$  são muito superiores à concentração do corante AM (igual a 20  $mg L^{-1}$ ) presente nas soluções a serem degradadas, o que pode conferir ao sistema EF-hetero empregado uma maior eficiência de degradação de soluções contendo o corante AM.

Nos processos EF heterogêneos, busca-se melhorar a eficiência do processo em valores de pH mais elevado. Os valores de pH em processos do tipo Fenton constituem um dos principais parâmetros e normalmente são acompanhados desde o início da reação, pois em condições alcalinas ou próximas do pH neutro, o ferro presente em solução pode precipitar ao reagir com íons  $OH^-$  presentes, acarretando numa drástica diminuição da atividade catalítica do processo (ZHANG et al., 2018).

**Figura 19** - Efeito do pH inicial na eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições experimentais: 100 mA em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ .



Fonte. O próprio autor, 2019.

Para melhor compreensão das respostas de eficiências de descoloração obtidas do planejamento fatorial da Tabela 2 e da superfície de resposta (Figura 16) construída com a equação polinomial (21), foram construídas superfícies de respostas nas mesmas condições (ver condições na Tabela 2), porém a resposta investigada foi a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Assim, o seguinte modelo matemático multivariado fundamentado no método dos mínimos quadrados originou a seguinte Equação (25) para a  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ :

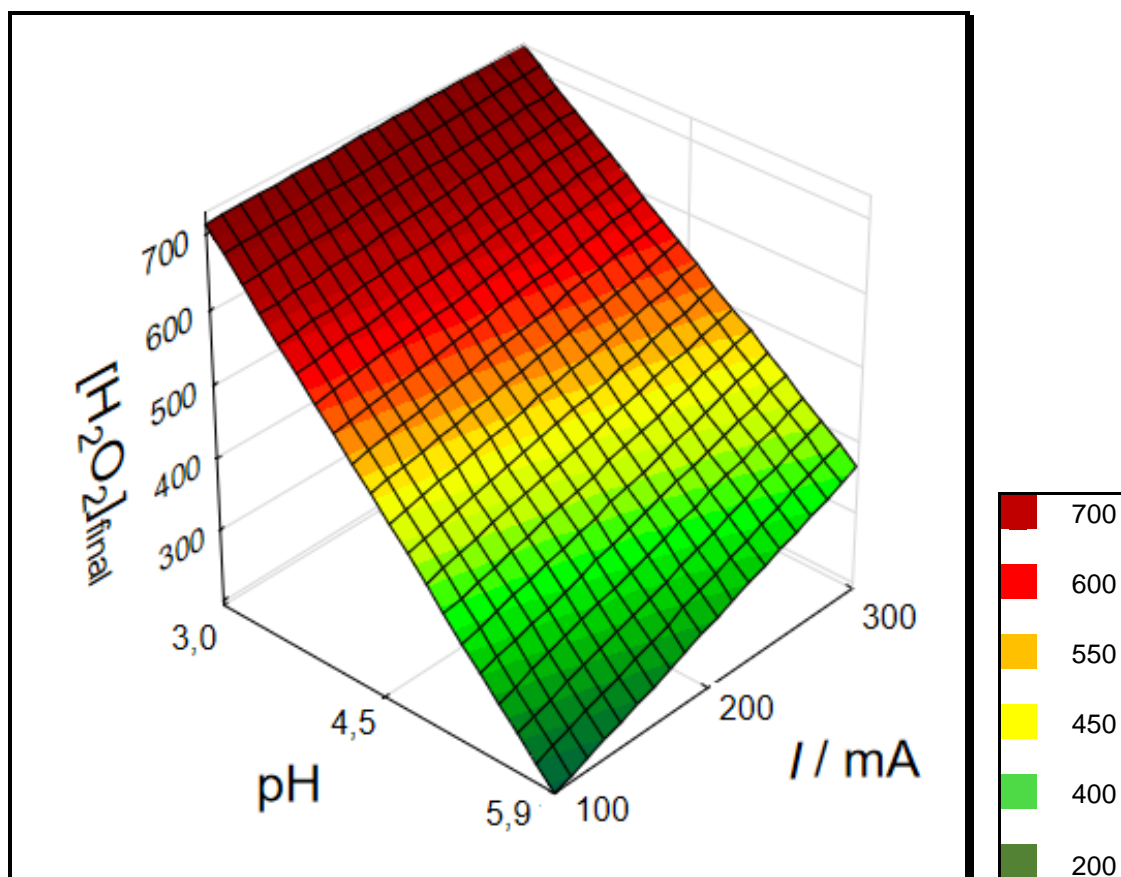
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 499,6 - 221,5X_1 + 47,5X_2 + 39,5X_1X_2 \quad (25)$$

$(\pm 1,732)$     $(\pm 2,291)$     $(\pm 2,291)$     $(\pm 2,291)$

onde somente os coeficientes estatisticamente significativos (nível de confiança 95%) são apresentados. Os termos  $X_1$  e  $X_2$  representam as variáveis codificadas pH e corrente aplicada, respectivamente e entre parênteses os erros dos coeficientes. A equação (25) foi assim empregada para gerar a superfície de

resposta para a concentração de peróxido em função do pH e da corrente aplica, ilustrada na Figura 20.

**Figura 20** - Superfície de resposta gerada a partir da equação (25) para  $[H_2O_2]_{final}$  vs. pH e corrente, após 240 min de degradação via processo EF-hetero, de soluções do corante AM  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em eletrólito suporte  $Na_2SO_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e com catalisador GT  $0,3 \text{ g L}^{-1}$



Fonte. O próprio autor, 2019.

Pode ser notado na Figura 20, comportamento similar ao observado na Figura (16) que mostra a eficiência de descoloração, ou seja, também foram obtidas maiores concentrações de  $H_2O_2$  finais em valores de pH abaixo de 7,0 como esperado. No pH 3,0, as concentrações finais de  $H_2O_2$  variaram entre 603 e 611  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto no pH 5,9, as concentrações de  $H_2O_2$  alcançadas ficaram no intervalo de 342 a 429  $\text{mg L}^{-1}$ . Estes resultados corroboram com os superiores valores de  $\eta$  (Figura 16) alcançados em condições de pH próximo a 3,0.

Finalmente, os valores de 47,5 e 39,5 nos termos  $X_2$  e  $X_1X_2$  da equação (25), que correspondem a variável corrente e a interação corrente-pH,

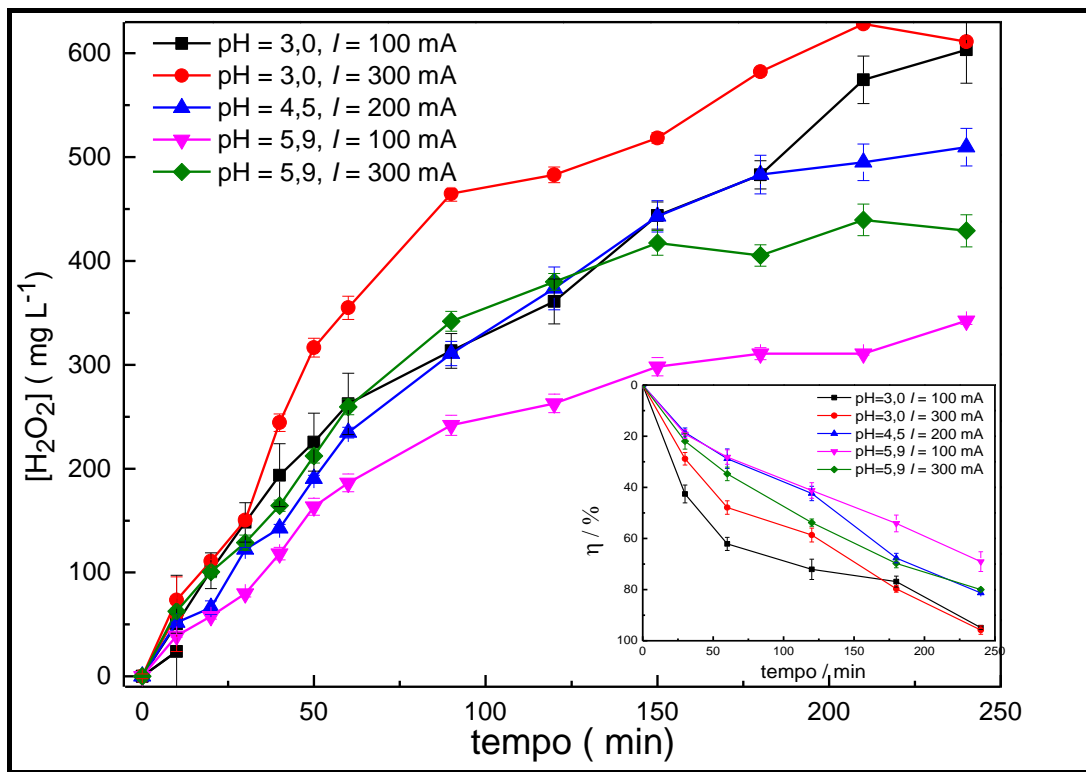
indicam que esses termos foram menos significativos. No caso da corrente, essa afirmação é facilmente constatada ao “percorrer” a superfície de resposta paralelamente ao eixo da corrente, na qual não se observa inclinação em um dado valor de pH, seja no pH 3,0 (correspondendo ao valor codificado -1) ou no pH 5,9 (correspondente ao valor codificado +1). No caso da interação  $X_1X_2$  constatada devido a clara ausência de inclinação diagonal aos eixos de pH e de corrente.

Portanto, os resultados reforçam que o peróxido de hidrogênio tem papel decisivo em processos fundamentados na reação de Fenton, bem como sua relação direta com a eficiência de descoloração nestes processos.

A Figura 21 apresenta as curvas de concentrações de  $H_2O_2$  eletrogerado em sistema EF em função do tempo (médias de triplicatas) referente aos dados utilizados na superfície de resposta da Figura 20. Conforme pode-se observar, em todas as curvas houve um aumento da concentração de peróxido com o tempo, indicando o acúmulo dessa molécula em solução. Além disso, ao comparar as concentrações de  $H_2O_2$  com as eficiências de descoloração (inserto da Figura 21), notamos que as condições responsáveis por gerar maiores concentrações de peróxido foram as mesmas condições que proporcionaram maiores  $\eta$ . Também observamos, ao comparar as curvas que proporcionaram maiores concentrações (i.e., referentes as condições: pH = 3,0 e  $I=100$  mA e pH = 3,0 e  $I=300$  mA) que as concentrações de  $H_2O_2$  após 240 min de eletrólise foram muito parecidas, reforçando o afirmado anteriormente, de que a variável corrente foi pouco significativa.

**Figura 21** - Efeito do pH inicial e da corrente aplicada na concentração de  $H_2O_2$  eletrogerado via processo EF. Experimentos (realizados em triplicata) referentes

ao planejamento fatorial da Tabela 2. Condições experimentais:  $[AM]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Inseto: decaimento da cor da solução do corante AM.



Fonte. O próprio autor, 2019.

Novamente, o modelo desenvolvido apresentou excelente ajuste, com regressão significativa no nível de confiança de 95% ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$  – segundo teste de *Fisher*). O modelo apresentou uma boa correlação linear, apresentando um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,997, e uma distribuição aleatória dos resíduos em torno da média foi observada. Por fim, estudos confirmam que o ajuste do modelo foi satisfatório e sem ocorrência de erros sistemáticos.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO PROVENIENTE DA GT NA SOLUÇÃO

O catalisador usado em nossos experimentos de degradação foi gentilmente cedido pela equipe do Laboratório de Química Prebiótica do Departamento de Química da UEL. A GT foi preparada conforme metodologia descrita em Orcelli e colaboradores (2018), onde apresentam a caracterização do material.

A GT é conhecida como um eficaz catalisador devido à sua abundância, alta atividade catalítica, ampla faixa de pH operacional, desprezível lixiviação de ferro na solução, grande área de superfície com sítios ativos que podem abrigar os radicais ativos das reações de degradação, como o radical  $\cdot\text{OH}$ . A escolha do material bem como a concentração de catalisador usado na reação segue literatura consultada sob condições semelhantes para o mesmo corante alvo, visando o uso mínimo do material com o máximo de eficiência para os processos de degradação/descoloração, sendo fixada em  $0,3\text{ g L}^{-1}$  para todos os experimentos (WANG et al., 2015). Para contribuir com os exemplos encontrados na literatura de degradação de poluentes persistentes usando este catalisador nos processos EF como material que promove o processo heterogêneo, a GT comprovadamente apresenta inúmeras vantagens que a tornam uma excelente opção dentre vários materiais (YEH et al., 2013; POURAN et al., 2014; NIDHEESH et al., 2017; POZA-NOGUEIRAS et al., 2018; DUTZ et al., 2018).

Neste trabalho a GT foi usado na forma de pó, sendo disperso em solução e hidratado ao longo do processo, com auxílio de agitação constante.

Uma das características desejáveis em um catalisador Fenton-hetero é a baixa lixiviação de ferro para a solução, pois este carreamento diminui os sítios ativos da superfície do catalisador, sendo este parâmetro diretamente relacionado à sua estabilidade e reutilização, bem como a exclusão da necessidade de neutralização com geração de lodo. A GT têm demonstrado ser uma boa opção como catalisador em PEOA's, apresentando baixa lixiviação, alta atividade catalítica, além de apresentar boa estabilidade em mais de um ciclo, conforme levantamento bibliográfico (ZHANG et al., 2008; YEH et al., 2013; POURAN et al., 2014; DUTZ et al., 2018; WANG et al., 2015;).

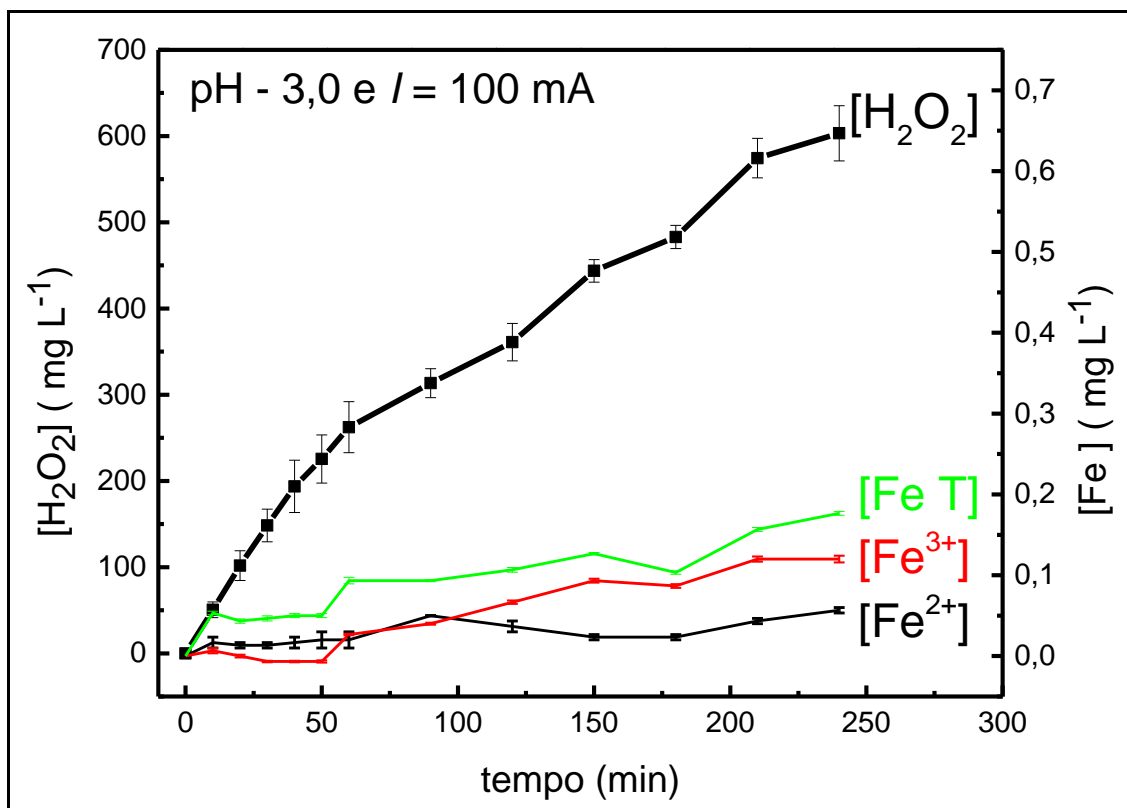
As determinações de espécies dissolvidas de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e ferro total em solução durante o processo de degradação/descoloração foram realizadas

através de metodologia baseada na redução de ferro presente na amostra e posterior complexação com 1,10-fenantrolina, segundo procedimento padrão (APHA, 2017). Esta complexação com 1,10-fenantrolina forma um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (510nm ou 590nm), com o auxílio de equipamento apropriado. Também foi feita a determinação por Absorção Atômica de algumas amostras após 240 min de eletrólise.

As concentrações de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e de ferro total encontradas para o processo EF-hetero, na maioria dos ensaios foi  $< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , valor este abaixo dos limites permitidos para seu descarte no ambiente (Figuras 22 e 23). Isto indica que o processo de geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  via processo EF-hetero é devido principalmente ao ferro presente na estrutura da GT (catalisador heterogêneo), considerando as eficiências de descolorações e concentrações de peróxido de hidrogênio obtidas. Comportamento semelhante foi relatado por outros autores como Wang e colaboradores (2015) e por Panda e colaboradores (2011), o que reforça a afirmativa de que o processo de geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  se deu majoritariamente via meio heterogêneo. Em outras palavras, o catalisador apresentou alta eficiência, com insignificante lixiviação. As Figuras 22 e 23 confirmam a estabilidade do catalisador heterogêneo, o qual foi empregado na concentração de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , mostrando que as quantidades lixiviadas ( $< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) correspondem a menos de 0,1% da massa de GT empregada nas degradações de soluções do corante AM via processo EF-hetero.

Os resultados de baixas concentração das espécies de ferro total dissolvidos em solução, no decorrer deste processo baseado no sistema EF-hetero na degradação/descoloração do azo corante AM, também foram confirmados por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) – APHA, 3125 - *Metals by inductively coupled plasma-mass spectroscopy* (2017). Dados não foram apresentados aqui pois, os resultados ficaram abaixo dos LD para esta análise neste equipamento, estas análises foram gentilmente realizadas pela área de Metais da Cia de Saneamento do Paraná – SANEPAR em Curitiba (APHA, 2017).

**Figura 22** - Acompanhamento da lixiviação de espécies  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e ferro total (FeT) provenientes do catalisador GT durante a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições:  $\text{pH} = 3,0$  e  $I = 100 \text{ mA}$ . E GT  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ . Experimentos em triplicata.



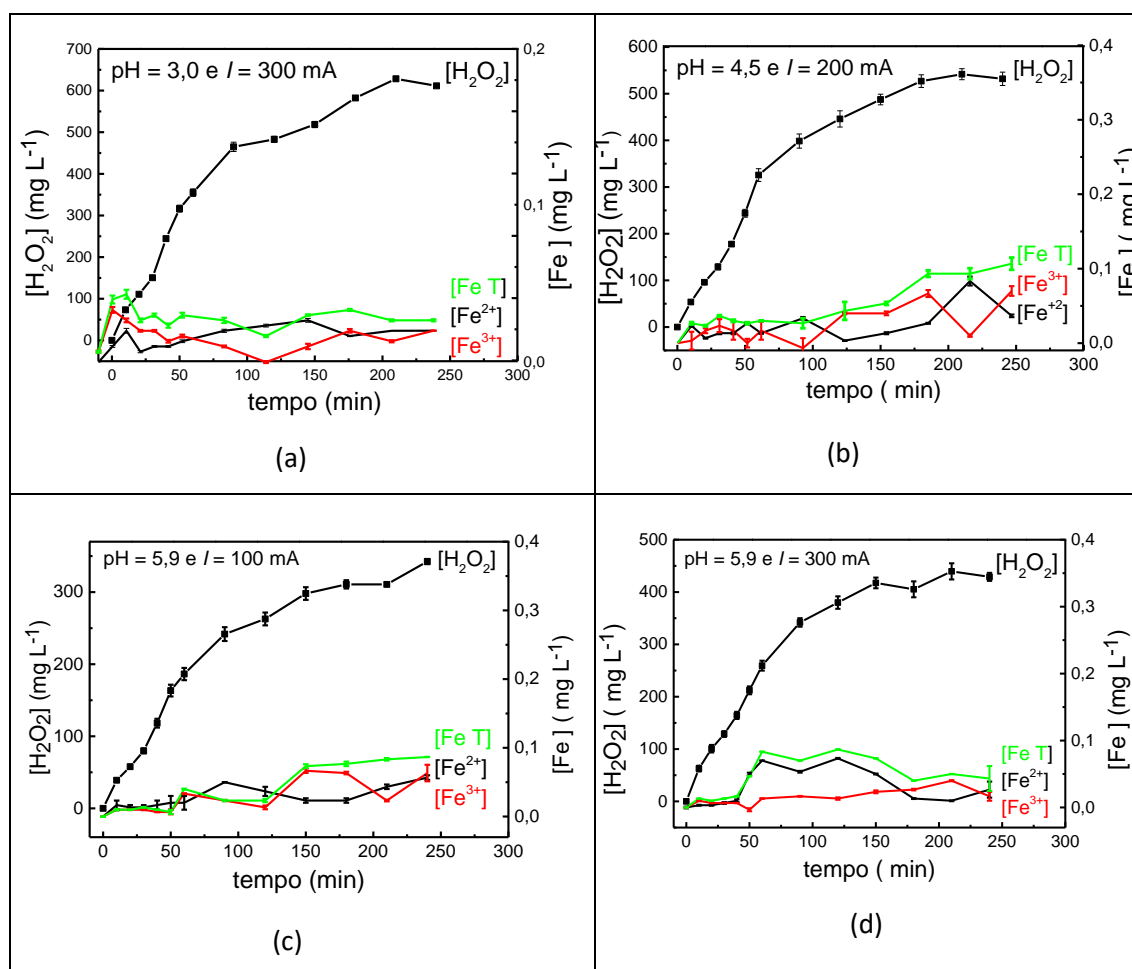
Fonte. O próprio autor, 2019.

Resultados semelhantes também foram encontrados por outros autores ao empregar a GT como catalisador de processo heterogêneo, como em trabalho realizado por Mameri e colaboradores (2016), no qual constataram que não houve lixiviação significativa, considerando a sensibilidade de detecção do método ( $\approx 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Medidas próximas aos LD também foram observadas por Wang e colaboradores para as quantidades de ferro lixiviadas em solução, provenientes da GT para a degradação de AM (WANG et al., 2015).

Os trabalhos que tratam deste tema, reportam a necessidade de que o material escolhido como catalisador deva apresentar boa estabilidade, pois do contrário ao invés de favorecer a degradação do contaminante em solução, acaba por interferir na atividade catalítica do processo. Em outras palavras, a reação de degradação na presença de concentrações mais elevadas do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pode favorecer a decomposição o radical  $\cdot\text{OH}$ , que na maioria dos casos, é o agente efetivo de degradação de poluentes. JINISHA e colaboradores (2018),

também acompanharam a lixiviação de ferro na solução, demonstrando que o material permaneceu estável por 4 ciclos com boa eficiência.

**Figura 23** - Acompanhamento da lixiviação de espécies  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e ferro total (FeT) provenientes do catalisador GT durante a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (a) pH = 3,0 e  $I = 300$  mA; (b) pH = 4,5 e  $I = 200$  mA; (c) pH = 5,9 e  $I = 100$  mA; (c) pH = 5,9 e  $I = 300$  mA. Experimentos em triplicata.



Fonte. O próprio autor, 2019.

Como pode ser observado nas Figuras 22 e 23, as variações nas concentrações de ferro determinadas em solução durante os experimentos, demonstram que as espécies lixiviadas seguiram padrão característico de processos heterogêneos catalisados por GT, sendo que para o processo que apresentou melhores condições, com melhor aproveitamento energético: pH = 3,0 e corrente de 100 mA, a espécie que predominou em solução foi de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Enquanto com a variação apenas da corrente para 300 mA, a espécie predominante foi o  $\text{Fe}^{2+}$  no mesmo pH. É possível também observar que o

catalisador apresentou uma maior lixiviação de ferro para a solução em pH 3,0 e corrente de 100 mA, porém esta não foi expressiva (veja Figura 22). Em valores de pH mais elevados, o ferro dissolvido reage com as formas hidroxiladas presentes em solução, formando precipitados de hidróxido de ferro (FIRAK, 2015).

Estes resultados demonstram que ocorre baixa contribuição de ferro solúvel, confirmando que a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  ocorre predominantemente em via heterogênea (i.e., via processo EF-hetero), conforme observado nas Figuras 22 e 23. Processo também observado para a reação realizada em valores de pH superiores (4,5 e 5,9); pois é possível observar que ocorre uma menor contribuição de ferro solúvel nestas condições, sendo assim o processo EF-hetero o principal responsável pela degradação de soluções do corante AM em ambas as condições. É importante ressaltar que as Figuras 22 e 23 representam as quantificações das diferentes espécies de ferro nas mesmas condições do planejamento fatorial proposto na Tabela 2. Assim, pode-se concluir que as concentrações lixiviadas não influenciaram os valores de eficiências de descoloração do planejamento fatorial realizado.

Os resultados também comprovam a regeneração eletroquímica do ferro ao longo do processo heterogêneo, pois as três espécies  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e ferro total aparecem quase que paralelamente do início ao fim do processo, sendo que a estrutura da GT apresenta predominantemente  $\text{Fe}^{3+}$ , espécie oxidada em sua estrutura.

#### 4.5 EFEITO DE AGENTE SEQUESTRADOR DE RADICAIS $\cdot\text{OH}$ NO PROCESSO EF-HETERO

Os ensaios realizados na presença de um sequestrador de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) tiveram como finalidade avaliar a contribuição efetiva desses radicais na degradação/descoloração do azo corante AM via processo EF-hetero, empregado neste trabalho.

Considerando as referências consultadas, a catálise com  $\text{Fe}^{3+}$  pode ocorrer sem a participação dos  $\cdot\text{OH}$ , pois a formação do fraco oxidante  $\text{HO}_2\cdot$  é favorecida. Entretanto, como o oxidante  $\text{HO}_2\cdot$  é extremamente fraco, a oxidação

do contaminante é pouco eficiente. Além do fraco radical mencionado, na presença de um sequestrante de radicais hidroxila, a reação pode prosseguir via formação de outros oxidantes, que em alguns casos pode ser capaz de degradar corantes nos primeiros instantes da reação, mas são incapazes de remover completa e rapidamente a descoloração da solução (ZHANG et al., 2008).

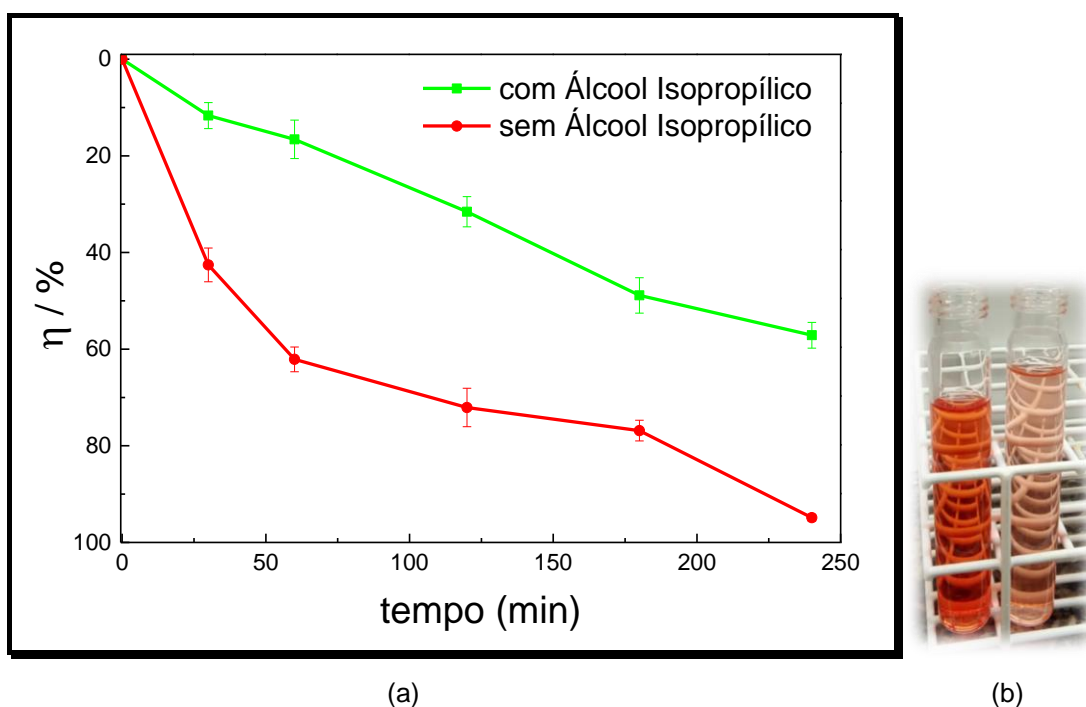
O reagente escolhido para esta finalidade foi álcool isopropílico, o qual foi adicionado na seguinte proporção: 3,0 mL para 250 mL de solução do corante AM = 20 mg L<sup>-1</sup>. As condições experimentais foram: pH = 3,0, I = 100 mA e [GT] = 0,3 g L<sup>-1</sup>. Os ensaios comparativos com e sem adição de álcool isopropílico são apresentados na Figura 24. Conforme podemos observar nesta figura, a presença do agente sequestrante contribuiu para o uma diminuição significativa da eficiência de descoloração da solução do corante AM via processo EF-hetero.

Na presença do álcool isopropílico, a eficiência de descoloração  $\eta$  média alcançada, após 240 min de tratamento foi igual a 57,12%, e na ausência do catalisador, no mesmo tempo de eletrólise, a  $\eta$  média foi igual a 94,87%. Portanto, o sequestrante contribuiu para uma queda de 37,75% em média, na eficiência de descoloração da solução de AM via processo EF-hetero, diferença que foi atribuída à ação do radical  $\cdot\text{OH}$ , que foi consumido pelo agente sequestrante (i.e., álcool isopropílico).

Quando consideramos apenas 50 min de tratamento na Figura 24, vemos que a diferença de  $\eta$  média com e sem sequestrante é ainda maior, com eficiências iguais a 16,58% e 62,11%, na presença e na ausência do sequestrante, respectivamente; o que equivale a uma diferença média (pois os ensaios foram realizados em triplicata) entre os tratamentos de 45,53%. Esta diferença maior para menores tempos de eletrólise pode ser atribuída aos seguintes fatores: nos tempos iniciais as concentrações acumuladas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ainda são relativamente baixas (veja Figura 21) e, aliado ao fato de que a quantidade do sequestrante adicionada foi pequena comparada a concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado (e conseqüentemente também pequena comparada à concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$  formados no seio da solução), o reflexo é uma maior fração de radicais sequestrados nos tempos iniciais de eletrólise. Portanto, justifica-se essa maior diferença de eficiências nos menores tempos de eletrólise via processo EF-hetero.

Se de um lado a eficiência de descoloração  $\eta$  média de soluções do corante AM no processo sem álcool isopropílico atinge 95%, quando adicionado o sequestrador de  $\cdot\text{OH}$  a eficiência média diminui para de 57,12%. Este resultado demonstra que existe uma forte relação entre a presença destes radicais e a melhor eficiência do processo de degradação/descoloração.

**Figura 24** - (a) Eficiência de descoloração  $\eta$  do corante AM via processo EF-hetero na presença e ausência do sequestrador de  $\cdot\text{OH}$  (b) visualização das amostras antes da aplicação do processo e após. Condições experimentais:  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  e  $I = 100 \text{ mA}$ . (Em triplicata)



Fonte. O próprio autor, 2019.

De acordo com a literatura, na presença de um sequestrante de radicais  $\cdot\text{OH}$ , a reação pode prosseguir mediada por outros oxidantes, provavelmente o  $\text{HO}_2\cdot$  e pelos radicais  $\cdot\text{OH}$  formados na superfície do ânodo de rutênio (que atacam o corante AM), via oxidação anódica direta. É importante salientar ainda que, o corante AM também está sendo oxidado pelo peróxido de hidrogênio eletrogerado em solução, mesmo que estes apresentem menor potencial de oxidação (BRILLAS et al., 2015).

Esses resultados corroboram com os obtidos por outros autores, e demonstram que os radicais  $\cdot\text{OH}$  não são as únicas espécies ativas no processo de redução do contaminante. Em Mameri e colaboradores, avaliaram a

contribuição dos radicais  $\cdot\text{OH}$  na fotodegradação do paracetamol via processo Fenton-heterogêneo, na presença do catalisador GT. Também empregaram álcool isopropílico 1% (v/v) como agente sequestrante de radicais  $\cdot\text{OH}$  para estimar a concentração de radicais em solução, porém no caso deste trabalho a contribuição deste radical se mostrou desprezível (MAMERI et al., 2016).

Outro grupo de pesquisadores também acompanharam espectroscopicamente a produção de radical hidroxila com  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido benzóico e avaliaram sua influência na atividade da degradação usando terc-butanol, que é também um sequestrador de  $\cdot\text{OH}$ . Os autores demonstraram que o processo foi extremamente suprimido na presença deste sequestrador de radical hidroxila, bem como quando da ausência do catalisador. Concluíram que a degradação do corante neste processo é dependente da ação deste radical, pois ele é o principal agente oxidante no sistema (JINISHA et al., 2018).

Portanto, ao compararmos a Figura 24 e 15, constatamos que realmente os radicais  $\cdot\text{OH}$  formados no seio da solução, pela decomposição do peróxido de hidrogênio, via reação de Fenton não são os únicos responsáveis pela degradação/descoloração da solução do corante AM via processo EF-hetero, pois a reação acontece, mesmo que em menor proporção.

Na Figura 15 os ensaios foram conduzidos com e sem GT (na ausência de sequestrante), com eficiências médias  $\eta$  iguais a 94,87 e 78,95%, respectivamente. Comparando a  $\eta$  de 78,95% (sem sequestrante – Figura 15) com a  $\eta$  de 57,12% (com GT e sequestrante – Figura 24), vemos que realmente o corante AM foi também degradado por outras espécies no seio da solução, sendo este gradiente médio de 21,83% entre as eficiências de descoloração, que pode ser atribuída a ação de radicais que não são efetivamente sequestrados pelo álcool isopropílico (BRILLAS et al., 2015).

Em um processo EF-hetero integrado, catalisado por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para a degradação do fármaco tetraciclina, com concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , em  $\text{pH} = 3,0$  que alcançou 56,7% de redução do TOC, com lixiviação de ferro praticamente negligenciável e chegando a uma produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $252 \text{ mg L}^{-1}$  em 120 min. Zhang e colaboradores (2017), estudaram o impacto da adição de sequestradores de radical oxidante, através da adição em excesso destes reagentes, afim de avaliar a atividade dos radicais presentes na

degradação; sendo que usaram também o álcool isopropílico como sequestrador de radicais e o etanol como sequestrador de  $O_2$ . A análise dos resultados demonstrou que tanto o radical  $\cdot OH$ , quanto aqueles que reagiram com o etanol apresentam atividade efetiva na degradação do fármaco, sendo que o radical  $\cdot OH$  se apresentou como a principal espécie reativa deste processo, sendo que o cátodo de difusão apresentou boa estabilidade mesmo depois de 5 ciclos (ZHANG et al., 2017).

#### 4.6 ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO POR PROCESSO EF-HOMOGÊNEO

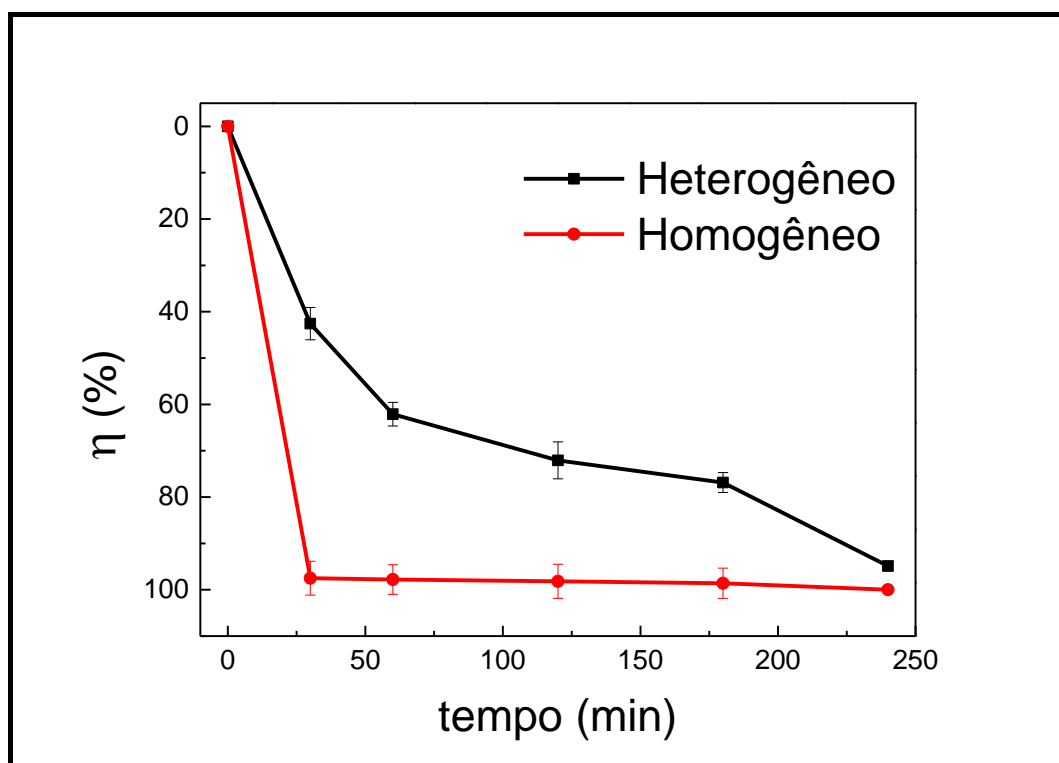
A descoloração e mineralização de corantes são objeto de inúmeros estudos, com intensa utilização da reação tipo Fenton e sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação de luz ultravioleta. A reação de Fenton e/ou Foto-Fenton em sistemas homogêneos é relatada em vários estudos. Em nosso trabalho, o sistema homogêneo foi testado somente a título de comparação, pois vários autores já demonstraram a rápida descoloração de diversos corantes (BRILLAS et al., 2009; ALMEIDA, 2011; GIRAY et al., 2018).

Aqui usamos sulfato ferroso, sendo possível observar que a reação de Fenton homogênea, é extremamente rápida (no nosso caso em 15 min, alcançamos 100% de descoloração), pois a redução na absorbância da solução de corante chega a mais de 70% nos primeiros minutos, sendo que a partir dos próximos minutos já não é mais possível perceber a presença de corante à olho nu. Como pode ser observado na Figura 25, grande parte da atividade da reação de Fenton se concentra nos primeiros 5 min de tratamento, tempo em que se registra a descoloração praticamente completa do corante AM. Geralmente, ocorre concomitantemente ao alto consumo de  $H_2O_2$  e redução na concentração de íons ferrosos, com a consequente formação de íons férricos. A partir deste momento a reação tende a estabilizar, o que leva a um baixo consumo de peróxido e à manutenção da relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (FIRAK, 2015).

As reações de Fenton homogêneas envolvem rápida formação de radicais  $\cdot OH$  devido à decomposição do  $H_2O_2$  por  $Fe^{2+}$ ; com simultânea formação de íons  $Fe^{3+}$  (ALMEIDA, 2011). Porém, como já mencionado anteriormente este processo apresenta algumas desvantagens que tornam mesmos interessante

sua utilização em larga escala. Pois embora a eficiência do processo seja aumentada em pH abaixo de 7,0 e baixas correntes, pode ocorrer liberação de ferro no efluente final, o que pode deixar o processo em desacordo com a resolução CONAMA 430/2011 para posterior descarte no meio ambiente (BRASIL, 2011).

**Figura 25** - Acompanhamento do processo de degradação/descoloração do AM por processo EF na presença de catalisador homogêneo:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH = 3,0 e  $i = 100 \text{ mA}$ . (Em triplicata)



Fonte. O próprio autor, 2019.

Resultados semelhantes também foram alcançados por outros autores para a rápida descoloração de corantes, como em Devi e colaboradores, que alcançaram 100% de descoloração em 16 min para o mesmo corante (AM), usando processo chamado de Photo-Fenton metálico:  $Fe^0 / H_2O_2 / UV$  (Devi et al., 2009). Panda e colaboradores, alcançaram 98% de descoloração em 20 min, para o mesmo corante usando um catalisador sintético mesoporoso do tipo Fenton like heterogêneo:  $Fe_2O_3 - SiO_2$  (PANDA et al., 2011). Também em trabalho de Jinisha e colaboradores (2018), usaram processo EF heterogêneo para degradação de corante e este foi comparado ao EF homogêneo com sulfato

ferroso, nas mesmas condições, alcançando os mesmos 35% de remoção de TOC para ambos os processos, porém concluem que os processos heterogêneos que estão relacionados com reações de eletro-absorção e adsorção são mais interessantes, pois o catalisador pode ser reutilizado e o processo não gera lodo no final do processo.

Se consideramos uma planta industrial, que utilize sistemas homogêneos com geração de lodo, seria necessário avaliar sua disposição final. Estes materiais são dispostos em aterros industriais classe II, sendo que os custos para este procedimento são da ordem de R\$ 200,00 por tonelada, desde que o lodo tenha umidade de 70%. O potencial uso deste lodo na agricultura tem sido estudado. Contudo, dada a grande quantidade de contaminantes como cloretos e sulfatos e contaminantes tóxicos como alguns aromáticos clorados, esta forma de destinação tem sido desconsiderada, dependendo da origem do efluente tratado e de sua constituição (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

#### 4.7 ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO POR VOLTAMETRIA

O monitoramento de processos de degradação de uma grande variedade de contaminantes são muito empregados, seja qual for o sistema utilizado para tal fim. Esses estudos podem auxiliar na melhor compreensão do processo envolvido na degradação de um dado contaminante, assim como pode auxiliar no ajuste, dimensionamento de reatores e até mesmo da avaliação de custos envolvidos no processo empregado. Entretanto, é de conhecimento na comunidade científica que a técnica majoritariamente difundida e empregada para tal fim (i.e., para a determinação de cinéticas de decaimento de concentrações de contaminantes orgânicos recalcitrantes) fundamenta-se basicamente em técnicas cromatográficas, dentre as quais a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Entretanto, técnicas cromatográficas apresentam alguns inconvenientes, dentre os quais: grande consumo de solventes orgânicos tóxicos, demandam demasiado tempo para análises e alto custo envolvido na instrumentação (USLU et al., 2011).

Neste contexto, técnicas voltamétricas surgem como alternativa para contornar essas dificuldades, visto que são técnicas que proporcionam rápida resposta, demandam de instrumentação de baixo custo, simplicidade na

operação, envolvem pouco consumo de amostras, sem a necessidade de tratamento prévio de matrizes complexas, usam pouco ou quase nada de solventes orgânicos tóxicos e apresentam boa reprodutibilidade e robustez. Fatores que justificam a crescente aplicação de técnicas voltamétricas para determinação de grande variedade de compostos, como os fármacos, por exemplo (SALAMAN-NETO 2017; COLDIBELI, et al., 2020).

Portanto, para avaliar o desempenho do sistema comparativamente aos dados de eficiência de descoloração da solução do corante AM via processo EF-hetero, foi empregada a técnica de VPD, a qual é extremamente seletiva e sensível para detecção e quantificação de moléculas orgânicas de alto peso molecular. A Figura 26 apresenta o perfil voltamétrico para diferentes concentrações do corante AM e empregadas para a construção de curva analítica. Esta curva será utilizada para a quantificação de concentrações do corante AM em solução degradada via processo EF-hetero apenas na condição ótima (i.e., em pH 3,0, corrente de 100 mA e com GT 0,3 g L<sup>-1</sup>).

Os parâmetros operacionais da VPD foram otimizados, conforme comentado no item 3.2, sendo eles: a amplitude de modulação ou amplitude de pulso diferencial ( $a$ ) com valor ótimo de 40 mV, a velocidade de varredura de potencial ( $v$ ) com valor ideal de 50 mV s<sup>-1</sup> e o tempo de modulação ( $tm$ ) com valor ideal de 5 ms.

Empregando os parâmetros operacionais otimizados da VPD, a curva analítica foi obtida via sucessivas adições de alíquotas de soluções padrão de corante AM (Figura 26). Os voltamogramas foram obtidos em triplicata. Ademais, o inserto na Figura 26 representa a curva analítica obtida, a qual foi linear no intervalo de concentração do corante AM entre 0,327 e 30,7 mg L<sup>-1</sup>. A respectiva Equação (26) da curva analítica encontrada foi igual a:

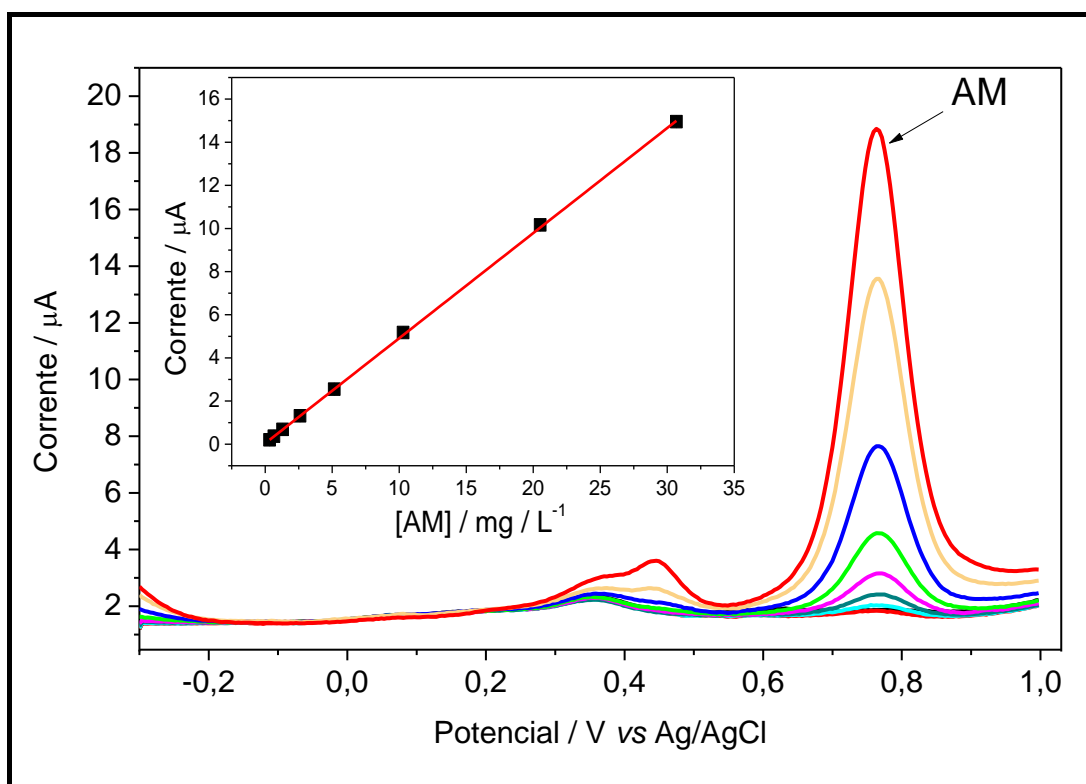
$$I / \mu A = 0,0411 + 0,487 \times ([AM] / \text{mg L}^{-1}) \quad (26)$$

O modelo apresentou uma boa correlação linear, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,9999. Os LD e LQ obtidos foram iguais a 0,0466 e 0,155 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores correspondem às concentrações de  $9,98 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e  $4,73 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores de

limites de quantificação e de detecção mostram que a VPD é uma alternativa excelente frente às técnicas cromatográficas para determinação e quantificação de moléculas orgânicas recalcitrantes, dentre as quais corantes têxteis, mesmo em baixas concentrações.

**Figura 26** - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 3,0$ ) na faixa de concentração do corante AM ( $0,327 - 30,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) e empregadas para construção de curva analítica. Inseto: Curva analítica de AM para o processo de oxidação.

Parâmetros da VPD:  $a = 40 \text{ mV}$ ;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$  e  $tm = 5 \text{ ms}$ .



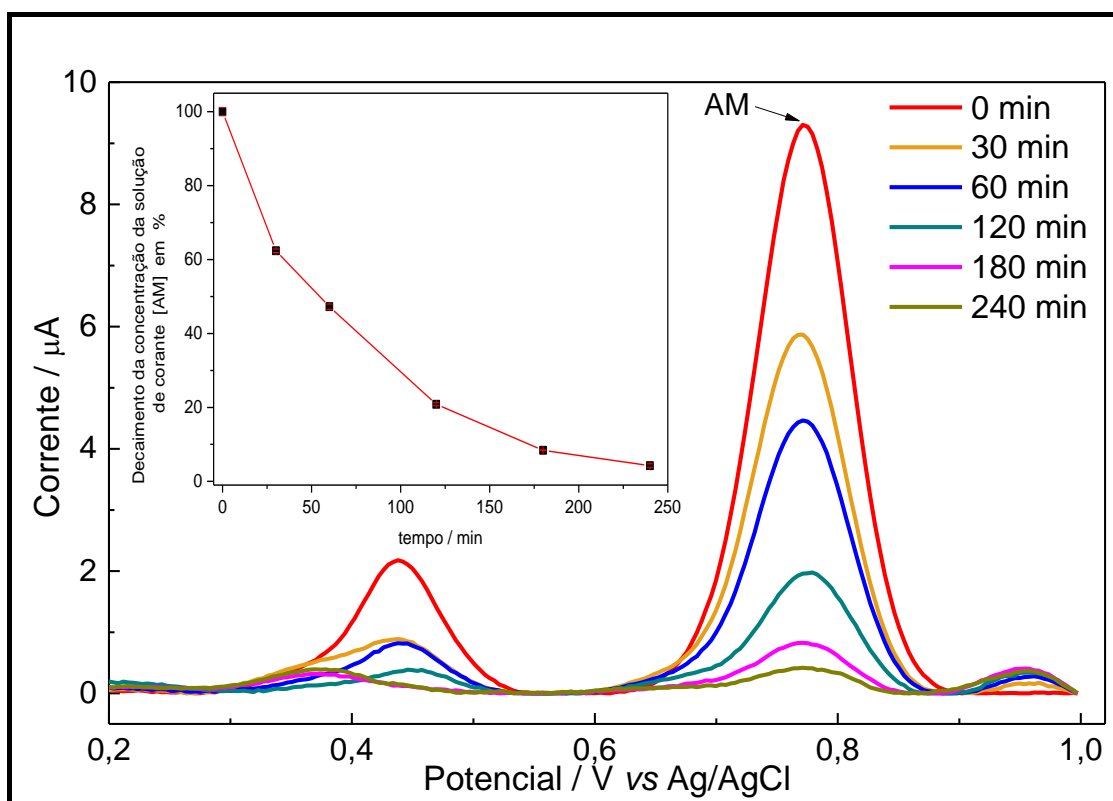
Fonte. O próprio autor, 2019.

Esta metodologia foi utilizada para confirmar a boa resposta da técnica de VPD na detecção de compostos orgânicos recalcitrantes em soluções degradadas, sendo empregada para monitorar o decaimento da concentração de corante AM degradado via processo EF-hetero, como proposto anteriormente. Assim, a Figura 27 apresenta as varreduras de VPD obtidas para diferentes tempos de degradação de soluções do corante AM, conforme metodologia empregada neste trabalho. Conforme se pode observar nesta Figura 27 a corrente de pico em 763 mV (referente à oxidação do corante AM)

caiu com o tempo de eletrólise, correspondendo ao decaimento da concentração do corante AM degradado via processo EF-hetero.

**Figura 27** - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 3,0$ ) para diferentes tempos de degradação das soluções de corante AM via processo EF-hetero, nas seguintes condições experimentais (ótimas):  $\text{pH} = 3,0$ ,  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ . Inseto: decaimento da concentração do corante AM vs. tempo. Triplicata.

Parâmetros da VPD:  $a = 40 \text{ mV}$ ;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$  e  $t_m = 5 \text{ ms}$



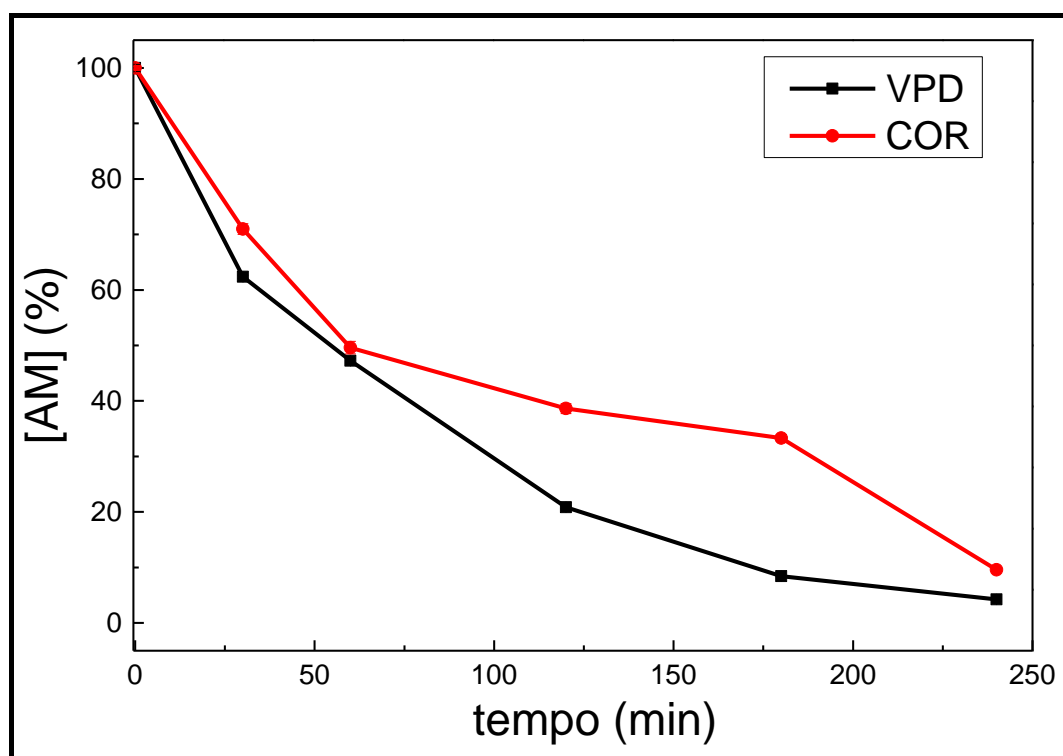
Fonte. O próprio autor, 2019.

O gráfico inserido na Figura 27 mostra que a absorbância da solução contendo corante AM caiu exponencialmente, indicando que a degradação do corante AM via processo EF-hetero seguiu uma cinética de primeira ordem. Isso mostra que houve um ataque contínuo de radicais  $\cdot\text{OH}$  via reação de Fenton. A absorbância caiu 95%, correspondendo a quase total descoloração da solução via processo EF-hetero.

Assim, após as determinações das concentrações das amostras degradadas em função do tempo de eletrólise (nas condições ótimas de operação do sistema), foi plotado o gráfico do decaimento da concentração do corante AM vs. o tempo de degradação. Este perfil pode ser visto no inseto da

Figura 27. Analisando o decaimento por voltametria, é possível constatar que após 240 min de eletrólise, a concentração do corante caiu de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para  $3,22 \text{ mg L}^{-1}$ , o que corresponde a uma degradação de 83,9% do corante presente inicialmente. Ou seja, esses experimentos confirmam que o processo EF-hetero é uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes têxteis.

**Figura 28** - Acompanhamento do processo de degradação/descoloração do AM por processo EF-Heterogêneo por Espectrofotometria e Voltametria de Pulso Diferencial nas seguintes condições experimentais (ótimas):  $[\text{GT}] = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  e  $I = 100 \text{ mA}$



Fonte. O próprio autor, 2019.

Ao analisarmos a Figura 28, é possível observar que ao longo do processo de degradação/descoloração da solução de corante AM, via processo EF-heterogêneo tendo a GT como catalisador, o decaimento da concentração da molécula alvo em solução (acompanhado por VPD), seguiu decaimento semelhante ao apresentado pela redução de cor (acompanhado por Espectrofotometria, aqui representado em função da redução de cor). Estes resultados demonstram que o processo apresenta efetiva eficiência na decomposição que pretendia neste estudo, alcançando excelentes resultados. Onde é possível verificar a que assim como a cor da solução foi ficando

visivelmente mais clara, também a presença da molécula alvo do corante foi se aproximando de concentrações próximas a zero.

#### 4.8 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A cinética química, bem como os seus componentes, aqui incluímos as leis de velocidade, podem oferecer interessantes ferramentas, baseados nos resultados encontrados nos mais diversos processos, que permitem compreender melhor a natureza e o progresso das reações e os prováveis mecanismos determinados experimentalmente. Portanto, colaboram com uma maior compreensão dos processos envolvidos, o que pode proporcionar um melhor controle dos acontecimentos inerentes a cada reação (ATKINS, 2006).

Nos casos onde existe uma dependência em relação à concentração, se dobrarmos a concentração de um reagente em qualquer reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra, o que em muitos casos se confunde com a equação química balanceada da reação. Mas nem sempre a lei de velocidade reflete a estequiometria da reação. O conhecimento da atividade do catalisador no processo, por exemplo possibilita inferir sobre os mecanismos que regem um determinado processo (ATKINS, 2013).

Processos que envolvem a degradação de moléculas orgânicas via processos oxidativos avançados são fortemente influenciados pela concentração inicial do material a ser degradado. Ademais, esses processos são geralmente consistentes com modelos cinéticos de primeira ordem, caracterizados por decaimento exponencial da concentração da molécula alvo. Quando o modelo cinético não se ajusta razoavelmente bem a este modelo, sendo possível ocorrer um ajuste razoável ao modelo, será chamado de pseudo-primeira ordem. Observando o processo de descoloração aplicado neste trabalho é possível observar que o decaimento foi geralmente exponencial nos minutos iniciais, independente das variáveis aplicadas (i.e., pH e corrente).

Como em Youssef e colaboradores (2016) onde estudaram o processo de degradação por Fenton Homogêneo, para o AM e concluíram ser a reação de 2ª ordem, após finalizar a comparação entre os respectivos valores de inclinação das retas, para reação de ordem zero, primeira e de segunda ordem ( $r^2 = 0,48960, 0,69893$  e  $0,86785$ , respectivamente), que correspondem

às constantes de decaimento para a reação de degradação do corante. Alcançando mais de 97,8% da eficiência na degradação, no intervalo de apenas 15 min de reação em pH igual a 2,79.

As cinéticas de degradação de contaminantes via processos baseados na reação de Fenton é bem complexa, devido a formação de diferentes espécies oxidantes, dentre as quais os radicais  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{R}\cdot$ ,  $\text{RO}\cdot$  e  $\text{ROO}\cdot$ . Entretanto, sabe-se que o radical  $\cdot\text{OH}$  tem maior poder de oxidação e é formado em maior quantidade comparado aos radicais mencionados. Em 1993 Sun e Pignatello propuseram um mecanismo no qual o decaimento do contaminante orgânico (representado por RH) em função do tempo se dava pela seguinte Equação diferencial (27):

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}}[\text{RH}][\cdot\text{OH}] + \Sigma[\text{outros oxidantes}][\text{RH}] \quad (27)$$

Considerando que as reações de oxidação do composto orgânico RH promovidas pelos radicais  $\text{R}\cdot$ ,  $\text{RO}\cdot$  e  $\text{ROO}\cdot$  são pouco prováveis, a equação diferencial (27) se reduz a Equação (28):

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}}[\text{RH}][\cdot\text{OH}] \quad (28)$$

Adicionalmente, considerando que a concentração do radical  $\cdot\text{OH}$  atinge rapidamente um valor estacionário (devido a sua contínua produção no seio da solução via reação de Fenton), podemos supor que a concentração deste radical seja constante em função do tempo, e assim introduzimos o termo  $[\cdot\text{OH}]$  na constante de velocidade de segunda ordem  $k_{\text{OH}}$  da Equação (28). Assim, obtemos uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação do composto RH (no nosso caso, do corante têxtil):

$$-d[\text{RH}]/dt = k_1[\text{RH}] \quad (29)$$

que na sua forma integrada se transforma em:

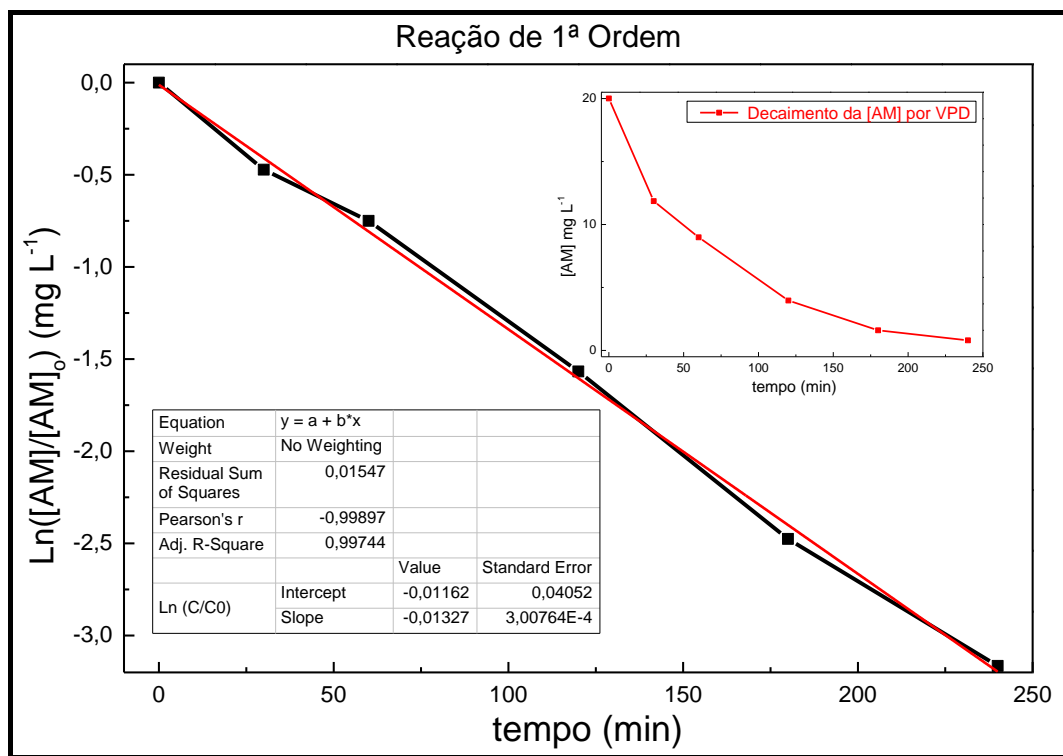
$$\ln[\text{RH}]/dt = \ln[\text{RH}]_0 - k_1[\text{RH}] \quad (30)$$

onde  $k_1$  representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

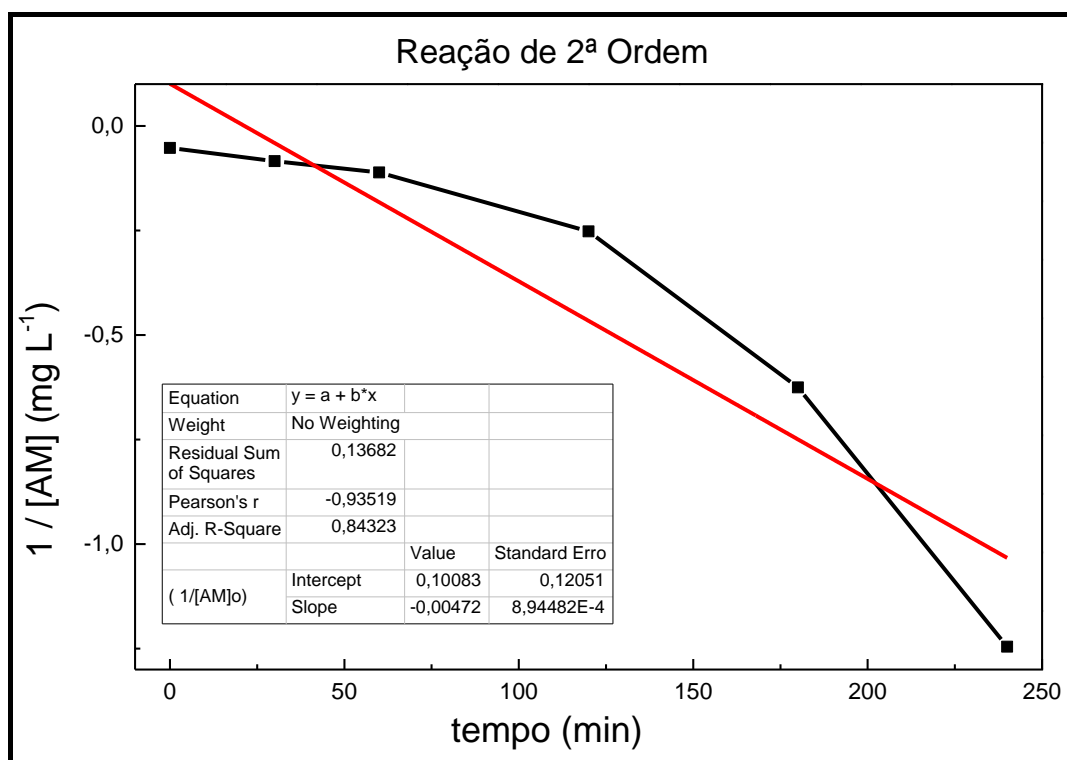
As Figuras 29 (a) e (b) apresentam os ajustes dos decaimentos de concentração do corante via processo EF-hetero para modelos de primeira e de segunda ordem, respectivamente. Pode-se observar que os coeficientes de regressão ( $r^2$ ) de primeira e de segunda ordem foram iguais a 0,99744 e 0,84323, respectivamente. Estes resultados indicam que o modelo de primeira ordem se ajustou melhor em comparação ao de segunda ordem, corroborando com a cinética apresentada para processos de degradação via processo EF (veja Figura 29), onde é demonstrada a aplicação das leis de velocidade para este processo. Além disso, a análise cinética também possibilitou a determinação da respectiva constante de velocidade de decaimento da concentração do corante têxtil via cinética de pseudo-primeira ordem, que apresentou uma constante  $k_1 = 1,32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

A Figura 29 também mostrou que a análise da cinética de degradação confirmada pela técnica de VPD (veja Figura 27), que apresentou ótima redução da concentração inicial da solução do corante AM, por processo EF-hetero, na presença de GT como catalisador. Finalmente, observou-se que a cinética de segunda ordem não apresentou um bom ajuste, confirmando que o radical  $\bullet\text{OH}$  é formado continuamente no processo, podendo então ser tratado como constante durante a degradação via processo EF-hetero. Para a cinética de segunda ordem, a constante de velocidade estimada foi igual a  $k_2 = 4,72 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Figura 29** – Cinética de degradação do corante AM via processo EF-hetero, para a descoloração da solução de corante AM (a) assumindo reação como de pseudo-primeira ordem (b) assumindo reação como de segunda ordem. Condições experimentais (ótimas): pH = 3,0, [GT] = 0,3 g L<sup>-1</sup>, I = 100 mA.



(a)



(b)

Fonte. O próprio autor, 2019.

## 5 CONCLUSÕES

Neste estudo foi constatada a descoloração de soluções do AM via processo EF-hetero, sendo que as melhores condições (condição ótima) foram em pH = 3,0 e corrente de 100 mA. Porém foi evidenciada excelente eficiência também nas demais condições empregadas, com variação de pH e corrente.

Ficou demonstrado que o emprego do planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta, auxiliou na melhor compreensão do processo e na visualização das interações existentes entre as variáveis investigadas (i.e., pH e corrente), bem como a relação direta existente entre a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado e a maior eficiência de descoloração.

Após 240 min de tratamento de soluções do corante via processo EF-hetero, foram encontradas eficiências médias de descoloração de 69% a 95,8% (determinada por técnica colorimétrica) e 83,9% de degradação da molécula alvo em solução, na condição ótima (determinada com auxílio da técnica VPD).

O emprego do sequestrante nos ensaios com adição de álcool isopropílico demonstrou que o radical  $\bullet\text{OH}$  não é o único agente oxidante, nas reações EF-hetero usando a GT como catalisador nos processos de degradação para as soluções de corante AM.

Ademais, estudos que avaliaram a lixiviação do catalisador GT mostraram que as perdas de sítios ativos para a solução foram insignificantes. Foi também comprovada a regeneração eletroquímica das espécies férricas e ferrosas ao longo do processo. Portanto, o catalisador GT demonstrou ser uma excelente alternativa para degradação de contaminantes em efluentes via processos EF-hetero, principalmente se considerada a possibilidade de reuso deste material por mais de um ciclo.

Diante do exposto, é possível concluir que o sistema descrito neste trabalho surge como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

## REFERÊNCIAS

- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: **Livreto Desempenho da Indústria Química Brasileira\_R4\_Abiquim\_DIGITAL\_1** (2018). Acesso em: set. 2019.
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria. Disponível em: [www.abit.org.br/relatorioabit.2018](http://www.abit.org.br/relatorioabit.2018). Acesso em: set. 2019.
- ALMEIDA, L.C.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**. 103. 21–30 (2011)
- ALMEIDA, L.C.; SILVA, B.F.; ZANONI, M.V.B. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO<sub>2</sub>NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: A mechanistic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 734. 43–52 (2014)
- ALMEIDA, L.C.; SILVA, B.F.; ZANONI, M.V.B. Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: Kinetics study and oxidation pathway. **Chemosphere**. 136. 63–71 (2015)
- AMETA, S.C. Introduction. In: **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press. pp. 1-12 (2018)
- ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiental e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science** 11. 387–401 (2016)
- APHA - American Public Health Association, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23<sup>ND</sup> Edition, Washington D.C., USA. (2017)
- ATKINS, P.W. & JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed., 968 p – Porto Alegre: Bookman (2006)
- ATKINS, P.W. & PAULA, J. **Físico-Química: Vol 2**. Tradução de: "Physical chemistry", 9th. – Rio de Janeiro: LTC (2013)
- BAÑUELOS, J.A.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, O.; EL-GHENYMY, A.; GODÍNEZ, L.A.; BRILLAS, E.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F.J. Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of malachite green dye by

heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 767. 40–48 (2014)

BESSEGATO, G.G.; CARDOSO, J.C.; SILVA, B.F.; ZANONI, M.V.B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in acid yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis. B: Environmental**. 180. 161–168 (2015)

BESSEGATO, G.G.; ALMEIDA, L.C.; FERREIRA, S.L.C.; ZANONI, M.V.B. Experimental design as a tool for parameter optimization of photoelectrocatalytic degradation of a textile dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 7. 103264 (2019)

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância (Anvisa). **Resolução nº 105**, de 19 de maio de 1999, Aprova os regulamentos técnicos sobre embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/anexo/anexo\\_0105\\_19\\_05\\_1999.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/anexo/anexo_0105_19_05_1999.pdf). Acesso em: 06 de set. 2019

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre os parâmetros, condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptores. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 02 de dez. 2018

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5**, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/portarias/portaria-de-consolidacao-no-5-de-28-de-setembro-de-2017-1/view>. Acesso em: 05 de jan. 2019

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. **ANA- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS**. É responsável pela implementação da gestão dos recursos hídricos brasileiros. Disponível em: [https://www.ana.gov.br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-sas/arquivos-cobranca/documentos/relacionados/pdf/sitcobcbhsestaduais\\_junho19.pdf](https://www.ana.gov.br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-sas/arquivos-cobranca/documentos/relacionados/pdf/sitcobcbhsestaduais_junho19.pdf). Acesso em: 10 de set. 2019

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**. 109. 6570–6631 (2009)

BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatment of organics in waters using a boron-doped diamond anode: A Review. **J. Mexican Chemical Society**. 58. 239–255 (2014)

BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S.; NETO, B.B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª edição – Campinas /SP: Editora Unicamp (2002)

BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S.; NETO, B.B. **Statistical Design – Chemometrics**, Amsterdam: Elsevier (2006)

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia Têxtil**. Disponível em: [https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia\\_textil.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia_textil.pdf)  
Acesso: 31 de mar. 2019.

CETINKAYA, S.G.; MORCALI, M.H.; AKARSU, S.; ZIBA, C.A.; DOLAZ, M. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater, **Sustainable Environment Research**. 28. 165–170 (2018)

COLDIBELI, B.; CAMPOS, N.S.M.; SALAMANCA-NETO, C.A.R.; SCREMIN, J.; MATTOS, G.J.; MARCHEFAVE, G.G.; SARTORI, E.R. Feasibility of the use of boron-doped diamond electrode coupled to electroanalytical techniques for the individual determination of pravastatin and its association with acetylsalicylic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 862. (2020)

DE BATISTI, A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Chapter 5 - Electrocatalysis in Wastewater Treatment. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**, 119–131 (2018)

DEVI, L. G. KUMAR, S. G.; REDDY, K. M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v 164, 459-67 (2009)

DUTZ, S.; STEINKEA, H.; MIKUTTAB, R.; WOCHEA, S.K., GUGGENBERGERA, G. Impact of organic matter types on surface charge and aggregation of goethite. **Colloids and Surfaces A**. 554. 156–168. (2018)

FIRAK, D.S. **Avaliação dos mecanismos das reações de fenton/foto-fenton em sistemas homogêneos e heterogêneos**. 111 f. Dissertação (mestrado) UTFPR- Curitiba, Departamento de Ciências Exatas (2015)

GANIYU, S.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**. 235.103–129 (2018)

GUARANTINI, C.C.I. & ZANONI, M.V.B., “Corantes Têxteis”, **Química Nova**, v. 23, n. 1, pp. 71-78 (2000)

GUIVARCH, E; TREVIS, S.; LAHITTE, C.; OTURAN, M.A. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v 1. 38 – 44 (2003)

HARRIS, D.C., **Análise Química Quantitativa**. 7<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC (2008)

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6<sup>a</sup> edição. Porto Alegre: Bookman (2009)

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **DIRETRIZ 2004/21/CE**, em vigor desde o primeiro dia de 2005. Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0021:PT:HTML>  
Acesso em: 14 de mar. 2019

JINISHA, R., GANDHIMATHI, S.T., RAMESH, P.V., NIDHEESH, S.V. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by electro-Fenton process using iron-doped mesoporous silica as a heterogeneous catalyst. **Chemosphere** 200. 446–454 (2018)

KHENNAOUI, B.; MALOUKI, M.A. LÓPEZ; M.C., ZEHANI; F.; BOUTAOUI, N.; REDOUANE S.Z.; ZERTAL., A. Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: methyl orange using a local cheap material as a photo catalyst under solar light irradiation. **Optik**. 137. 6–16 (2017)

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, Vol. 25, No. 1, 78-82 (2002)

LEVEC, J. & PINTAR, A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. **Catalysis Today**. 124(3-4) 172–184 (2007)

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R.L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere** (2013)

LIU, D.; ZHANG, H.; WEI, Y.; LIU, B.; LIN, Y.; LI, G., ZHANG, F. Enhanced degradation of ibuprofen by heterogeneous electro-Fenton at circumneutral pH. **Chemosphere**. 209. 998–1006 (2018)

LUNA, L.A.V.; DA SILVA, T.H.G.; NOGUEIRA, R.F.P.; KUMMROWA, F.; UMBUZEIRO G.A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials** 276. 332–338. (2014)

MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; BENACHERINE, M.; EL MEHDI; SERAGHNI, N. SEHILI; T. Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 315.129–137 (2016)

MANENTI D.R.; MÓDENES A.N.; SOARES P.A.; ESPINOZA-QUIÑONES F.R.; BOAVENTURA R.A.R.; BERGAMASCO R.; VILAR V.J.P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 252.120–130 (2014)

MERCK INDEX, ONLINE: **Alaranjado de Metila**. Disponível em: <https://www.rsc.org/Merck-Index/searchresults?sea>  
[http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/en\\_US/-/EUR/ShowDocument-File?Pr](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/en_US/-/EUR/ShowDocument-File?Pr). Acesso em: 13 out. 2019

MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Post discharge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. **IEEE Transactions on plasma science**. 35. 444–453 (2007)

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3<sup>rd</sup> edition (Wiley series in probability and statistics) (2008)

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**. 299. 1–15 (2012)

NIDHEESH, P.V.; OLVERA-VARGAS, H.; OTURAN, N.; OTURAN, M.A. Heterogeneous electro-Fenton process: Principles and applications. **Springer Berlin Heidelberg**, Berlin, Heidelberg (2017)

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.A. Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. 21. 69–72 (1998)

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, 66. 86–91 (2005)

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D., OLIVEIRA; M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. 30. 400–408 (2007)

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. 24. 188–190 (2001)

ORCELLI, T.; DI MAURO, E.; URBANO, A.; VALEZI, D.F.; DA COSTA, A.C.S.; ZAIA, T.B.V.; ZAIA, D.A.M. Study of interaction between glyphosate and goethite using several methodologies: An environmental perspective. **Water Air and Soil Pollution**. 229.150–168 (2018)

OTURAN, M.A.; BRILLAS, E., "Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications", **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, pp. 1-18 (2007)

OTURAN, N.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process: Background, new developments, and applications. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. 193–221(2018)

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite. **Journal of Hazardous Materials** 185. 359–365 (2011)

PERALTA-ZAMORA, P.; PEREIRA, C.M.; TIBURTIUS, E.R.L.; MORAES, S.G.; ROSA, M.A.; MINUSSI, R.C.; DURÁN, N. Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase, **Applied Catalysis B: Environmental**. 42.131–144 (2003)

PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M.A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**. 83. 140–149 (2008)

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production** 64. 24–35 (2014)

POZA-NOGUEIRAS, V.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**. 201. 399–416 (2018)

PUBCHEM DATABASE - National Center for Biotechnology Information. **N,N-Dimethyl-4-nitroaniline**, CID=7491, Disponível em: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N\\_N-Dimethyl-4-nitroaniline](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_N-Dimethyl-4-nitroaniline) (accessed on Feb. 11, 2020). Acesso em 11 fev. 2020

SALAMANCA-NETO, C.A.R. **Emprego do eletrodo de diamante dopado com boro na determinação voltamétrica de metoprolol e de sua associação com hidroclorotiazida**. 73 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, 2017

SALVADOR, T; MARCOLINO JR., L.H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**. 35. 932–938 (2012)

SIRÉS, J.A.; GARRIDO, R.M.; E. BRILLAS; OTURAN, N.; OTURAN, M.A. Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. **Applied Catalysis B: Environmental**. 72. 382–394. (2007)

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**. 269:1–3. 1–16. (2011)

SOTO, P.C., SALAMANCA-NETO, C.A.R., MORAES, J.T.; SARTORI, E.R.; BESSEGATO, G.G.; LOPES, F.; ALMEIDA, L.C. A novel sensing platform based on self-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for methylene blue dye electrochemical monitoring during its electro-Fenton degradation. **Journal of Solid State Electrochemistry**. Published online: 28 January 2020

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**. 28:5. 847–851. (2005)

UMBUZEIRO G.A.; FREEMAN, H.S.; WARREN, S.H.; DE OLIVEIRA, D.P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L.D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. **Chemosphere**. 60. 55–64 (2005)

USLU, B.; OZKAN, S.A. Electroanalytical methods for the determination of pharmaceuticals: A review of recent trends and developments. **Analytical Letters**. 44:16. 2644–2702 (2011)

VACCHI, F.I.; VENDEMIATTI, J.A.S.; SILVA, B.F.; ZANONI, M.V.B.; UMBUZEIRO G.A. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**. 601–602. 230–236 (2017)

WANG, J.L. & XU, L.J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application: Critical Reviews. **Environmental Science and Technology**. 42:3. 251–325 (2012)

WANG, Y.; GAO, Y.; CHEN, L.; ZHANG, H. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. **Catalysis Today**. 252. 107–112 (2015)

WANG, Q.; HUANG, L.; QUAN, X.; LI PUMA, G. Sequential anaerobic and electro-Fenton processes mediated by W and Mo oxides for degradation/mineralization of azo dye methyl orange in photo assisted microbial fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**. 245.672–680 (2019)

YANG, C.; WANG, D.; TANG, Q. The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton-like process, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 45. 2584–2589 (2014)

YANG, W.; ZHOU, M.; CAI, J.; LIANG, L.; REN, G. Ultrahigh yield of hydrogen peroxide on graphite felt cathode modified with electrochemically exfoliated graphene. **Journal Materials Chemistry A**. 5. 8070–8080. (2017)

- YAO, Y.; WANG, L.; SUN, L.; ZHU, S.; HUANG, Z.; MAO, Y.; LU, W.; CHEN, W. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. **Chemical Engineering Science**. 101. 424–431 (2013)
- YEH, K.-J.; CHEN, T.-C.; YOUNG, W.-L. Competitive Removal of Two Contaminants in a Goethite-Catalyzed Fenton Process at Neutral Ph Environmental **Engineering Science**. 30. 47–52 (2013)
- YOUSSEF, N.A.; SHABAN, S. A.; IBRAHIM, F. A.; MAHMOUD. A. S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, **Egyptian Journal of Petroleum**. (2016)
- YU, F.; ZHOU, M.; YU, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation without external aeration. **Electrochimica Acta**. 163. 182–189 (2015)
- ZANONI, M.V.B; YAMANAKA, H. (ORGS.) **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: *Cultura Acadêmica*. 2016
- ZHANG, Y.; ZHENG, J.; QU, X.; CHEN, H. Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. **Chemosphere**. 70. 1518–1524 (2008)
- ZHANG, T.; LI, C.; MA, J.; TIAN, H.; QIANG, Z. Surface hydroxyl groups of synthetic  $\alpha$ -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship /**Applied Catalysis B: Environmental** 82.131–137 (2008)
- ZHANG, L.; DING, X.; AI, ZHIHUI, Design of a visible light driven photo-electrochemical / electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials** 239– 240. 233– 240 (2012)
- ZHANG, C.; ZHOU, M.; YU, X.; MA, L.; YU, F. Modified iron-carbon as heterogeneous electro-Fenton catalyst for organic pollutant degradation in near neutral pH condition: Characterization, degradation activity and stability. **Electrochimica Acta**. 160. 254–262 (2015)
- ZHANG, Y.; GAO, M.; WANG, S.-G.; ZHOU, W.; SANG, Y.; WANG, X.-H. Integrated electro-Fenton process enabled by a rotating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/gas diffusion cathode for simultaneous generation and activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**. 231. 694–704 (2017)
- ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**. 362. 436–450 (2018)
- ZHANG, C.; REN, G.; WANG, N.; YU, X.; YU, F.; ZHANG, Q.; ZHOU, M. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. **Separation and Purification Technology**. 208. 76–82 (2019)

ZHOU, L.; LEI, J.; WANG, L.; LIU, Y.; ZHANG, J. Highly efficient photo-Fenton degradation of methyl orange facilitated by slow light effect and hierarchical porous structure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  photonic crystals. **Applied Catalysis B: Environmental**. 237.1160–1167 (2017)