

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELA YUMI SUGAI

ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE POLUENTES DE EFLUENTES LÍQUIDOS
POR SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO E
GRAFITE: ESTUDO DE CASO DO CONSUMO DO AZO CORANTE TARTRAZINA

CURITIBA

2024

DANIELA YUMI SUGAI

ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE POLUENTES DE EFLUENTES LÍQUIDOS
POR SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO E
GRAFITE: ESTUDO DE CASO DO CONSUMO DO AZO CORANTE TARTRAZINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo.

Coorientadora: Prof(a). Dr(a). Cristina Benincá.

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sugai, Daniela Yumi

Estudo cinético da remoção de poluentes de efluentes líquidos por sistemas eletroquímicos com eletrodos de aço carbono e grafite: estudo de caso do consumo do Azo Corante Tartrazina / Daniela Yumi Sugai. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Everton Fernando Zanoelo

Coorientador: Cristina Benincá

1. Cinética química. 2. Eletrólise. 3. Azocorantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Zanoelo, Everton Fernando. IV. Benincá, Cristina. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DANIELA YUMI SUGAI** intitulada: **ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE POLUENTES DE EFLUENTES LÍQUIDOS POR SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO E GRAFITE: ESTUDO DE CASO DO CONSUMO DO AZO CORANTE TARTRAZINA**, sob orientação do Prof. Dr. EVERTON FERNANDO ZANOELO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 03 de Outubro de 2024.

Assinatura Eletrônica
07/10/2024 15:09:05.0

EVERTON FERNANDO ZANOELO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
08/10/2024 09:05:14.0

ARION ZANDONÁ FILHO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
07/10/2024 10:57:55.0

RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

Assinatura Eletrônica
08/10/2024 10:44:01.0

CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 403020

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 403020

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais, Sérgio e Eliza, e meu irmão, Celso, pelo incentivo e apoio ao longo de toda a jornada.

Ao meu companheiro, Carlos Eduardo, que me apoiou e incentivou em todos os momentos.

Ao Professor Everton, pela orientação e disposição em me orientar, esclarecer as dúvidas e me auxiliar nos experimentos.

À Professora Cristina, pela coorientação, ensinamentos e auxílio nos experimentos.

Aos Professores Ronald, Carlos e Arion por aceitarem o convite para a banca de defesa e pelas contribuições neste estudo.

Aos amigos do LETEX, em especial o Thiago e Ivan, pela companhia e ajuda nos experimentos. E, novamente, ao Ivan como técnico de laboratório do PPGEQ, por todas as análises realizadas.

À um grande amigo, Wellington Balmant (*in memoriam*), por toda amizade, incentivo e ensinamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), por disponibilizar o equipamento para as análises de DRX e as análises de MEV e EDS, respectivamente.

A todos os amigos, colegas, professores e a secretária do PPGEQ, Cintya, que de alguma forma fizeram sua contribuição para a realização deste trabalho, expresso minha sincera gratidão.

RESUMO

Nas últimas décadas, a industrialização e uma maior consciência em relação aos efeitos nocivos dos poluentes para o ecossistema ocasionaram um aumento na investigação de técnicas e na instalação de unidades para tratamento de efluentes, em especial com o objetivo de remover compostos recalcitrantes. Neste contexto, processos eletroquímicos têm surgido como uma opção viável em complemento aos tratamentos físico-químicos e microbiológicos convencionais. Tipicamente, estes métodos eletroquímicos visam converter os poluentes persistentes em gás carbônico e água (i.e., visam mineralizar o poluente) por reações eletroquímicas que geram oxidantes fortes como os radicais hidroxila, hidroperoxila e superóxido. Neste trabalho, em oposição a este direcionamento convencional, são investigados dois distintos métodos eletroquímicos de tratamento de poluentes persistentes em que os mecanismos principais de remoção envolvem a geração *in situ* de um adsorvente e de um oxidante forte distinto dos radicais citados, respectivamente. No primeiro sistema, utilizou-se um ânodo de aço carbono que devido à oxidação eletroquímica gerou íons ferrosos e férricos que quando hidrolisados formaram ulteriores íons de ferro envolvidos em reações de precipitação de hidróxidos ferrosos e férricos. Além disso, os efeitos do pH inicial, da corrente elétrica, e da concentração de NaCl sobre as eficiências de corrente das principais reações na superfície dos eletrodos foram examinados. A lama eletrogerada de oxihidróxidos de ferro foi empregada como adsorvente, apresentando uma rápida e alta capacidade de adsorção de tartrazina (corante azo de baixo custo amplamente utilizado na indústria) de no máximo aproximadamente 200 mg por g de adsorvente. Experimentos de adsorção na temperatura constante de aproximadamente 25 °C com diferentes concentrações iniciais de tartrazina permitiram representar o sistema no equilíbrio com a isoterma de Langmuir e, apresentaram um rendimento de remoção de 40 a 95% do corante, dependendo da concentração inicial da tartrazina. O segundo sistema eletroquímico investigado envolveu a utilização de ânodos de grafite, onde os íons de cloro formados por solubilização de cloreto de sódio (eletrólito) foram oxidados com conseqüente eletrogeração de cloro molecular que após hidrólise foi majoritariamente convertido em ácido hipocloroso. Esta espécie, por sua vez, juntamente com reações redox na superfície do ânodo e cátodo, causaram a remoção quase completa da tartrazina. Nesta etapa, os experimentos foram conduzidos em reatores eletroquímicos com célula única e meias-células, em diferentes correntes, concentrações de NaCl e concentrações iniciais de tartrazina. A cinética de geração dos oxihidróxidos de ferro a partir de reações envolvendo eletrodos de ferro, a cinética de adsorção de tartrazina com estes sólidos como adsorventes, bem como a cinética de oxidação (direta e indireta) e redução de tartrazina no sistema eletroquímico com eletrodos de grafite foi examinada experimentalmente e descrita com modelos cinéticos detalhados. Em ambos os sistemas eletroquímicos examinados, o material utilizado como ânodo foi empregado como cátodo, as eficiências de corrente das reações redox na superfície dos eletrodos foram determinadas por experimentos em uma célula de Hoffman, a tartrazina foi quantificada por método espectrofotométrico, e os sólidos gerados foram analisados por DRX, MEV, e EDS a fim de identificar as fases cristalinas destes, examinar a morfologia e quantificar a composição elementar superficial dos sólidos obtidos, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Eficiência de corrente. Eletrólise. Eletrodos de ferro zero valente. Eletrodos de grafite. Cinética.

ABSTRACT

In recent decades, industrialization and greater awareness regarding the effects of harmful substances on the ecosystem have led to an increase in research into techniques and in the installation of units for effluent treatment, especially with the aim of removing recalcitrant contaminants. In this context, electrochemical processes have emerged as a viable options to complement conventional physicochemical and microbiological treatments. Typically, these electrochemical methods aim to convert persistent polluting substances into carbon dioxide and water (that is, they aim to mineralize the pollutant) by electrochemical reactions that generate strong oxidants such as hydroxyl, hydroperoxyl and superoxide radicals. In this work, as opposed to this conventional approach, two distinct electrochemical methods of treating persistent pollutants are investigated in which the main removal mechanisms involve the *in situ* generation of an adsorbent and a strong oxidant distinct from the aforementioned radicals, respectively. In the first system, a carbon steel anode was used which, due to electrochemical oxidation, generated ferrous and ferric ions that were hydrolyzed to form iron ions involved in precipitation reactions of ferrous and ferric hydroxides. Moreover, the effects of initial pH, electrical current, and NaCl concentration on the current efficiencies for the major reactions taken place on the surface of the electrodes were examined. The electrogenerated iron oxyhydroxides were used as adsorbent, presenting a fast and high adsorption capacity for tartrazine (a low-cost azo dye widely used in industry) of approximately 200 mg per g of adsorbent. Adsorption experiments at a constant temperature of approximately 25 °C with different initial tartrazine concentrations allowed the system to be represented in equilibrium with the Langmuir isotherm and, it was observed a removal of 40 to 95% of tartrazine for different initial concentrations of the dye. The second electrochemical system investigated involved the use of graphite anodes, where chlorine ions formed by solubilization of sodium chloride (electrolyte) were oxidized with consequent electrogeneration of molecular chlorine, which after hydrolysis was mostly converted into hypochlorous acid. This specie, in turn, together with redox reactions on the surface of the anode and cathode caused almost complete removal of tartrazine. At this stage, the experiments were conducted in single-cell and in half-cell electrochemical reactors, at different currents, NaCl concentrations and initial tartrazine concentrations. The kinetics of generation of iron oxyhydroxides from reactions involving iron electrodes, the kinetics of tartrazine adsorption with these solids as adsorbents, as well as the kinetics of oxidation (direct and indirect) and reduction of tartrazine in the electrochemical system with graphite electrodes has been examined experimentally and described with detailed kinetic models. In both electrochemical systems examined, the material used as anode was used as cathode, the current efficiencies of redox reactions on the surface of the electrodes were determined by experiments in a Hoffman cell, tartrazine was quantified by spectrophotometric method, and the solids generated were analyzed by XRD, SEM, and EDS in order to identify their composition, examine the morphology and quantify the elemental composition, respectively.

KEYWORDS: Current efficiency. Electrolysis. Zero valent iron electrodes. Graphite electrodes. Kinetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. FÓRMULA MOLECULAR DA TARTRAZINA	36
Figura 2. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO.....	41
Figura 3. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS FERRO, FERRO TOTAL SOLÚVEL E INSOLÚVEL E PRÓTONS	43
Figura 4. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA REMOÇÃO DE TARTRAZINA COM MEIAS-CÉLULAS.....	49
Figura 5. NÚMERO DE MOLES DO GÁS HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO	62
Figura 6. NÚMERO DE MOLES DO GÁS HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO	62
Figura 7. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A	65
Figura 8. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A	66
Figura 9. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A	66
Figura 10. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A	67
Figura 11. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A E ELETRODOS DE AÇO CARBONO	67
Figura 12. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E ELETRODOS DE AÇO CARBONO	68
Figura 13. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL (OU HIDRÓXIDO FERROSO SÓLIDO) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $pH_0 = 7,0$	70
Figura 14. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL (OU HIDRÓXIDO FÉRRICO SÓLIDO) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $pH_0 = 7,0$	70
Figura 15. CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $pH_0 = 7,0$	71
Figura 16. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS FERROSOS PARA DIFERENTES ÁREAS IMERSAS DO ELETRODO	71

Figura 17. DIFRATOGRAMA DRX DOS OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO	72
Figura 18. REMOÇÃO DE TARTRAZINA NA FASE LÍQUIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO POR ADSORÇÃO EM OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO.....	74
Figura 19. CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE TARTRAZINA NO ADSORVENTE VS CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE TARTRAZINA NO LÍQUIDO.....	75
Figura 20. IMAGENS DE MEV DOS OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO ANTES E APÓS A ADSORÇÃO	76
Figura 21. ESPECTROS EDS DOS OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO ANTES E APÓS A ADSORÇÃO	77
Figura 22. CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE.....	79
Figura 23. CONCENTRAÇÃO DOS GASES EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE.....	80
Figura 24. CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HIPOCLOROSO NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE.....	81
Figura 25. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i =$ $0,10$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA.....	82
Figura 26. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i =$ $0,20$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA.....	82
Figura 27. CONCENTRAÇÃO DE CLORO LIVRE NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA	83
Figura 28. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA.....	84
Figura 29. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,20$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA.....	84
Figura 30. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRÓLISE EM MEIAS-CÉLULAS.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. VALORES DO POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO (E°) DE ESPÉCIES OXIDANTES	20
Tabela 2. MECANISMO DE REAÇÕES DO PROCESSO FENTON (REAÇÕES DE R3 A R18) E REAÇÕES DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA (REAÇÕES R1 E R2)	21
Tabela 3. REAÇÕES NOS ELETRODOS DE AÇO CARBONO	24
Tabela 4: REAÇÕES GERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO <i>IN SITU</i>	25
Tabela 5. REAÇÕES NOS ELETRODOS DE GRAFITE.....	34
Tabela 6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO	42
Tabela 7. CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO	44
Tabela 8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REMOÇÃO TARTRAZINA ELETRODOS GRAFITE E CÉLULAS ÚNICAS	47
Tabela 9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A ADSORÇÃO	50
Tabela 10. MODELO CINÉTICO PARA ELETROGERAÇÃO DE OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO.....	52
Tabela 11. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E VALORES AJUSTADOS PARA A EFICIÊNCIA DE CARGA	65
Tabela 12. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A ADSORÇÃO	73

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BDF	Método implícito de múltiplos pontos
BET	Método BET ou Teoria de Adsorção Multimolecular
BWG	Birmingham Wire Gauge (medida de arame de Birmingham)
DRX	Difratômetro de Raios X
EC	Eletrocoagulação
DPD	N,N-dietil-P-Fenilenodiamina
EDO	Equação diferencial ordinária
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EF	Eletro-Fenton
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
OD	Oxigênio Dissolvido
OHF	Oxihidróxidos de ferro
PE	Peroxidação eletroquímica
PEOAs	Processos eletroquímicos de oxidação avançada
POAs	Processos oxidativos avançados
SCW	Tratamentos com água supercrítica
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de superfície total de adsorventes eletrogerados de ferro
C_T	Concentração de tartrazina na fase líquida (mg L^{-1})
C_{Te}	Concentração de equilíbrio de tartrazina na fase líquida (mg L^{-1})
C_{T0}	Concentração inicial de tartrazina (mg L^{-1})
Cl^-	Íons cloro
CO_2	Dióxido de carbono
e^-	Elétron
E_nC	Consumo de energia (kWh kg^{-1})
F	Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
Fe^0	Ferro zero valente ou ferro metálico
Fe^{2+}	Íon ferroso

Fe^{3+}	Íon férrico
Fe(II)	Espécies ferrosas
Fe(III)	Espécies férricas
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2	Hidrogênio
H^+	Próton
$\text{HO}\cdot$	Radical hidroxila
HO^-	Íon hidroxila
$\text{HO}_2\cdot$	Radical hidroperoxila
i	Corrente elétrica (A)
k	Coeficiente de transferência de tartrazina da superfície do líquido para a superfície do adsorvente
K	Constante de equilíbrio de adsorção
m	Massa de hidróxidos de ferro eletrogerados
n	Número de mols
NaCl	Cloreto de sódio
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
$\text{O}_2\cdot^-$	Radical superóxido
P	Pressão (kPa)
r	Taxa de reação
$S_{\text{Fe}^{3+}}$	Seletividade do íon férrico
Tart	Tartrazina
U	Voltagem (V)
V	Volume reacional (L)
$Y_{T,e}$	Rendimento da remoção de tartrazina
W_{14}	Peso molecular de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$
W_{15}	Peso molecular $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$
W_m	Quantidade de espécie adsorvente necessária para formar uma monocamada
W_T	Concentração de tartrazina no adsorvente
W_{Te}	Concentração de equilíbrio de tartrazina no adsorvente

SÍMBOLOS GREGOS

α	nível de significância
η	Rendimento farádico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES	19
2.1.1 Processo Fenton	20
2.2 MECANISMO DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODO DE AÇO CARBONO	22
2.2.1 Principais reações eletroquímicas em ânodo e cátodo de aço carbono	23
2.2.2 Eletro-Fenton	24
2.2.3 Peroxidação eletroquímica	26
2.2.4 Eletrocoagulação	26
2.2.5 Adsorção	27
2.3 ÓXIDOS E OXIHIDRÓXIDOS GERADOS POR OXIDAÇÃO DE FERRO METÁLICO	29
2.4 EFICIÊNCIA FARÁDICA	31
2.5 MECANISMO DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE GRAFITE	33
2.5.1 Principais reações eletroquímicas em ânodo e cátodo de grafite	33
2.5.2 Eletro-fenton grafite	34
2.5.3 Eletrooxidação	35
2.6 TARTRAZINA	36
2.7 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO	37
OBJETIVOS	38
2.8 OBJETIVO GERAL	38
2.9 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS	40
3.2.1 Eletroquímicos com eletrodos de aço carbono	40
3.2.1.1 Célula de Hoffman	40
3.2.1.2 Reator eletroquímico agitado com célula única	42
3.2.2 Eletroquímicos eletrodos de grafite	45
3.2.2.1 Célula de Hoffman	45

3.2.2.2 Reator eletroquímico agitado com célula única	46
3.2.2.3 Reator eletroquímico agitado com meias-células	47
3.2.3 Adsorção	49
3.3 MODELAGEM DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO.....	50
3.3.1 Cinética de geração de oxihidróxidos de ferro	50
3.3.2 Cinética de adsorção de Tartrazina.....	53
3.4 MÉTODOS DE MEDIDA DAS RESPOSTAS DE INTERESSE	54
3.4.1 Metodologia das análises	54
3.4.1.1 Determinação de oxigênio e hidrogênio	54
3.4.1.2 Determinação de cloro livre	55
3.4.1.3 Determinação de prótons	56
3.4.1.4 Determinação Fe ²⁺ e Fe ³⁺ solúveis.....	56
3.4.1.5 Determinação ferro total	57
3.4.1.6 Determinação tartrazina	57
3.4.1.7 Preparação amostra DRX.....	57
3.4.1.8 Preparação amostra BET	58
3.4.1.9 Preparação amostra MEV e EDS	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO	59
4.2 EXPERIMENTOS ADSORÇÃO	72
4.3 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE GRAFITE.....	78
5 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento tecnológico e o crescimento populacional, a poluição da água por compostos persistentes, como os corantes, produtos de higiene pessoal, pesticidas e herbicidas, tem se tornado cada vez maior e mais complexa em termos de mitigação. Além disso, os tratamentos convencionais encontram dificuldades para degradar esses compostos orgânicos e por esta razão não podem mais ser aplicados isoladamente (TIBURTIUS et al., 2004). Neste cenário, processos de oxidação avançados (POAs) têm surgido como uma ótima opção complementar aos métodos primários (físico-químicos) e secundários (microbiológicos) tradicionais de tratamento de efluentes industriais, pois baseiam-se na produção de radicais com alto poder oxidativo. Estes oxidantes fortes, como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), são em geral não seletivos e capazes de degradar ou mineralizar os poluentes recalcitrantes de forma rápida e com altos rendimentos de remoção (BRILLAS et al., 2009; DENG E ZHAO, 2015).

Destes POAs, o mais conhecido e estudado é provavelmente o processo Fenton. Este processo se caracteriza pela reação de iniciação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio aquoso gerando o radical hidroxila. Os íons de Fe(II) provém da dissolução de um sal de ferro, tipicamente o sulfato ferroso (ARANA et al., 2001; NOGUEIRA et al., 2007). Apesar de muito eficaz, este processo apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de adição de um sal de ferro ao meio reacional, o que invariavelmente ocasiona a formação não desejada de grandes quantidades de precipitado rico em ferro, que por sua vez demandam ulterior preocupação quanto à disposição. O custo dos reagentes, riscos associados ao armazenamento (principalmente do H_2O_2), e a dificuldade de automação, controle e otimização da operação também são aspectos negativos desta técnica.

A fim de contornar muitos destes problemas do processo Fenton (MOUSSET et al., 2016; NIDHEESH et al., 2018), surgiram tecnologias para produção *in situ* dos reagentes primários das reações Fenton. No caso de adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional, combinada com a geração *in situ* de íons ferrosos por processo eletroquímico, o método é tipicamente reportado na literatura como peroxidação eletroquímica. Neste e em outros processos tipo-Fenton, uma vez definidas as concentrações dos reagentes primários das reações Fenton no meio reacional (i.e., Fe^{2+} e H_2O_2), a disponibilidade dos radicais oxidantes que

determinarão a degradação do poluente será definida por um conjunto de reações conhecidas, na maior parte elementares, extensivamente reportadas na literatura (ANDREOZZI et al., 2000; KANG et al., 2002; KUSIC et al., 2006; PONTES et al., 2010; LI e CHENG, 2021).

Neste contexto, o primeiro sistema eletroquímico investigado nesta tese, envolvendo eletrodos de aço carbono, teve como motivação inicial sanar dúvidas recorrentes na literatura quanto as seletividades e/ou rendimentos das reações de formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} a partir da oxidação eletroquímica do ferro zero valente no ânodo. Em outras palavras, esta etapa foi inicialmente focada na determinação das eficiências de corrente das reações de oxidação do ferro zero valente para geração destas espécies iônicas, em especial de Fe^{2+} (reagente primário da peroxidação eletroquímica). Neste caso, este parâmetro, também reportado na literatura como eficiência farádica, eficiência de Coulomb, rendimento farádico, rendimento de corrente e rendimento de carga, define a razão entre a taxa de perda de elétrons do ferro metálico nas reações de oxidação que geram cada um dos íons citados e a taxa total de perda de elétrons devido às reações no ânodo. De fato, este objetivo foi perseguido durante o estudo e gerou resultados consistentes e esclarecedores de que os rendimentos de Fe^{2+} e de Fe^{3+} a partir da oxidação eletroquímica do ferro metálico são de aproximadamente 28 e 72 %, respectivamente. Entretanto, esta primeira etapa da tese não prosseguiu no sentido de utilizar esta informação para descrever a cinética de degradação da tartrazina por peroxidação eletroquímica, mas de aplicá-la com o propósito de examinar o potencial de adsorção de tartrazina na lama de oxihidróxidos de ferro, tipicamente tratada como um subproduto da peroxidação eletroquímica. Há de se destacar que este adsorvente pode ser gerado de forma barata e controlada, e elimina a necessidade de se estocar e utilizar um produto corrosivo como o peróxido de hidrogênio, o qual seria necessário no caso de aplicação do processo de peroxidação eletroquímica.

Deve-se ressaltar que este primeiro procedimento de remoção da tartrazina assemelha-se, mas não deve ser confundido, com a eletrocoagulação. Esta última, aplicada para tratamento de um efluente real, remove o composto recalcitrante por combinação de adsorção do poluente na fração insolúvel do coagulante e na matéria sólida naturalmente dispersa no efluente, a qual é agregada pela ação de neutralização de cargas do agente de coagulação e separada da fração líquida por sedimentação. No presente procedimento, porém, o único mecanismo de remoção

do poluente foi a adsorção deste na lama intencionalmente eletrogerada por oxidação do ânodo de aço carbono, o que ocorreu em etapa subsequente à de eletrogeração do sólido adsorvente.

Em sintonia com o objetivo maior desta tese de explorar processos eletroquímicos que possam eliminar inconvenientes dos POAs usuais, a segunda etapa deste trabalho envolveu a investigação de um sistema eletroquímico de degradação da tartrazina por utilização de ânodos pouco ou não reativos, priorizando a não formação de lama como subproduto. Em particular, optou-se por empregar eletrodos de grafite, pois o ânodo é pouco reativo e o cátodo oferece o potencial de eletrogeração *in situ* e controlada de peróxido de hidrogênio sob condições particulares de operação.

A cinética de ambos os sistemas eletroquímicos foi examinada detalhadamente. Os experimentos cinéticos foram conduzidos a fim de avaliar o efeito dos seguintes fatores: pH inicial, corrente elétrica, concentração de eletrólito (NaCl), concentração inicial do poluente. No primeiro sistema, avaliou-se o efeito dos três primeiros fatores sobre a eficiência de corrente das principais reações na superfície dos eletrodos, e do último sobre a cinética de adsorção. No segundo sistema avaliou-se a influência de todas as variáveis de operação citadas sobre a cinética de remoção da tartrazina pelo método eletroquímico proposto. Os resultados obtidos nestes sistemas, inclusive a modelagem cinética, são detalhadamente reportados em dois diferentes artigos escritos pelo autor desta tese e colaboradores (SUGAI et al., 2023; SUGAI et al., 2024).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES

Os métodos ou tecnologias existentes para a oxidação de compostos orgânicos persistentes podem ser separados em duas categorias, os processos químicos oxidativos convencionais e os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os processos oxidativos convencionais caracterizam-se pela adição direta de agentes oxidantes ao meio reacional, sendo alguns exemplos desses agentes o oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, e permanganato de potássio (LIDE, 2003). Entretanto, existem alguns compostos recalcitrantes (compostos orgânicos de difícil degradação) que são resistentes à ação direta desses agentes oxidantes convencionais e assim, processos de oxidação avançados se tornam necessários.

Os POAs possuem em comum a geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) em suas reações. Este radical possui um potencial de oxidação bem elevado, desta forma, são altamente reativos, são capazes de decompor e oxidar vários compostos persistentes e não são seletivos (PIGNATELLO et al., 2006). A Tabela 1 apresenta os valores de potencial padrão de redução dos agentes oxidantes citados anteriormente.

Dependendo da natureza dos compostos recalcitrantes, o ataque inicial nas reações de geração de radicais pode ser dividido em três: transferência eletrônica, no caso de hidrocarbonetos clorados, abstração de um átomo de hidrogênio, no caso de hidrocarbonetos alifáticos ou, adição eletrofilica, no caso de compostos aromáticos ou hidrocarbonetos insaturados (PERA-TITUS, 2004; BRITO e SILVA, 2012).

Uma das vantagens dos POAs são a capacidade destrutiva em seus tratamentos, ou seja, ao invés de apenas transferirem de fase os poluentes orgânicos (como em processos de filtração e adsorção), os poluentes são degradados através de reações químicas de oxirredução, mineralizando a maioria dos compostos orgânicos (TIBURTIUS et al., 2004).

Os POAs podem ser divididos em dois grupos: *i*) processos homogêneos, nos quais a geração de radicais é realizada em uma única fase (CHAMARRO et al., 2001); *ii*) processos heterogêneos, com a adição de um catalisador, ou reagentes e produtos gasosos ou sólidos (CHWEI et al., 2008). Podem ser ainda subdivididos em

processos que envolvem a reação Fenton e processos que geram os radicais oxidantes sem a reação Fenton (como os tratamentos com água supercrítica (SCW) (homogêneo ou heterogêneo) e o sistema ozônio/ultravioleta (heterogêneo)).

TABELA 1. VALORES DO POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO (E°) DE ESPÉCIES OXIDANTES

Espécie	E° (V)
O ₂	+1,23
O ₃	+2,07
H ₂ O ₂	+1,77
ClO ₂	+1,50
HO [•]	+2,80
HO ₂ [•]	+1,46

Fonte: Adaptado de Pera-Titus et al. (2004)

2.1.1 Processo Fenton

O processo Fenton originou-se de uma publicação realizada por Henry Fenton em 1894. Este artigo reporta um experimento que envolvia uma mistura de íons Fe²⁺ (provenientes de sais ferrosos) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a oxidação e destruição do ácido tartárico (FENTON, 1894). O processo envolve uma série de reações em cadeia apresentadas na Tabela 2 (NOGUEIRA et al., 2007, de SOUZA et al., 2020). Dentre estas, destacam-se as reações (R3) e (R4), as quais geram os radicais hidroxila e hidroperoxila, respectivamente. A reação principal é a (R3) por gerar os radicais hidroxila, que apresentam um maior potencial de oxidação quando comparados aos radicais hidroperoxila (ver Tabela 2), mas principalmente por ser a reação de iniciação de cadeia que origina todos os compostos intermediários do sistema reacional. Cabe ainda destacar que o sistema reacional é frequentemente, e de forma equivocada, classificado como catalítico, devido a regeneração de íons ferrosos a partir da reação (R4).

Um aspecto prático importante relacionado ao processo Fenton é que se deve ter cuidado em alimentar os reagentes primários (Fe²⁺ e H₂O₂) em proporção estequiométrica a fim de evitar que qualquer um dos dois esteja em grande excesso, visto que ambos participam de reações com os radicais gerados (R6, R7 e R12, R13) reduzindo a disponibilidade destas espécies para reações de oxidação com os

poluentes persistentes (NOGUEIRA et al., 2007). Cabe ainda destacar que ambos os reagentes primários em questão são compostos com limites de concentrações em águas de despejo, cuja fração não convertida deve ser atentamente observada, e, portanto, evitada por adição dos mesmos em proporções estequiométricas. Devido às reações múltiplas, esta desejada proporção estequiométrica não é prontamente estabelecida, mas é dependente da completa descrição da cinética de reação. Neste sentido, a razão recomendada entre a concentração inicial de íons ferrosos e a concentração de peróxido de hidrogênio tem sido definida empiricamente entre aproximadamente 0,02 e 0,2 (BENINCÁ et al., 2012; CAMACHO et al., 2020).

TABELA 2. MECANISMO DE REAÇÕES DO PROCESSO FENTON (REAÇÕES DE R3 A R18) E REAÇÕES DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA (REAÇÕES R1 E R2)

As espécies apresentadas na tabela a seguir encontram-se no estado aquoso, exceto aquelas no qual o estado físico é indicado junto à espécie.

Reação	
$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	(R1)
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	(R2)
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$	(R3)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	(R4)
$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_{2(g)}$	(R5)
$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	(R6)
$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(R7)
$HO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O_2$	(R8)
$HO\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_{(aq)} + O_{2(g)}$	(R9)
$HO_2\cdot \rightarrow O_2^{\cdot-}$	(R10)
$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO_2\cdot$	(R11)
$HO_2\cdot + Fe^{2+} (+H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	(R12)
$O_2^{\cdot-} + Fe^{2+} (+2H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	(R13)
$O_2^{\cdot-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_{2(g)}$	(R14)
$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_{2(g)}$	(R15)
$HO\cdot + O_2^{\cdot-} \rightarrow O_2 + OH^-$	(R16)
$HO_2\cdot + O_2^{\cdot-} (+H^+) \rightarrow H_2O_2 + O_{2(g)}$	(R17)
$HO\cdot + HO_2\cdot \rightarrow HO_2\cdot + OH^-$	(R18)

Fonte: Adaptado de De Souza et al., (2020)

O pH inicial da reação deve ser atentamente observado. Diversos autores reportam um pH ótimo na faixa de 2,5 a 3,0 (PÉREZ et al., 2002; ALATON et al. 2009). Esta recomendação surge da necessidade de se manter principalmente os íons ferrosos, mais os férricos, solúveis no efluente a fim de reagirem diretamente com o peróxido de hidrogênio, bem como para evitar a excessiva formação de lama que tipicamente ocorre por precipitação de hidróxidos de ferro II e III em pHs neutros à básicos. pHs excessivamente ácidos ($< 2,5$) também devem ser evitados, pois o excesso de prótons pode ocasionar reações indesejadas entre esta espécie e radicais oxidantes (R11, R12, R13, R17) presentes no meio, bem como favorecer reações paralelas de consumo de peróxido de hidrogênio que contribuiriam negativamente para a produção dos principais radicais oxidantes (SPINKS e WOODS, 1990; MASTEN et al., 1994; GALLARD e LAAT 1999; GALLARD e LAAT, 2000; PÉREZ et al., 2002; GOGATE e PANDIT, 2004; ALATON et al., 2009; WEI et al., 2013; MANSOORIAN et al., 2014; LITTER e SLODOWICZ, 2017; van GENUCHTEN et al., 2018; AHILE et al., 2020).

Em termos práticos, o processo apresenta várias vantagens, tais como a facilidade de operação, rápida cinética de reação e reagentes químicos relativamente baratos (MACHULEK et al., 2013). Entretanto, apesar de ser amplamente estudado, persistem dificuldades atreladas ao processo que não puderam ser satisfatoriamente contornadas, como a restrita faixa de operação em termos de pH, necessidade de uma operação de neutralização da corrente tratada de efluente e acúmulo de lama de ferro no final do tratamento (WANG et al., 2016).

2.2 MECANISMO DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODO DE AÇO CARBONO

Os sistemas eletroquímicos apresentam vários benefícios como a compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade e economia. Além disso, algumas vantagens como equipamento simples, fácil operação, sedimentação rápida e diminuição de lama também são observados (OZYONAR E KARAGOZOGLU, 2015). Desta forma, devido as características e vantagens que apresentam, os sistemas eletroquímicos vêm apresentando cada vez mais um aumento em sua aplicação em tratamento de efluentes.

Nesses sistemas eletroquímicos, são utilizados eletrodos conectados a uma corrente contínua. Esses eletrodos podem ser divididos em duas categorias: em eletrodos ativos e em eletrodos inertes. A principal diferença entre eles é que o eletrodo ativo participa da reação química, ao passo que o eletrodo inerte não participa e nem interfere na reação química (CHANG, 2010). O eletrodo de ferro é um exemplo de eletrodo ativo, visto que ele participa das reações químicas que ocorrem no processo e este pode sofrer tanto oxidação quanto redução.

2.2.1 Principais reações eletroquímicas em ânodo e cátodo de aço carbono

Nos processos eletroquímicos com eletrodos de ferro são utilizados eletrodos, tipicamente, de aço carbono com aplicação de uma corrente contínua. Ao aplicar-se esta corrente, os íons ferrosos são liberados para meio reacional através de uma reação de eletrólise no ânodo (R19 da Tabela 3).

No ânodo, ainda podem ocorrer reações de oxidação da água e do peróxido de hidrogênio, gerando oxigênio e H^+ , além da geração de íons férricos (BRILLAS et al., 2009; HAKIZIMANA et al., 2017). No cátodo tipicamente ocorrem reações de redução da água e do peróxido de hidrogênio formando hidrogênio e OH^- . Também têm sido reportadas reações de regeneração de íons ferrosos a partir de uma reação de redução de íons férricos, e redução catódica do oxigênio para peróxido de hidrogênio (DEVI et al., 2009; ASWATHY et al., 2016; MOUSSET et al., 2016; GANIYU et al., 2018; COLADES et al., 2020). A Tabela 3 apresenta as reações citadas.

Do ponto de vista termodinâmico, as reações de redução preferenciais (i.e., no cátodo), da gama sugerida na Tabela 3, são aquelas que envolvem aceptores de elétrons (agentes oxidantes) com maior potencial padrão de redução. Em outras palavras, oxidantes com maior potencial padrão de redução teriam maior afinidade pelos elétrons gerados no ânodo e transportados para o cátodo. Sabe-se que o peróxido de hidrogênio teria preferência por estes elétrons ($E^0=+1,763$ V) (BRILLAS et al., 2009), seguido do oxigênio ($E^0=+1,229$ V) (BRILLAS et al., 2009), do íon férrico ($E^0=+0,77$ V) (van GENUCHTEN et al., 2017) e dos prótons ($E^0=0$ V) (van GENUCHTEN et al., 2017). Entretanto, na ausência de peróxido de hidrogênio, e em um meio sem saturação de oxigênio por borbulhamento de ar, sabe-se que eletrólise da água envolvendo eletrodos de ferro gera preferencialmente hidrogênio, o que

pressupõe assumir que a reação (R23) é dominante (o consumo de elétrons forma seletivamente H₂). Considerando a reação de dissociação da água, pode-se reescrever a reação (R23) como $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, o que implica considerar que nesta condição, os prótons são os principais aceptores de elétrons. Assim, a baixa seletividade para Fe²⁺ por redução de Fe³⁺ (R25) somente pode ser explicada pela baixa concentração de íons férricos no meio reacional, atribuída a alta taxa de precipitação deste e de seus produtos de hidrólise em pHs elevados, decorrente da formação de íons hidroxila pela reação preferencial (R23).

TABELA 3. REAÇÕES NOS ELETRODOS DE AÇO CARBONO

As espécies apresentadas na tabela a seguir encontram-se no estado aquoso, exceto aquelas no qual o estado físico é indicado junto à espécie.

Eletrodo	Reação	
ânodo	$\text{Fe}^0_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	(R19)
ânodo	$\text{Fe}^0_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	(R20)
ânodo	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	(R21)
ânodo	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	(R22)
cátodo	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$	(R23)
cátodo	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	(R24)
cátodo	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	(R25)
cátodo	$\text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(R26)

Fonte: A autora (2024)

2.2.2 Eletro-Fenton

O eletro-Fenton (EF), processo no qual combina a reação clássica Fenton e a eletroquímica, pertence ao grupo dos processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) e é amplamente estudado e operado em sistemas para remoção de poluentes em efluentes líquidos.

Tipicamente, no eletro-Fenton, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é gerado *in situ* a partir da reação de redução de oxigênio no cátodo (R27 a R30 da Tabela 4) e, sais de ferro são adicionados ao efluente para a geração dos radicais hidroxila.

Entretanto, para o caso de eletrodos de ferro, além da eletrogeração *in situ* do peróxido de hidrogênio, observa-se a eletrogeração *in situ* dos íons ferrosos (R19 da Tabela 3), para a formação dos radicais hidroxila (reação R3 da Tabela 2) (MOUSSET et al., 2016; KHATRI et al., 2018; LIANG et al., 2018; NIDHEESH et al., 2022; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2009; FLOX et al., 2006; NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).

TABELA 4: REAÇÕES GERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO *IN SITU*

As espécies apresentadas na tabela a seguir encontram-se no estado aquoso, exceto aquelas no qual o estado físico é indicado junto à espécie.

Reação	
$O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$	(R27)
$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$	(R28)
$HO_2^{\bullet} + H^- \rightarrow HO_2^-$	(R29)
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	(R30)

Fonte: A autora (2024)

Uma das condições para que ocorra o processo de eletro-Fenton, é a presença de oxigênio no meio reacional. Este quando em excesso, por borbulhamento de oxigênio ou ar no efluente, favorece a geração do peróxido de hidrogênio *in situ* por eletrólise no cátodo. A formação significativa de H_2O_2 tem sido principalmente detectada quando se utilizam eletrodos a base de carbono e platina (BRILLAS et al., 2009), que não por coincidência são os materiais clássicos em eletrodos inertes. Entretanto, na realidade não existe nenhum impedimento de que isto ocorra quando se emprega eletrodos ativos, como eletrodos de ferro. O fato é que ânodos de ferro geram íons ferrosos que rapidamente reagem com peróxido de hidrogênio eliminando qualquer traço detectável de H_2O_2 (MAYNE e BURKILL, 1986).

A vantagem desse tipo de processo é a menor geração de lama, a formação *in situ* de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio e facilidade de manuseio (COSTA et al., 2008; BELLO et al., 2019). Das desvantagens, destaca-se a estreita faixa de pH de operação, que deve ser na faixa de 2,5 a 3,0 (MACHULEK et al., 2013).

2.2.3 Peroxidação eletroquímica

O processo de peroxidação eletroquímica é uma ramificação do eletro-Fenton. Neste processo, são utilizados eletrodos de ferro (sendo o ânodo um eletrodo sacrificial) para a geração *in situ* de íons ferrosos e, de forma distinta ao EF, o peróxido de hidrogênio é adicionado ao meio reacional. A adição do peróxido é feita conforme a estequiometria da reação, não ocasionando excesso de reagente e levando a uma diminuição na geração de lama.

Como mencionado anteriormente, há uma liberação de íons ferrosos ao meio e simultaneamente, a redução da água no cátodo levando a formação de hidrogênio e aumento do pH do meio (R23 da Tabela 3). Além disso, Fe^{2+} pode ser continuamente regenerado no cátodo a partir do Fe^{3+} (R25 da Tabela 3) dependendo da configuração da célula eletrolítica.

Algumas das vantagens no PE em relação aos outros processos são facilidade de automação, o que está intimamente relacionado ao controle na produção de íons ferrosos através da corrente aplicada aos eletrodos (SIRÉS et al., 2014; CAMACHO et al., 2020), possibilidade de eliminação de reações parasitárias (R6, R7, R12 e R13) por controle da quantidade de íons ferrosos gerados cujo excesso causaria inibição ou destruição de radicais hidroxila (SIRÉS et al., 2014; GUPTA e GARG, 2018) e uma alta eficiência na mineralização dos compostos persistentes (SIRÉS et al., 2014).

Dentre as limitações deste processo, convém mencionar o desgaste do eletrodo na geração de íons ferrosos, a deposição de compostos na superfície dos eletrodos, e a baixa condutividade elétrica no meio reacional. Este último problema tem sido tipicamente contornado pela adição de eletrólitos ao meio, mas que aumenta os custos de operação (SIRÉS et al., 2014). Assim, soluções simples como a utilização de eletrodos espaçados por distâncias menores, cujo efeito é idêntico ao de aumento da condutividade elétrica sobre a corrente, tem sido mais recentemente sugerida para contornar este aspecto negativo da técnica (COSTA et al., 2021).

2.2.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é um processo versátil, seguro e capaz de tratar diversos poluentes orgânicos e inorgânicos a partir do uso de corrente elétrica. Este

tipo de tratamento apresenta vantagens em relação às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes, visto que em seu processo não há a necessidade de produtos químicos que possam levar à poluição secundária (KOBYA et al., 2003; PATEL et al., 2011; BOINPALLY et al., 2023; TOCHETTO et al., 2024)

Este processo se caracteriza pela geração de coagulantes diretamente no meio reacional no qual ocorre o tratamento e, geralmente, utiliza eletrodos de ferro sacrificiais que se dissolvem durante as reações eletroquímicas liberando íons de ferro na água (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Os íons ferrosos e férricos liberados são hidrolisados em várias espécies de monômeros e polímeros como $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, as quais atuam como floculantes para os poluentes. Estas espécies podem ser retidas na solução como uma suspensão e podem ser removidos do meio reacional por complexação ou atração eletrostática seguida de coagulação. Estes ainda possuem uma alta área específica, o qual facilita a captura e rápida adsorção das partículas suspensas e dos poluentes dissolvidos. Ainda, as bolhas geradas na reação de redução do cátodo (geração de hidrogênio) intensificam a perturbação do sistema de reações e arrastam os coagulantes para a superfície. Desta forma, neste processo de eletrocoagulação, podemos perceber a ocorrência de 3 tratamentos de poluentes: oxidação eletroquímica, floculação/sedimentação e flotação (KOBYA et al., 2003; PATEL et al., 2011; ŞENGİL et al., 2004; ZHANG et al., 2023).

Os benefícios da eletrocoagulação, além dos citados anteriormente, incluem sua capacidade de tratar uma ampla variedade de poluentes, custo-efetividade e operação relativamente simples. No entanto, o desempenho específico do processo pode variar com base em fatores como a composição da água, densidade de corrente e material do eletrodo (YAVUZ E OGÜTVEREN, 2018; KOBYA et al., 2003; QIAN et al., 2019; BOINPALLY et al., 2023).

2.2.5 Adsorção

O processo de adsorção envolve a remoção de substâncias indesejadas da água, ar e solo. É um processo baseado na interação física e/ou química entre o adsorvente e os poluentes. Os principais tipos de adsorção incluem a física, onde as forças de Van der Waals predominam, e a química, onde ocorrem reações químicas entre os poluentes e a superfície do adsorvente.

Nos últimos anos, os óxidos de ferro vêm ganhando espaço como adsorventes por serem materiais promissores apresentando baixo custo, alta eficiência e, em muitos casos, por possuírem capacidade de serem reutilizados. Entre eles, os mais conhecidos são a hematita, magnetita e maghemita, o qual apresentam partículas de tamanho nanométrico e propriedades magnéticas (VOEGELIN et al., 2013; KAEGI et al., 2010; KESHTA et al., 2024; GÓMEZ-PASTORA et al., 2014; MEHTA et al., 2015; ICONARU et al., 2016).

Na literatura é possível encontrar diversos estudos sobre óxidos de ferro na área de adsorção, tanto para poluentes inorgânicos como chumbo, cádmio, cobre, níquel, zinco e mercúrio (HAN e WEI, 2012; LIN et al., 2011; BADRUDDOZA et al., 2011; LIN et al., 2012; BADRUDDOZA et al., 2013; PANG et al., 2011; FIGUEIRA et al., 2011), quanto para poluentes orgânicos como os corantes laranja ácido 7, azul de metileno, alaranjado de metila, amarelo crepúsculo, amaranto, azul cresil brilhante e tartrazina (ZHANG et al., 2007; AI et al., 2011; YU et al., 2012; GAO et al., 2013; GONGA et al., 2009, SUGAI et al., 2023).

Estes óxidos ainda apresentam propriedades excepcionais como alta área superficial, estabilidade de temperatura e de pH, síntese rápida, alta reatividade, alta mobilidade e, por serem magnéticos, geram um efeito significativo na aceleração da separação e na melhoria da eficiência do tratamento efluentes pela aplicação de um campo magnético externo (MAYER e JARRELL, 2000; ROBERTS et al., 2004; WAYCHUNAS et al., 2005; HASSELLÖV e VON DER KAMMER, 2008; ALI et al., 2024; DUTTA et al., 2021; SIVASHANKAR et al., 2014).

Geralmente o processo de adsorção é realizado em três etapas. Na primeira etapa, ocorre o transporte do poluente para a superfície. Na segunda etapa, o poluente liga-se a superfície do adsorvente. Como os óxidos de ferro possuem altas áreas superficiais, o poluente pode ser facilmente adsorvido. Por fim, na terceira etapa, o óxido de ferro com o poluente já adsorvido, é retirado do meio reacional pela aplicação de um campo magnético externo (JABBAR et al., 2022).

A desvantagem desse processo é a geração de lama ao final do processo que, apesar da lama muitas vezes serem reutilizadas, ao final de sua vida útil devem ser descartados e encaminhados para o tratamento de resíduos.

2.3 ÓXIDOS E OXIHIDRÓXIDOS GERADOS POR OXIDAÇÃO DE FERRO METÁLICO

Nos processos de eletrólise, com ambos os eletrodos de ferro, observa-se o aumento do pH do meio devido a reação de redução do cátodo (R23 da Tabela 3) e assim o favorecimento da geração de íons férricos. Com esse favorecimento e, em um cenário em que há ausência de peróxido de hidrogênio no meio reacional, observa-se uma rápida saturação dos íons férricos gerando nucleação, crescimento e precipitação de cristais de ferro de tamanho nanométrico, ou seja, a formação dos óxidos e oxihidróxidos de ferro (BRILLAS et al., 2009; VOEGELIN et al., 2013; KAEGI et al., 2010; VOEGELIN et al., 2010).

Os óxidos de ferro, no tamanho nanométrico, exibem novas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas em relação ao seu estado original. Devido a essas novas propriedades, os óxidos de ferro têm sido empregados para várias aplicações nas áreas de biomedicina, catálise, sensores e tratamento de efluentes, sendo os mais utilizados a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Entre os óxidos de ferro, o mais estável é a hematita, a qual apresenta a menor energia livre de Gibbs (LAURENT et al., 2008; MAITI e DEVI, 2015; NAVROTSKY et al., 2008).

Estudos apontam a hematita como um ótimo adsorvente, explorando as áreas de variação do pH no meio (WEI et al., 2022; BENAFQIR et al., 2019; GAAYDA et al., 2022), diferentes meios reacionais (WEI et al., 2022), cinética de adsorção (WEI et al., 2022; BENAFQIR et al., 2019; GAAYDA et al., 2022), área superficial e sítios ativos (DAI et al., 2016), tempo de contato entre adsorbato-adsorvente (BENAFQIR et al., 2019), temperatura do meio (BENAFQIR et al., 2019; GAAYDA et al., 2022), concentração inicial do poluente (WEI et al., 2022; GAAYDA et al., 2022) e força iônica (GAAYDA et al., 2022).

Do mesmo modo que a hematita, foram encontrados estudos de adsorção com a magnetita sobre o pH do meio (PAI et al., 2021; EL-DIB et al., 2020; JOSHI et al., 2019), concentração do adsorvente (PAI et al., 2021; JOSHI et al., 2019), concentração inicial e tempo de contato com o poluente (JOSHI et al., 2019; PAI et al., 2021; EL-DIB et al., 2020), cinética de adsorção (EL-DIB et al., 2020; JOSHI et al., 2019) e temperatura (PAI et al., 2021; JOSHI et al., 2019).

Para a maghemita, foram realizados estudos sobre variação do pH do meio (PATRA et al., 2019; AFKHAMI et al., 2010; TUUTIJÄRVI et al., 2009; REN et al.,

2018; BARAD et al., 2022; XIAO et al., 2023), concentração inicial do poluente (PATRA et al., 2019; TUUTIJÄRVI et al., 2009; BARAD et al., 2022; XIAO et al., 2023), cinética de adsorção (PATRA et al., 2019; AFKHAMI et al., 2010; REN et al., 2018; BARAD et al., 2022; ZENG et al., 2024), concentração do adsorvente (AFKHAMI et al., 2010; ZENG et al., 2024), tempo de contato adsorvente-adsorbato (AFKHAMI et al., 2010; BARAD et al., 2022; XIAO et al., 2023).

Dentre os oxihidróxidos, os mais explorados são a goetita (α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH). A goetita é frequentemente utilizada para aplicações magnéticas devido ao seu formato alongado, sua característica como uma partícula magnética e, apresenta um sistema cristalino ortorrômbico que exibe formato acicular. Assim como a goetita, a lepidocrocita também apresenta um sistema cristalino ortorrômbico de formato acicular e, quando o meio reacional apresenta partículas de tamanhos menores, a fase lepidocrocita é dominante e apresenta uma alta área superficial. Em geral, entre os oxihidróxidos, a fase mais estável é a da goetita, apresentando a menor energia livre de Gibbs (NAVROTSKY et al., 2008; MAITI e DEVI, 2015; LAURENT et al., 2008).

A goetita, um dos oxihidróxidos de ferro mais estáveis e difundidos, é composto por ligações duplas e possui a capacidade de incorporar uma gama de aniões e cátions em sua complexa estrutura, dessa forma, sendo um ótimo adsorvente (WU et al., 2020; JAISWAL et al., 2013). A literatura apresenta diversos estudos sobre a goetita, o qual exploram sua capacidade de adsorção em diversos cenários de pHs (HIEMSTRA et al., 2007; JOHNSON, 1990; JAISWAL et al., 2013; HINGSTON et al., 1972; LAKSHMIPATHIRAJ et al., 2006; RAHIMI et al., 2015), concentração do poluente (HIEMSTRA et al., 2007; JAISWAL et al., 2013; JOHNSON, 1990; FORBES, 1976; LAKSHMIPATHIRAJ et al., 2006; RAHIMI et al., 2015), concentração do adsorvente (DAS et al., 2013; RAHIMI et al., 2015), área superficial (JOHNSON, 1990), aspectos cinéticos e termodinâmicos (FORBES, 1976; LAKSHMIPATHIRAJ et al., 2006) e temperatura (JAISWAL et al., 2013; JOHNSON, 1990).

Assim como a goetita, a lepidocrocita apresenta diversos estudos de adsorção com foco em pH (WANG e GIAMMAR, 2015; REPO et al., 2012; RAHIMI et al., 2015), concentração do adsorvente (DAS et al., 2013; WANG e GIAMMAR, 2015; TRUNG e PHUON, 2016; REPO et al., 2012; RAHIMI et al., 2015), cinética de adsorção (TRUNG e PHUON, 2016; LIAO et al., 2020; REPO et al., 2012), tempo de

contato adsorvente-adsorbato (REPO et al., 2012; RAHIMI et al., 2015) e concentração do poluente (RAHIMI et al., 2015).

2.4 EFICIÊNCIA FARÁDICA

Em processos de eletrólise, apesar das medições eletroquímicas permitirem o monitoramento contínuo das taxas de reação por meio da corrente elétrica que flui entre os eletrodos, este fornece informações incompletas das reações específicas as quais ocorrem na interface do eletrodo, sendo estas frequentemente assumidas. Ainda, reações competitivas/incompletas e processos de corrosão ou cruzamento de produtos dificultam a avaliação da corrente para vários processos faradaicos, levando a informações imprecisas. Desta maneira, é importante o acompanhamento direto do consumo/formação dos reagentes e produtos gerados durante a reação (KEMPLER e NIELANDER, 2023; van GENUCHTEN et al., 2017).

As taxas individuais de formação e consumo de elétrons nas j -ésimas reações de eletrólise no ânodo e no cátodo, são determinadas pela lei de Faraday:

$$(r_{e^-})_j = \frac{dC_{e^-,j}}{dt} = \eta_j \frac{i}{FV} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

onde, η_j é a eficiência de carga (eficiência de Coulomb, eficiência farádica, rendimento farádico, rendimento de corrente, rendimento de carga) da j -ésima reação, i é a corrente em A, F é a constante de Coulomb (96484 C/mol) e V é o volume da mistura reacional em L.

Na hipótese de que haja uma única reação ocorrendo no cátodo, a eficiência de carga deveria ser igual a unidade, mas no caso de reações múltiplas como as apontadas na Tabela 3, η_j é um valor desconhecido entre 0 e 1 cuja soma, considerando-se apenas as reações no cátodo, tende a unidade. O mesmo raciocínio aplica-se ao ânodo.

O fato da soma de η_j tender a unidade decorre da necessidade de que o somatório das concentrações de elétrons consumidos no cátodo nas diversas reações de redução seja igual a concentração total de elétrons consumidos, o que determina a corrente fluindo entre os eletrodos. Observe que se as taxas individuais

de consumo de elétrons no cátodo forem somadas, ter-se-á a taxa total elétrons consumidos:

$$\frac{dC_{e^-}}{dt} = \sum_{j=1}^J \eta_j \frac{i}{FV} = \frac{i}{FV} \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

Isolando-se i da Equação 2, gera-se uma expressão que prontamente evidencia que a corrente elétrica fluindo pelo cátodo nada mais é do que o produto da constante de Faraday pela derivada do número de moles total de elétrons no cátodo em relação ao tempo. Como a constante de Faraday é a carga em C de 1 mol de elétrons, quando multiplicada pelo número total de elétrons fluindo no cátodo por unidade de tempo, determina a carga transportada no cátodo por unidade de tempo, que nada mais é do que a corrente elétrica em A.

O conhecimento de η_j para as j -ésimas reações no ânodo e no cátodo é, portanto, fundamental para definição das taxas de consumo e produção de todas as espécies químicas envolvidas nas reações eletrolíticas reportadas na Tabela 3. Por exemplo, observando-se a reação (R19), e recorrendo-se ao conceito de grau de avanço, rapidamente conclui-se que a taxa de formação de íons ferrosos por eletrólise do ferro zero valente é dada por:

$$\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{e^-}}{dt} = \eta \frac{i}{2FV} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

Em resumo, a geração dos íons ferrosos, bem como de todas as outras importantes espécies químicas envolvidas nas reações de eletrólise, são afetadas pelo rendimento farádico (van GENUCHTEN et al., 2017).

Os fatores que se considera que tenham efeito sobre a eficiência de carga são o número de reações no ânodo e no cátodo (SASSON et al., 2009; van GENUCHTEN et al., 2017), a composição iônica da solução (van GENUCHTEN et al., 2017), e a passivação do ânodo (que desencadearia reações colaterais de superfície) (HUANG et al., 2009; IZQUIERDO et al., 2010; INGELSSON et al., 2020).

2.5 MECANISMO DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE GRAFITE

Como citado no item 2.2, nos sistemas eletroquímicos, os eletrodos podem ser divididos em duas categorias, em eletrodos ativos e eletrodos inertes. Os ativos são aqueles que participam da reação, como os eletrodos de ferro e, os eletrodos inertes são aqueles que não participam e nem interferem em nenhuma reação química, como os eletrodos de grafite. Estes eletrodos inertes são utilizados para conduzir a eletricidade, transferindo para a solução elétrons ao invés de íons. Alguns exemplos desses eletrodos são a platina e o grafite, sendo que o grafite possui uma maior aplicação, pois possui custo reduzidos e é mais acessível (CHANG, 2010).

Como citado anteriormente, os eletrodos inertes não participam diretamente das reações, entretanto, podem oxidar direta e indiretamente os poluentes. A oxidação direta é definida pela troca de elétrons diretamente do material do eletrodo e a espécie orgânica poluente. Já o processo de oxidação indireta ocorre quando espécies oxidantes são geradas *in situ* e eletroquimicamente, atuando como intermediários na transferência de elétrons entre o composto orgânico poluente e o material do eletrodo (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

2.5.1 Principais reações eletroquímicas em ânodo e cátodo de grafite

Nos processos eletroquímicos com eletrodos de carbono, por ser um eletrodo inerte, é necessário a adição de eletrólitos na solução para que ocorra a transferência de elétrons na solução. Geralmente, para este eletrólito, utiliza-se o cloreto de sódio por seu baixo custo e disponibilidade no mercado. A Tabela 5 apresenta as reações que ocorrem nos eletrodos de grafite.

No ânodo, podem ocorrer reações de oxidação da água e do peróxido de hidrogênio gerando oxigênio e H^+ , além da geração de gás cloro devido a presença de íons cloreto (Cl^-) provenientes do cloreto de sódio (QIAO et al., 2018; WANG e XIE, 2021). Ainda no ânodo, pode ocorrer a formação de dióxido de carbono (CO_2) devido ao eletrodo ser de grafite. O eletrodo a base de carbono pode ser atacado tanto quimicamente (o oxigênio gerado combina-se com o carbono do eletrodo, removendo-o do eletrodo) quanto mecanicamente (as microbolhas geradas nos

poros da superfície do eletrodo, faz com que o eletrodo se desintegre) (QIAO et al., 2018).

TABELA 5. REAÇÕES NOS ELETRODOS DE GRAFITE

As espécies apresentadas na tabela a seguir encontram-se no estado aquoso, exceto aquelas no qual o estado físico é indicado junto à espécie.

Eletrodo	Reação	
ânodo	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$	(R31)
ânodo	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	(R32)
ânodo	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	(R33)
Ânodo	$\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	(R34)
Cátodo	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	(R35)
Cátodo	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	(R36)
Cátodo	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	(R37)
Cátodo	$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(R38)

Fonte: A autora (2024)

No cátodo, geralmente ocorrem reações de redução da água e do peróxido de hidrogênio, formando hidrogênio e OH^- , assim como geração do hidrogênio através dos íons H^+ . Além dessas reações, também têm sido reportadas reações de redução catódica do oxigênio para peróxido de hidrogênio, R35 a R38 (ASWATHY et al., 2016; GANIYU et al., 2018; COLADES et al., 2020).

2.5.2 Eletro-fenton grafite

Como já descrito no item 2.2.2, o processo eletro-Fenton baseia-se na reação clássica Fenton em conjunto com reações eletroquímicas e é muito utilizado em tratamentos de efluentes líquidos.

No processo eletro-Fenton com eletrodos de carbono, há a geração *in situ* de peróxido de hidrogênio no cátodo e a adição de sais de ferro ao meio reacional, gerando os radicais Fenton e os íons férricos. Estes íons férricos (Fe^{3+}) gerados durante o processo são regenerados a íons ferrosos por meio da reação de redução no cátodo (R25) (MOUSSET et al., 2016; KHATRI et al., 2018; LIANG et al., 2018;

NIDHEESH et al., 2022; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2009; FLOX et al., 2006; NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).

Os eletrodos a base de carbono vêm se mostrando propícios para este processo, pois, além das características citadas anteriormente, apresentam uma alta superfície ativa, integridade mecânica, disponibilidade comercial e regeneração catódica eficiente (YU et al., 2015). Dentre esses eletrodos a base de carbono, citam-se eletrodos de grafeno (MOUSSET et al., 2016; YANG et al., 2019), feltro de carbono (GANIYU et al., 2018), hastes de grafite (MOUSSET et al., 2016), fibra de carbono (MOUSSET et al., 2017) e eletrodos de difusão de gás de politetrafluoroetileno de carbono (NAKAMURA et al., 2019).

2.5.3 Eletrooxidação

O processo de eletrooxidação é a união do mecanismo de oxidação, que se baseia na transferência direta de elétrons, e da formação de radicais hidroxila na superfície insolúvel do ânodo. O processo utiliza eletrodos a base de carbono e apresenta vantagens como um sistema de baixo consumo de energia, é compacto e não necessita da adição de químicos para o tratamento dos poluentes. Entretanto, dentre suas desvantagens, cita-se uma baixa vida útil do ânodo devido a efeitos limitantes como corrosão e passivação, levando a uma redução da eficiência no tratamento de poluentes e a precipitação de materiais solúveis na forma de hidróxidos (YILDIRIM et al., 2023; KÖKTAŞ et al., 2023).

Outros fatores que podem levar a corrosão do carbono são o oxigênio e as espécies reativas de oxigênios. Estas espécies presentes no meio aquoso podem dar origem a diversas reações de superfície no eletrodo e, dessa forma, diminuir sua atividade. Apesar dessas espécies oxigenadas de superfície geralmente serem consideradas reversíveis, a mineralização do carbono em dióxido de carbono é irreversível. Esta irreversibilidade afeta a integridade do carbono levando a um colapso estrutural do eletrodo, ou seja, a precipitação de hidróxidos (QIAO et al., 2018).

O grafite é um dos materiais que vem ganhando espaço como material adsorvente, apresentando várias vantagens como baixo custo, baixa atividade de decomposição de peróxido de hidrogênio, alto potencial para geração de peróxido de hidrogênio e alta atividade de redução de oxigênio. Entretanto, o grafite

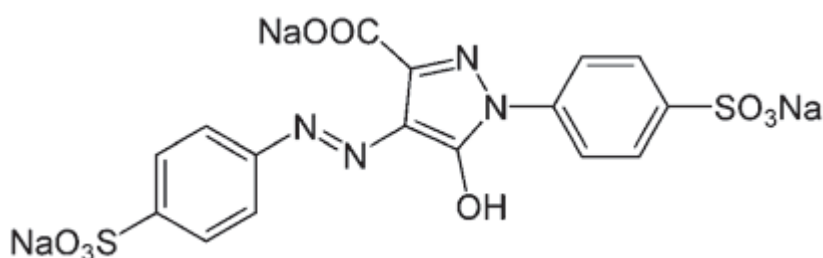
apresenta desvantagens como corrosão em sua superfície para altos valores de intensidades de corrente e incapacidade de decompor completamente os poluentes orgânicos em baixos valores de corrente (QIAO et al., 2018; KÖKTAŞ et al., 2023).

2.6 TARTRAZINA

A tartrazina (também conhecida como amarelo tartrazina, E102, INS 102, amarelo n°5 / Yellow 5 ou C119140) é um corante sintético amplamente utilizado nas indústrias para conferir uma tonalidade amarela ou alaranjada aos produtos. Esta substância pertence à classe dos corantes azoicos, que são compostos orgânicos que contêm o grupo funcional azo (-N=N-), como apresentado na Figura 1. Os corantes azo são os mais utilizados na indústria devido à sua alta solubilidade em água, facilidade de fixação em água e baixo custo (MICHELETTI et al., 2023).

A tartrazina possui uma ampla aplicação, que vão desde produtos alimentícios, fármacos até cosméticos. O setor industrial alimentício é o maior consumidor desse corante, utilizando-o na fabricação de cereais matinais, bolos, balas, gelatinas, sorvetes, batata frita, bebidas, queijos e outros (MOUTINHO et al., 2007; MICHELETTI et al., 2023). Além de ser utilizado em sua cor natural (amarelo), este corante é combinado a outros azo corantes para gerar novas colorações, como verde, vermelho, azul e roxo.

FIGURA 1. FÓRMULA MOLECULAR DA TARTRAZINA



Fonte: Balta et al., 2019

A utilização desses corantes azo são controversos devido aos riscos alergênicos e toxicológicos que podem oferecer. Entretanto, mesmo sendo considerado prejudicial à saúde e um possível poluente ambiental, os corantes azo como a

tartrazina, são permitidos em alguns países (inclusive no Brasil) com limites em sua utilização (SILVA E FRACACIO, 2020; MICHELETTI et al., 2023; AMIN E AL-SHEHRI, 2018).

As legislações nacionais e internacionais apontam valores máximos aceitáveis para a ingestão humana diária, entretanto ainda não há legislação específica quanto aos limites seguros de corantes alimentares para lançamento de efluentes em corpos d'água visando à proteção da vida aquática. Estudos indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de fabricação e processamento (ANUNCIAÇÃO et al., 2015), sendo este um dos setores industriais com crescente desenvolvimento.

Atualmente, no estado de São Paulo, a portaria 333/2012 proíbe o lançamento de corantes em rios, lagos, represas e outros corpos de água doce sem o devido tratamento (ALSP – portaria 333/2012).

Assim, a escolha da tartrazina como poluente alvo é atribuída ao problema citado anteriormente, sobre contaminação de corpos d'água por uma grande diversidade de aplicações comerciais cuja produção geral é de mais de 7×10^5 toneladas por ano (OKONIEWSKA, 2021; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). É possível encontrar na literatura um número considerável de estudos sobre remoção deste corante, indicando o quanto este problema de contaminação e toxicidade é relevante (MODIRSHAHLA et al., 2007; DOTTO et al., 2012; BACIOIU et al., 2017; JEBREIL, 2014; OKONIEWSKA, 2021; MITTAL et al., 2006; BALTA et al., 2019).

2.7 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Existem vários estudos sobre adsorção e geração de íons ferrosos e férricos (eficiência farádica), entretanto nenhum modelo cinético detalhado explorando as eficiências de cargas e como elas se relacionam com as outras condições de operação (corrente, pH inicial).

Assim, este estudo tem por finalidade investigar e entender a formação desses íons ferrosos e férricos, assim como entender o mecanismo de adsorção dos poluentes nos adsorventes a base de ferro.

OBJETIVOS

2.8 OBJETIVO GERAL

O objetivo mais amplo deste trabalho é a investigação da cinética de sistemas eletroquímicos que permitam a remoção eficiente de poluentes persistentes e que contornem ou minimizem aspectos negativos dos POAs tradicionais, em particular considerando a tartrazina como poluente modelo.

2.9 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral descrito anteriormente, definem-se os seguintes objetivos específicos:

1. obtenção de dados cinéticos de concentração de espécies químicas envolvidas nas reações de eletrólise no ânodo e no cátodo em uma célula de Hoffman e em reator batelada no sistema eletroquímico com eletrodos de aço carbono (concentração de hidrogênio, oxigênio, íons ferrosos, íons férricos e prótons);
2. desenvolvimento de um modelo cinético detalhado para descrição do sistema eletroquímico com eletrodos de aço carbono;
3. obtenção de dados cinéticos e no equilíbrio de adsorção de tartrazina com óxidos-hidróxidos de ferro como adsorventes eletrogerados;
4. proposição de um modelo cinético e de equilíbrio para descrição da adsorção de tartrazina em oxihidróxidos de ferro;
5. obtenção e avaliação de dados cinéticos de concentração de espécies químicas envolvidas em reações de oxirredução da tartrazina em uma célula de Hoffman, em reatores bateladas com célula única no sistema eletroquímico com eletrodos de grafite (concentração de hidrogênio, oxigênio, cloro livre, tartrazina e prótons);
6. obtenção de dados cinéticos de concentração de tartrazina em reator eletroquímico batelada de meias-células com eletrodos de grafite para avaliação das reações redox de tartrazina ânodo e no cátodo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes químicos, seguido dos experimentos cinéticos para determinação das concentrações das espécies envolvidas nas reações dos sistemas eletroquímicos investigados e na operação de adsorção de tartrazina com os oxihidróxidos de ferro. Por último, serão descritos os métodos analíticos utilizados para medidas das concentrações das espécies consideradas.

3.1 MATERIAIS

O cloreto de sódio (NaCl , pureza > 99%) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , pureza > 95%) foram obtidos da empresa Êxodo Científica (Sumaré, SP, Brasil). A hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$, pureza 99,0%), o citrato de sódio tribásico ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureza 99,0%, Alphatec) e o sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza > 98,5%, Alphatec), foram adquiridos da empresa Control Lab Comércio de Produtos para Laboratório Ltda. (São José dos Pinhais, PR, Brasil). A orto-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pureza > 99%) e corante azo tartrazina ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$, pureza > 85%) anidra foram adquiridas da empresa Dinâmica Química Contemporânea (Indaiatuba, SP, Brasil). O ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pureza > 99%) foi obtido na empresa Nuclear (Diadema, SP, Brasil). O Hidróxido de sódio (NaOH , pureza 98%) foi adquirido na empresa Vetec química fina (Duque de Caxias, RJ, Brasil). O permanganato de potássio cristal (KMnO_4) foi adquirido na empresa Reagentes ECIBRA (Santo Amaro, SP). O fosfato de sódio dibásico anidro pa (Na_2HPO_4 , pureza > 99,0%) foi obtido na Labsynth (Diadema, SP). O fosfato de potássio monobásico anidro pa (KH_2PO_4 , pureza > 98,0%) e o EDTA Sal anidro dihidratado pa ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureza > 99,0%) foram adquiridos na Neon (Suzano, SP). O reagente comercial líquido de cloro livre – DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamina), Akso Produtos eletrônicos Ltda.

O preparo das soluções e das análises foi realizado com água ultrapura de um ultrapurificador de água comercial (Milli-Q, Millipore, Bedford, Estados Unidos). Para o preparo da mistura reacional, foi utilizada água deionizada de um deionizador comercial (Deionizador Leito Misto Comum, Union equipamentos, São José dos Pinhais, PR, Brasil). Para os filtros foi utilizado membranas filtrantes PTFE hidrofílico

(porosidade de 0,45 μm , Filtrilo – Sistemas de Filtração, Colombo, PR, Brasil). Para os eletrodos de ferro foi utilizado o arame recozido BWG 18 ($C < 0,3\%$, Belgo Fácil arame recozido, ArcelorMittal Brasil S/A, Juiz de Fora, MG, Brasil) e para os eletrodos de carbono, foram utilizadas hastes de grafite cilíndrico (pureza $> 99,9\%$). O arame utilizado foi lixado com lixa d'água de gramatura 240 da marca 3M. Os reagentes sólidos tiveram suas massas aferidas por uma balança de precisão (modelo AG200, Gehaka, São Paulo, Brasil). Para a eletrólise, foi utilizada uma Fonte de corrente contínua (FA-3003, Instrutherm, São Paulo, Brasil).

3.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($T=25\pm 5^\circ\text{C}$, mantidos pelo banho ultratermostático) e a pressão atmosférica ($P = 0,88 \text{ atm}$).

3.2.1 Eletroquímicos com eletrodos de aço carbono

Ao início de cada ensaio, os eletrodos foram imersos em ácido clorídrico por 10 minutos. Após este período, os eletrodos foram lixados, com uma lixa d'água de gramatura 240, por aproximadamente 60 segundo e, em seguida, foram lavados com água ultrapura e secos com papel toalha. Este procedimento foi realizado para garantir a retirada de impurezas na superfície dos eletrodos.

3.2.1.1 Célula de Hoffman

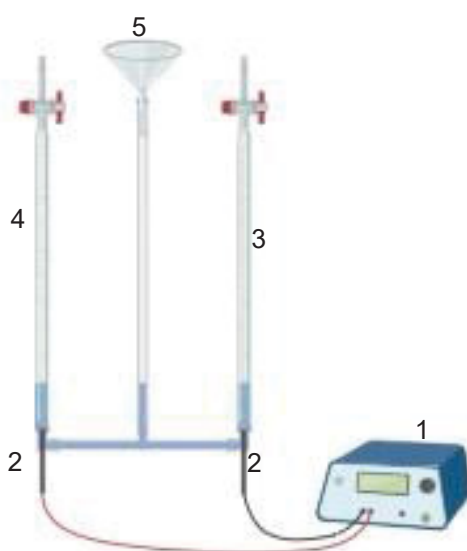
A célula de Hoffman (conhecido também como aparelho de eletrólise de Hoffman ou voltâmetro de Hoffman) foi utilizada para os ensaios de determinação da quantidade de oxigênio e hidrogênio formados a partir da eletrólise. A célula consistia em duas buretas invertidas de 0,025 L, conectadas por um tubo de vidro em T com um duto central que se estendia verticalmente até uma altura superior a extremidade superior das buretas. Os eletrodos com $1,24 \times 10^{-3} \text{ m}$ de diâmetro foram inseridos na extremidade inferior das buretas, a uma distância de $1,15 \times 10^{-1} \text{ m}$, e de modo que não ocorresse vazamento do líquido reacional alimentado na extremidade superior do duto central da conexão em T. O comprimento submerso h do eletrodo

foi de $3,0 \times 10^{-2}$ m em todos os ensaios. A Figura 2 apresenta o esquema do aparato experimental.

Devido à baixa condutividade elétrica da água, utilizou-se cloreto de sódio como eletrólito de suporte ao meio líquido. Em particular, a solução alimentada na célula de Hoffman apresentava concentração de 300 g L^{-1} de cloreto de sódio e volume constante de 0,07 L em todos os experimentos. Vale ressaltar que a concentração de NaCl foi definida de forma a obter uma corrente acima da incerteza do equipamento e capaz de gerar uma boa condutividade elétrica no sistema para os experimentos. Para ajuste do pH inicial aos valores requeridos, adicionou-se volumes controlados de soluções diluídas de ácido sulfúrico e/ou hidróxido de sódio ao meio reacional.

Os experimentos envolviam a alimentação da solução aquosa com as válvulas abertas das buretas. Especial atenção foi dada a etapa de alimentação da mistura reacional, de modo que não ocorresse a formação de bolhas, o que poderia ocasionar erros nas medidas de volume dos gases formados. Após o total preenchimento das buretas, as válvulas eram fechadas e os eletrodos conectados a uma Fonte de corrente contínua, dando início a eletrólise (FA-3003, Instrutherm, São Paulo, Brasil).

FIGURA 2. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO.



Fonte: A autora (2024)

Legenda: 1 – Fonte de corrente contínua; 2 – eletrodos (arame recozido); 3 – bureta referente ao cátodo; 4 – Bureta referente ao ânodo; 5 – Funil para alimentação da mistura reacional.

Os volumes de gases formados no ânodo e cátodo foram monitorados em intervalos de 120 segundo por 1800 segundos por metodologia que será reportada na próxima secção. Além dos dados de volume dos gases, foram registrados valores de temperatura da solução em cada eletrodo. Os ensaios cinéticos foram realizados em dois diferentes pHs iniciais e duas correntes, totalizando 4 ensaios ($2^1 \times 2^1$). As quatro primeiras corridas da Tabela 6 apresentam o planejamento experimental adotado nesta etapa.

TABELA 6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO

Ensaio	pH ₀	<i>i</i> (A)	<i>h</i> (m)
1	7	0,10	0,03
2	7	0,05	0,03
3	5	0,10	0,03
4	5	0,05	0,03
5	7	0,10	0,09
6	7	0,10	0,01

Fonte: A autora (2024)

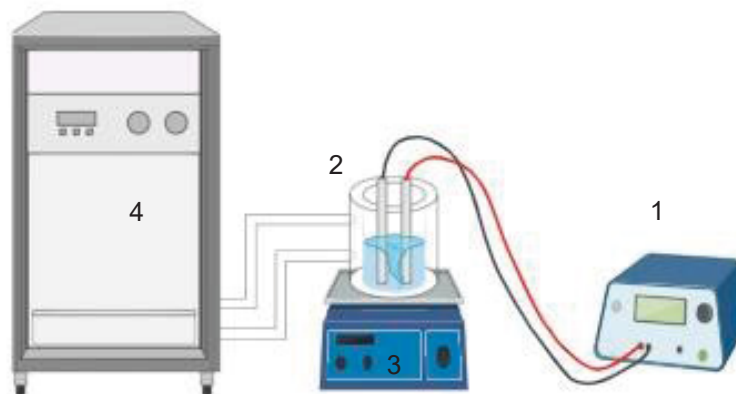
3.2.1.2 Reator eletroquímico agitado com célula única

Os experimentos foram realizados com o propósito de estudar a cinética de formação de íons ferrosos e férricos, ferro total solúvel e insolúvel, prótons, além de estimar parâmetros, até o momento, desconhecidos na literatura (eficiência farádica). Para isso, utilizou-se um reator cilíndrico de vidro contendo uma solução aquosa idêntica a alimentada na célula de Hoffman, inclusive em termos de volume (apesar de o reator possuir capacidade para um volume maior, utilizou-se um volume de 0,070 L para que os experimentos da célula de Hoffman fossem replicados no reator). O reator apresentava $1,47 \times 10^{-1}$ m de altura e $5,5 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno. Os eletrodos inseridos na solução a uma profundidade de $3,0 \times 10^{-2}$ m encontravam-se separados por uma distância de $3,8 \times 10^{-2}$ m. Apesar da distância diferir em relação àquela adotada nos ensaios na célula de Hoffman, a voltagem foi controlada de modo que a corrente elétrica foi mantida nos valores desejados e análogos aos adotados naqueles ensaios. Em todos os casos, a mistura reacional foi

agitada vigorosamente por uma barra magnética revestida de teflon ($2,5 \times 10^{-2}$ m) utilizando-se um agitador magnético (MS-500, INTLLAB, Guangdong, China). Os ensaios foram conduzidos a pressão atmosférica e a temperatura de 25 ± 5 °C, a qual foi controlada por meio de um banho ultratermostático (modelo SL152/10, SOLAB, Piracicaba, Brasil) que circulava água na camisa externa do reator. A Figura 3 apresenta um esquema do aparato experimental utilizado nestes ensaios cinéticos.

Os ensaios neste reator eletroquímico batelada, perfeitamente agitado, foram realizados em condições idênticas de pH inicial e corrente elétrica reportados nos ensaios 1 a 4 da Tabela 6. Na realidade, o propósito destes experimentos era repetir os ensaios nas condições da célula de Hoffman, mas de maneira que a remoção de alíquotas, algo inviável naquele aparato, pudesse ser feito de modo a quantificar as respostas de interesse (concentração de Fe^{2+} , Fe^{3+} , ferro solúvel e insolúvel, pH e temperatura) sem afetar o comportamento cinético no reator.

FIGURA 3. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS FERRO, FERRO TOTAL SOLÚVEL E INSOLÚVEL E PRÓTONS



Fonte: A autora (2024)

Legenda: 1 – Fonte de corrente contínua; 2 – reator de vidro encamisado; 3 – agitador magnético; 4 - Banho ultratermostático.

Para quantificação de Fe^{2+} e Fe^{3+} solúveis, foram retiradas alíquotas em intervalos regulares de 300 s por 1800 s. A fim de evitar a redução do volume da mistura reacional devido a retirada das amostras (volume de 0,07 L), cada ensaio foi dividido em 3 bateladas, sendo realizada a coleta de 4 alíquotas por batelada (metodologia a ser apresentada na próxima seção). As alíquotas removidas foram

imediatamente analisadas quanto à concentração de Fe^{2+} e ferro total solúvel por metodologia padrão que será apresentada na sequência. Nos mesmos intervalos regulares de 300 s foi medido o pH e a temperatura da mistura reacional.

A fim de determinar a quantidade de ferro total formado (solúvel e insolúvel) por eletrólise do ferro sólido, os ensaios 1 a 4 da Tabela 6 foram repetidos no reator batelada em questão, novamente tomando-se cuidado quanto ao volume de alíquotas retiradas. Neste caso, porém, as alíquotas removidas do reator nos mesmos intervalos regulares de 300 s foram adicionadas a uma solução ácida ($\text{pH} \leq 0,56$), onde foram mantidas por 24 horas para digestão ácida das mesmas. Este procedimento visa a solubilização dos precipitados, eventualmente formados no reator. Somente após o período de digestão as amostras foram analisadas quanto à quantidade de íons ferrosos solúveis e ferro total solúvel.

No reator batelada em questão, também foram realizados alguns testes variando-se a área submersa do eletrodo e diferentes concentrações de NaCl (eletrólito), a fim de examinar a possibilidade de que estes fatores pudessem apresentar efeito significativo sobre a eficiência de carga da reação de formação de íons ferrosos. A Tabela 6 apresenta os experimentos para variação da área submersa do eletrodo (experimentos 5 e 6) e a Tabela 7 apresenta os experimentos para diferentes concentrações de NaCl.

TABELA 7. CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO

Para os ensaios $T \sim 25^\circ\text{C}$; $P \sim 0,88 \text{ atm}$; $\text{pH}_0 = 7,0$; $i = 0,10 \text{ A}$.

Ensaio	[NaCl] (g L^{-1})
1	1,5
2	50
3	150
4	200
5	250
6	300

Fonte: A autora (2024)

3.2.2 Eletroquímicos eletrodos de grafite

Para os ensaios com eletrodo de grafite, utilizaram-se hastes de grafite cilíndricas. Estas hastes, em seu estado original, não são capazes de conduzir eletricidade, dessa forma, para a realização do experimento foi necessário adaptar as hastes. Para isso, foram utilizados cabos elétricos de cobre de aproximadamente 15×10^{-2} m e em cada extremidade foram removidos cerca de 3×10^{-2} m do isolante para deixar o cobre a amostra. Em uma das extremidades do cabo foi conectada a haste de grafite, de modo que o cobre envolvesse a haste sem se sobrepor, em seguida, isolou-se a haste com fita isolante. A outra extremidade ficou exposta para conectar a Fonte de corrente contínua.

3.2.2.1 Célula de Hoffman

Assim como nos experimentos da célula de Hoffman com eletrodos de ferro, o objetivo dos ensaios é a determinação da quantidade de oxigênio e hidrogênio gerados durante a eletrólise com eletrodos de grafite. Além dessas espécies, em uma segunda etapa, determinou-se a quantidade de cloro livre gerado no meio reacional durante a reação de eletrólise.

Desta forma, para ambas as etapas, a célula era composta por duas buretas invertidas de 0,050 L, conectadas por um tubo de vidro em T e um duto central que se estendia verticalmente até uma altura superior a extremidade superior das buretas. Os eletrodos com $1,0 \times 10^{-2}$ m de diâmetro foram inseridos na extremidade inferior das buretas, a uma distância de $1,24 \times 10^{-1}$ m, e de modo que não ocorresse vazamento do líquido reacional alimentado na extremidade superior do duto central da conexão em T. O comprimento submerso h do eletrodo foi de $3,5 \times 10^{-2}$ m em todos os ensaios. Para estes ensaios foi necessário utilizar buretas com um volume maior que a dos ensaios anteriores, pois o diâmetro do eletrodo de carbono era maior que o diâmetro da bureta utilizada nos ensaios com eletrodos de aço carbono. Assim, utilizou-se buretas de 0,050 L, as quais o eletrodo de carbono foi capaz de ser inserido.

Na etapa de quantificação do oxigênio e hidrogênio, para o meio reacional, utilizou-se cloreto de sódio como eletrólito na concentração de 250 g L^{-1} , volume constante de 0,15 L, corrente de 0,1 A e pH inicial de 6,0 em todos os ensaios. Para

o ajuste de pH, foram utilizadas soluções padrões 0,1M de ácido sulfúrico e/ou hidróxido de sódio. O procedimento experimental é igual ao descrito no item 4.2.1.1.

Os volumes dos gases gerados foram monitorados em intervalos de 120 s por 3600 s por metodologia que será reportada na próxima secção.

Na segunda etapa, para a quantificação do cloro livre (ou ácido hipocloroso) no meio reacional, preparou-se uma solução contendo cloreto de sódio como eletrólito na concentração de 250 g L^{-1} , volume constante de 0,17 L, corrente de 0,2 A e pH inicial de 6,0 para todos os ensaios.

Após 1800 s, a reação de eletrólise foi encerrada e, pela parte superior da bureta referente ao ânodo, foi retirada a amostra. A retirada da amostra pela parte superior foi para que as soluções geradas no ânodo e no cátodo não se misturassem e dessa forma, as medições fossem as mais fiéis possíveis. A metodologia de análise para o cloro livre será reportada na próxima secção.

3.2.2.2 Reator eletroquímico agitado com célula única

Os experimentos foram realizados com o objetivo de estudar a cinética da remoção da tartrazina ao longo do tempo e a geração de cloro livre no meio reacional durante a eletrólise.

Nos experimentos de reator com célula única, foi utilizado o mesmo reator descrito no item 4.2.1.2, assim como os aparatos experimentais (Figura 3). Os eletrodos foram posicionados a uma distância de $3,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ entre eles de modo a permanecerem fixos ao longo do ensaio e foram inseridos na solução a uma profundidade de $3,5 \times 10^{-2} \text{ m}$.

Para os ensaios de remoção de tartrazina, preparou-se uma solução aquosa de água ultrapura, cloreto de sódio, como eletrólito, em uma concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e tartrazina em diferentes concentrações iniciais. O volume fixo da mistura reacional foi de 0,250 L para todos os ensaios.

Os experimentos foram realizados com o propósito de estudar a cinética de remoção por eletrólise (eletroredução ou eletrooxidação) da tartrazina do meio reacional. Para obtenção desses dados, foram realizados ensaios para diferentes condições de operação (concentração inicial de tartrazina e corrente elétrica), como apresentado na Tabela 8.

TABELA 8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REMOÇÃO TARTRAZINA ELETRODOS GRAFITE E CÉLULAS ÚNICAS

Para os ensaios T ~ 25°C; P ~ 0,88 atm; pH₀ = 6,0; V = 0,25 L; [NaCl] = 1,5 g L⁻¹.

Ensaio	<i>i</i> (A)	[Tart] (mg L ⁻¹)
1	0,10	171,0
2	0,20	171,0
3	0,10	113,4
4	0,20	113,4
5	0,10	56,7
6	0,20	56,7

Fonte: A autora (2024)

Para quantificação da concentração de tartrazina ao longo do tempo, foram retiradas alíquotas regulares de 0,002 L no intervalo de 30 min por 420 min. As alíquotas removidas foram filtradas e em seguida analisadas quanto a concentração de tartrazina por metodologia descrita apresentada na sequência. A filtração das alíquotas foi realizada para garantir que resíduos de grafite, provenientes dos eletrodos, não afetassem a leitura da concentração da tartrazina. Além das alíquotas, foram coletados dados de pH do meio reacional a cada 60 min.

Para a determinação do cloro livre no meio reacional, foram preparadas duas soluções. A primeira solução contendo água ultrapura e cloreto de sódio na concentração de 1,5 g L⁻¹ e a segunda solução contendo água ultrapura, cloreto de sódio na concentração de 1,5 g L⁻¹ e tartrazina na concentração de 113,4 mg L⁻¹. Para o volume reacional dos ensaios, foi utilizado o volume fixo de 0,25 L para todos os experimentos. Foram realizadas coletas de alíquotas regulares de 0,002 L no intervalo de 30 min por 210 min. As amostras também foram filtradas e em seguida analisadas em metodologia apresentada na próxima secção.

3.2.2.3 Reator eletroquímico agitado com meias-células

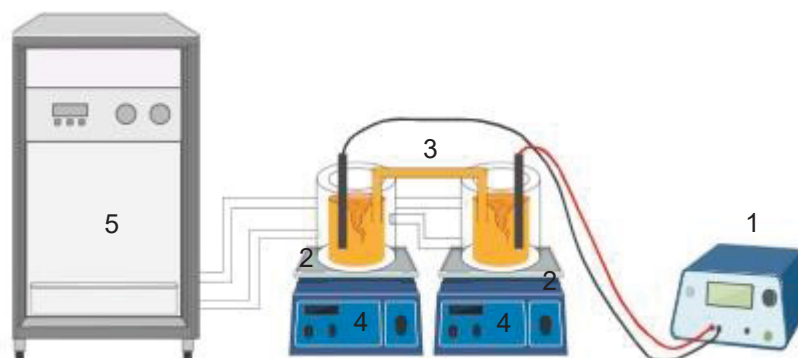
Os experimentos foram realizados com o propósito de estudar a cinética de remoção da tartrazina por eletrólise, avaliando a remoção do poluente em cada eletrodo (ânodo e cátodo). Para isso, utilizaram-se dois reatores cilíndricos de vidro iguais e um tubo de vidro em U (responsável pela ponte salina entre os reatores). Os

reatores apresentavam $1,13 \times 10^{-1}$ m de altura e $6,5 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno e, o tubo em U um diâmetro de $1,0 \times 10^{-2}$ m. Cada eletrodo foi inserido em um reator a uma profundidade de $4,0 \times 10^{-2}$ m e encontravam-se separados por uma distância de $7,0 \times 10^{-2}$ m. A voltagem foi controlada de forma a manter a corrente elétrica no valor desejado e constante durante todo o ensaio. Em todos os ensaios, cada reator teve sua mistura reacional agitada vigorosamente por uma barra magnética de teflon ($1,0 \times 10^{-2}$ m) utilizando-se um agitador magnético (MS-500, INTLLAB, Guangdong, China). Os ensaios foram conduzidos a pressão atmosférica e a temperatura de 25 ± 5 °C, a qual foi controlada por meio de um banho ultratermostático (modelo SL152/10, SOLAB, Piracicaba, Brasil) que circulava água na camisa externa do reator. A Figura 4 apresenta um esquema do aparato experimental utilizado nestes ensaios cinéticos.

Para a mistura reacional, preparou-se uma solução aquosa contendo água ultrapura, cloreto de sódio (como eletrólito) na concentração de 160 g L^{-1} , tartrazina (poluente) com $0,1134 \text{ g L}^{-1}$ de concentração, pH inicial de 6,0 e corrente de 0,20 A. Utilizou-se um volume fixo de 0,25 L em cada reator e em torno de 0,010 L, para preencher o tubo U que interliga os reatores (ponte salina).

Para quantificação da concentração de tartrazina ao longo do tempo, foram realizadas 2 etapas. Na primeira etapa, foram retiradas alíquotas regulares de 0,002 L, somente do ânodo, no intervalo de 30 segundos por 180 segundos e mais duas alíquotas a cada 60 segundos (terminando em 300 segundos). Na segunda etapa, após estas coletas, foram retiradas alíquotas de 2 mL, de ambos os eletrodos com início em $t = 30$ min, em intervalos de 30 min por 420 min no total. As alíquotas removidas foram filtradas em seguida analisadas quanto a concentração de tartrazina por metodologia descrita apresentada na sequência. A filtração das alíquotas foi realizada para garantir que resíduos de grafite, provenientes dos eletrodos, não afetassem a leitura da concentração da tartrazina. Além das alíquotas, foram coletados dados de pH do meio reacional a cada 60 min.

FIGURA 4. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA REMOÇÃO DE TARTRAZINA COM MEIAS-CÉLULAS



Fonte: A autora (2024)

Legenda: 1 – Fonte de corrente contínua; 2 – reator de vidro encamisado; 3 – ponte salina; 4 - agitador magnético; 5 - Banho ultratermostático.

3.2.3 Adsorção

Durante os experimentos de eletrólise no reator com eletrodos de ferro (item 4.2.1.2), verificou-se a formação de lama. Esta lama é proveniente do processo de eletrólise no ânodo e é basicamente formado por óxidos e oxihidróxidos de ferro. Como mencionado no item 2.3, estes óxidos e oxihidróxidos apresentam capacidade de adsorção de poluentes, dessa forma, foram realizados ensaios cinéticos com o propósito de estudar a remoção da tartrazina no meio reacional.

Para gerar os óxidos e oxihidróxidos de ferro, foram utilizados o mesmo reator e o mesmo procedimento experimental descrito no item 4.2.1.2. Na condição inicial, a mistura reacional apresentava-se como uma solução de água ultrapura e cloreto de sódio na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Utilizou-se um volume fixo de $0,07 \text{ L}$ desta solução, pH inicial de $7,0$ e corrente elétrica de $0,1 \text{ A}$ por um período de 30 minutos. Ao final desse período, a fonte de energia foi desconectada e os eletrodos foram retirados do reator, restando apenas a dispersão aquosa de óxidos e oxihidróxidos de ferro eletrogerada.

À esta dispersão aquosa com os sólidos adsorventes, foi adicionado $0,08 \text{ L}$ de uma solução previamente preparada de tartrazina, de modo que ao término da adição a concentração final da mistura reacional atingisse as concentrações desejadas para os ensaios de adsorção (Tabela 9).

Como ao final da eletrólise o pH da solução torna-se básico (pH 10 a 11) devido as reações no cátodo, as soluções de tartrazina também foram preparadas no pH de 10,3 de forma a garantir que os adsorventes não fossem solubilizados visto que em pHs mais baixos o Fe^{3+} torna-se mais solúvel.

Ao final da adição da solução de tartrazina, iniciou-se a cronometragem do tempo de adsorção. As amostras foram retiradas em alíquotas de 0,003 L no intervalo de 45 segundos até o tempo de 6 minutos. As alíquotas removidas foram filtradas e, em seguida, enviadas para o preparo das amostras.

No preparo de amostras, em um balão de 0,025 L, foi adicionado 0,002 L da amostra filtrada e o balão foi completado com uma solução tampão pH 6, previamente preparada. Em seguida, analisadas quanto à concentração de tartrazina por metodologia descrita apresentada na sequência.

TABELA 9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A ADSORÇÃO

Para os ensaios $T \sim 25^\circ\text{C}$; $P \sim 0,88 \text{ atm}$; $\text{pH}_0 = 10,0$.

Ensaio	[Tart] (mg L^{-1})
1	225
2	171
3	157
4	96
5	70
6	54
7	31

Fonte: A autora (2024)

3.3 MODELAGEM DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO

3.3.1 Cinética de geração de oxihidróxidos de ferro

O modelo cinético de geração de oxihidróxidos de ferro pode ser descrito por uma equação geral de balanço de material para a i -ésima espécie reagente, como

apresentado na Equação 4. Para o desenvolvimento do modelo cinético, considerou-se o reator perfeitamente agitado e isotérmico.

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^J r_{ij} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

onde, C_i é a concentração da i -ésima espécie em um tempo t de reação, r_{ij} é a taxa individual molar de consumo/produção da i -ésima na j -ésima reação, e J é o número de reações consideradas pelo modelo cinético.

Para o sistema de EDOs gerado, consideraram-se 15 espécies químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , OH^- , H^+ , H_2O , $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, respectivamente), as quais foram representadas pelo subscrito i variando de 1 a 15. A Tabela 10 apresenta as 20 reações e 15 espécies consideradas no modelo. As taxas de reação 1 a 3 (eletrolise) e 12 a 20 (precipitação) são definidas na legenda da Tabela. A taxa para a reação 4 (dissociação) e as reações 5 a 11 (hidrólise), as quais foram consideradas etapas elementares, correspondem a equações estequiométricas.

O sistema de EDOs foi resolvido pelo método implícito de múltiplos pontos (BDF). Para os parâmetros ajustáveis, o primeiro foi ajustado pelo método de otimização de Levenberg-Marquardt para minimizar a soma do quadrado das diferenças entre as concentrações experimentais e calculadas de espécies ferrosas solúveis (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) nas condições de operação investigadas. Por fim, os três últimos parâmetros ajustáveis foram otimizados, de forma independente do primeiro, pelo método Simplex a fim de minimizar a soma do quadrado das diferenças entre as concentrações experimentais e calculadas de espécies férricas solúveis (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$).

Os dados experimentais utilizados para o desenvolvimento do modelo foram dos experimentos conduzidos em concentração de cloreto de sódio de 300 g L^{-1} , pH inicial da mistura reacional igual a 7, e correntes elétricas iguais a 0,05 A e 0,1 A.

TABELA 10. MODELO CINÉTICO PARA ELETROGERAÇÃO DE OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO

<i>J</i>	<i>j</i> -ésima reação	<i>k_j</i>	<i>K_j</i>
1 ^a	$\text{Fe}^0(s) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	$\eta i / FV$	-
2 ^a	$\text{Fe}^0(s) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$	$(1-\eta) i / FV$	-
3 ^b	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-$	i / FV	-
4	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{-5}$	$\$1,79 \times 10^{-16}$
5	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	††† $1,57 \times 10^{-1}$	$\$1,43 \times 10^{-11}$
6	$\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$	††† $1,57 \times 10^{-3}$	$\$5,69 \times 10^{-14}$
7	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	††† $4,93 \times 10^{-2}$	$\$7,16 \times 10^{-13}$
8	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	† $5,10 \times 10^5$	$\$1,16 \times 10^{-4}$
9	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	†† $5,33 \times 10^4$	$\$4,84 \times 10^{-6}$
10	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	†† $1,43$	$\$5,19 \times 10^{-11}$
11	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	†† $4,81 \times 10^1$	$\$7,00 \times 10^{-10}$
12 ^c	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}^+$	Este estudo	-
13 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(s) + \text{H}^+$	Este estudo	-
14 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(s)$	Este estudo	-
15 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{OH}^-$	Este estudo	-
16 ^c	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+$	Este estudo	-
17 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 2\text{H}^+$	Este estudo	-
18 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{H}^+$	Este estudo	-
19 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s)$	Este estudo	-
20 ^c	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{OH}^-$	Este estudo	-

Fonte: A autora (2024)

Legenda: a: $r_{e^-,j} = k_j$ para $j=1-2$; b: $r_{e^-,3} = -k_3$; c: $r_{i,j} = k_j(C_i - C_{i,e})$ para $i=1,2,7-13$ e $j=12-20$ †: $k_8 = k_{-8}K_8$ ($k_{-8}=4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$); ††: $k_j = \frac{k_{-8}}{0,4^{j-8}} K_j$ para $j=9-11$; †††: $k_j = \frac{k_{-8}}{0,4^{(j+4)-8}} K_j$ para $j=5-7$;§: $K_j = \frac{10^{-pK_j}}{C_5}$ para $j=4-11$ ($C_5=55,56 \text{ M}$).

3.3.2 Cinética de adsorção de Tartrazina

Para o modelo cinético de adsorção com oxihidróxidos de ferro, realizou-se um balanço material para a tartrazina nas fases sólida e líquida no reator batelada sem eletrodos, gerando um sistema de EDO.

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{kA}{V}(C_T - C_{Te}) \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

$$\frac{dW_T}{dt} = \frac{kA}{m}(C_T - C_{Te}) \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

onde C_T é a concentração de tartrazina na fase líquida, k é um coeficiente de transferência de tartrazina da superfície do líquido para a superfície do adsorvente, A é a área de superfície total de adsorventes eletrogerados à base de ferro (análise BET), V é o volume da fase líquida, C_{Te} é a concentração de equilíbrio de tartrazina na fase líquida, W_T é a concentração de tartrazina no adsorvente e m representa a massa de hidróxidos de ferro eletrogerados.

O produto de k e A pode ser interpretado como um coeficiente aparente de transferência de massa. No entanto, como as pequenas partículas eletrogeradas de oxihidróxidos de ferro se movem com o líquido, aumentando a resistência externa à transferência de tartrazina, é razoável se referir a k como um coeficiente convectivo.

O sistema de EDOs dado pela Equação 5 e Equação 6 foi resolvido numericamente pelo método BDF. Uma sub-rotina de otimização baseada no método Simplex foi usada para ajustar o produto de k e A a fim de minimizar a soma das diferenças ao quadrado entre as concentrações experimentais e calculadas de tartrazina na fase líquida.

Para adsorção de soluções, é comum representar o equilíbrio na interface sólido-líquido pela expressão empírica de Freundlich, ou pela isoterma semi-empírica de Langmuir dada por:

$$W_{Te} = \frac{KW_m C_{Te}}{1 + KC_{Te}} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

onde W_{Te} é a concentração de equilíbrio de tartrazina no adsorvente. K e W_m são parâmetros que representam a constante de equilíbrio de adsorção e a quantidade de espécie adsorvente necessária para formar uma monocamada, respectivamente. Ambos foram ajustados em dados de equilíbrio de adsorção obtidos de experimentos em diferentes concentrações iniciais de tartrazina (Tabela 9).

No caso em que se suponha que C_{Te} não varia com o tempo, a Equação 5 pode ser resolvida como uma EDO separável produzindo um modelo simplificado (tipicamente referido como modelo pseudo de primeira ordem), representado pela Equação 8. Este modelo é amplamente utilizado para representar a cinética de adsorção em estudos de eletrocoagulação (CHOU, 2010; MONEER et al., 2017) ou em experimentos envolvendo adsorventes alternativos de baixo custo para tartrazina (DOTTO et al., 2012; BACIOIU et al., 2017). Para evitar a dificuldade de se definir um critério de equilíbrio a fim de calcular os dados de equilíbrio de adsorção a partir de resultados cinéticos, este modelo foi atualmente utilizado para encontrar o C_{Te} ótimo capaz de reproduzir os resultados cinéticos da concentração de tartrazina na fase líquida. Com este propósito, foi aplicado o método de otimização de Levenberg-Marquardt.

$$C_T = C_{Te} + (C_0 - C_{Te})e^{-(kA/V)t} \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

onde C_T é a concentração de tartrazina na fase líquida, C_0 é a concentração inicial de tartrazina na fase líquida, kA/V é um coeficiente efetivo de transferência de tartrazina da superfície do líquido para a superfície do adsorvente, C_{Te} é a concentração de equilíbrio de tartrazina na fase líquida, t é o tempo.

3.4 MÉTODOS DE MEDIDA DAS RESPOSTAS DE INTERESSE

3.4.1 Metodologia das análises

3.4.1.1 Determinação de oxigênio e hidrogênio

Os volumes de oxigênio e de hidrogênio foram determinados por observação visual da variação do nível de líquido nas diferentes buretas que compunham a célula de Hoffman. As incertezas das medidas de volume eram de $\pm 0,05$ mL. A partir dos dados de volume, utilizou-se a equação dos gases ideais para estimativa do número de moles na pressão de 88 ± 2 kPa (RODRIGUES et al., 2010; GUEDES et al., 2016). A temperatura da solução nas buretas foi determinada com um termômetro de infravermelho (ScanTemp 410, Requipal Equipamentos Científicos, Curitiba, Brasil).

3.4.1.2 Determinação de cloro livre

A determinação das concentrações de cloro livre foi adaptada do método 330.5 da USEPA ou método colorimétrico DPD. A metodologia colorimétrica consiste na complexação do cloro livre com o DPD (N,N-dietil-P-Fenilenodiamina) gerando um complexo de cor rosa intenso capaz de ser medido por espectrofotometria na região do visível. A intensidade da cor é proporcional a concentração do cloro livre, ou seja, quanto maior a concentração do cloro maior a intensidade da cor (WANG e XIE, 2021). O DPD utilizado para os ensaios foi o DPD comercial Akso, o qual utiliza dois reagentes (DPD1 e DPD2).

Para o preparo das amostras foi utilizado um balão de 25 mL, o qual se adicionou 0,25 mL de solução tampão de fosfato com pH $\sim 6,0$, 3 gotas do DPD1, 3 gotas do DPD2, 1 mL da amostra filtrada e completado com água ultrapura. Para as quantidades dos reagentes DPD, seguiram-se orientações do fabricante. Para preparação da solução tampão de fosfato (0,5 M) em pH igual a 6,0 foram utilizadas soluções de fosfato de sódio dibásico anidro pa 0,1 M e fosfato de potássio monobásico anidro pa 0,1 M.

Após a reação de complexação, foram realizadas leituras de absorvância das amostras para o comprimento de onda de 515 nm em um espectrofotômetro (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil). Para a determinação da concentração de cloro livre, uma curva de calibração foi previamente construída com soluções de permanganato de potássio (KMnO_4 0,891 mg L⁻¹), DPD comercial e solução tampão de fosfato 0,50 mol L⁻¹ (pH 6,00).

3.4.1.3 Determinação de prótons

Nos ensaios no reator batelada, a concentração de prótons (H^+) na fase fluida foi inferida por medidas de pH da mistura reacional com um pHmetro (modelo 86505, AZ Instrument, Taichung, Taiwan). A temperatura foi monitorada com um termopar conectado a um termômetro digital portátil (modelo TH-060, Instrutherm Instrumento de Medição Ltda, São Paulo, Brasil).

3.4.1.4 Determinação Fe^{2+} e Fe^{3+} solúveis

A concentração de íons Fe^{2+} foi determinada por metodologia APHA-3500 (1995). Esta metodologia fundamenta-se na reação de complexação entre *o*-fenantrolina e íons ferrosos formando um composto de coloração intensa que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível. Para garantir rápida formação do quelato e completa conversão do íon metálico a reação foi conduzida em excesso de *o*-fenantrolina e em pH aproximadamente igual a 3 (CASTANHO PEREIRA et al., 2021). A concentração do Fe^{3+} foi determinada de forma indireta pela diferença entre ferro total e Fe^{2+} , após a redução dos íons férricos com hidroquinona.

Para o preparo das amostras do Fe^{2+} utilizou-se um balão de 25 mL o qual se adicionou 1 mL de *o*-fenantrolina, 2 mL de amostra e completou-se com água ultrapura. Para as amostras de Fe^{3+} utilizou-se balão de 25 mL, o qual se adicionou 1 mL de *o*-fenantrolina, 1 mL de hidroquinona, 2 mL de amostra e completou-se com água ultrapura.

Após as reações de redução (Fe^{3+}) e complexação (Fe^{3+} e Fe^{2+}), foram realizadas leituras de absorvância das amostras para o comprimento de onda de 508 nm em um espectrofotômetro (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil). Dessas leituras de absorvância, utilizou-se uma curva de calibração previamente construída com soluções de sulfato ferroso amoniacal e obtiveram-se as concentrações dos íons de ferro.

Optou-se por realizar as análises de concentração no espectrofotômetro UV-VIS e não em outro equipamento, por este ser o equipamento disponível e mais acessível do laboratório. Dessa forma, obtendo os resultados de forma imediata.

3.4.1.5 Determinação ferro total

Para a determinação da concentração do ferro total (solúvel e insolúvel) realizou-se a digestão ácida da amostra, de modo a solubilizar o ferro insolúvel. Com este propósito, 2 mL da amostra coletada no ensaio foram adicionados a um balão de 25 mL e completado com uma solução de ácido sulfúrico $\text{pH} < 0,56$. Após 24 horas de digestão, 2 mL da solução digerida foram adicionados a um balão de 25 mL contendo 1 mL de *o*-fenantrolina, 1 mL de hidroquinona e 10 mL de solução tampão em $\text{pH} \sim 3,2$, para garantir rápida e completa complexação dos íons ferrosos. O balão foi completado com água ultrapura, e quando necessário realizou-se a correção do pH da amostra com hidróxido de sódio para uma faixa de pH entre 3 e 3,5. Para preparação da solução tampão em pH igual a 3,2 foram utilizadas soluções de ácido cítrico monohidratado 0,1 M e citrato de sódio tribásico 0,1 M.

3.4.1.6 Determinação tartrazina

Para o preparo das amostras, utilizou-se um balão de 25 mL, o qual foi adicionado 2 mL da amostra filtrada e completado com uma solução tampão em $\text{pH} \sim 6$. Para preparação da solução tampão em pH igual a 6,0 foram utilizadas soluções de ácido cítrico monohidratado 0,1 M e citrato de sódio tribásico 0,1 M.

Como a tartrazina possui grupo funcional azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e aromáticos em sua estrutura química, sua concentração no meio reacional é determinada por meio da leitura de absorbância para os dois grupos (azo e aromáticos). Assim, após o preparo das amostras, foram realizadas leituras de absorbância para o comprimento de onda de 426 nm (azo) e 257 nm (aromáticos) em um espectrofotômetro (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil). Foram confeccionadas curvas de calibração para os dois comprimentos de onda com soluções de tartrazina de concentrações conhecidas.

3.4.1.7 Preparação amostra DRX

Para o preparo das amostras de lama de ferro para determinar os sólidos formados durante a eletrólise, realizou-se um ensaio com $\text{pH}_0 = 7,0$; $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$; $i = 0,10 \text{ A}$; $t = 1800$ segundos. Ao término da eletrólise, a lama foi filtrada e seca em

atmosfera inerte de nitrogênio por 48 horas, para garantir que as espécies de ferro da lama não fossem oxidadas.

As análises de DRX foram conduzidas com radiação incidente de $\text{CuK}\alpha$ a 0,15418 nm na faixa de 2θ de 5° a 90° , com step de $0,02^\circ$ e taxa de varredura de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$, para um difratômetro de raios-x operando a 20 mA e 40 kV (XRD-7000, Shimadzu, Kyoto, Japão).

3.4.1.8 Preparação amostra BET

O preparo das amostras de lama de ferro foram iguais ao da seção 4.4.1.7.

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio na amostra de oxihidróxidos de ferro foram realizadas a 77 K e pressões relativas de zero a quase um em um analisador de adsorção de gás comercial (ASAP 2020, Micrometrics, Norcross, GA, EUA). O volume de cobertura de monocamada (parâmetro da equação de BET) foi ajustado nos dados experimentais de adsorção para estimar o número de moléculas de nitrogênio adsorvidas na monocamada. Esses resultados foram multiplicados pela área coberta por moléculas de N_2 condensadas para ter a área específica da amostra de lama de ferro. O volume total e o tamanho médio dos poros foram derivados da curva de distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Hekenda).

3.4.1.9 Preparação amostra MEV e EDS

Para o preparo das amostras para o MEV e EDS, foram feitos 2 ensaios. O primeiro nas mesmas condições que na seção 4.4.1.7, para obter a lama antes da adsorção e, o segundo, repetiu-se o ensaio anterior e em seguida adicionou-se tartrazina ao meio para ($[\text{Tart}] = 225 \text{ mg L}^{-1}$) e, após 360 segundos, a amostra foi filtrada e seca em atmosfera inerte de nitrogênio.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Raio-X de Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas com um microscópio eletrônico (Veja 3 LMU, Tescan, Brno, República Tcheca). A análise MEV teve por objetivo capturar imagens (micrografias) das amostras com ampliações de 1 a 50 kx para examinar a morfologia do sólido. Já a análise EDS teve por finalidade identificar a composição elementar da superfície dos sólidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro conjunto de experimentos teve por objetivo investigar a influência do pH inicial, corrente elétrica e concentração de cloreto de sódio na geração dos íons ferrosos e férricos no sistema eletroquímico com eletrodos de aço carbono. Estes resultados foram utilizados para avaliar a eficiência farádica das reações de geração de Fe^{2+} e Fe^{3+} em cada condição examinada. Os resultados destes experimentos, conduzidos em uma célula de Hoffman e em reator eletroquímico batelada de uma única célula, são reportados na seção 5.1.

O segundo conjunto de ensaios experimentais, ainda vinculados ao sistema eletroquímico com eletrodos de aço carbono, foi conduzido com a finalidade de avaliar a capacidade de adsorção de tartrazina nos oxihidróxidos de ferro eletrogerados no ânodo a partir da oxidação de ferro metálico. Os resultados cinéticos obtidos nesta etapa em diferentes concentrações iniciais de tartrazina, bem como os dados de concentração no equilíbrio em temperatura constante nas diferentes fases do sistema, estão apresentados na seção 5.2.

O terceiro e último grupo de corridas teve por objetivo investigar a remoção do azo corante tartrazina de um meio reacional caracterizado pela ocorrência de reações eletroquímicas iniciadas a partir de reações na superfície de eletrodos de grafite. Neste caso, os experimentos foram delineados a fim de verificar a influência da corrente elétrica, concentração de NaCl, concentração inicial do poluente tartrazina sobre a cinética de consumo de tartrazina. Os dados para estas análises foram obtidos em experimentos com uma célula de Hoffman e em um reator batelada agitado com uma única célula eletroquímica e com meias-células. Os resultados estão apresentados na seção 5.3.

4.1 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO

Os ensaios na célula de Hoffman não revelaram a formação de oxigênio ou qualquer outro gás a partir de reações de eletrólise no ânodo. Um minucioso teste foi conduzido na célula de Hoffman para garantir a vedação da bureta contendo o ânodo. Na sequência, inverteram-se os pólos positivos e negativos, de modo que o ânodo estivesse na bureta que havia retido hidrogênio formado por eletrólise da

água no cátodo. Ambos os ensaios evidenciaram total vedação das buretas, eliminando qualquer possibilidade de que a ausência de gases na bureta contendo o ânodo pudesse ser atribuída a erros experimentais. Isto indica que o potencial aplicado no ânodo não foi alto o suficiente para gerar a oxidação da água e, conseqüentemente, formação de oxigênio nas condições investigadas de corrente ($i < 0,1$ A), pH (<10 e >5) e diferença de potencial aplicada. A não geração do oxigênio para as correntes utilizadas, está de acordo com os resultados reportados nas literaturas (GU et al., 2009; DUBRAWSKI e MOHSENI, 2013) e é coerente com a natureza termodinâmica do sistema reacional, visto que o potencial padrão de redução do ferro sólido (-0,44 V) (van GENUCHTEN et al., 2017), cuja oxidação na célula de Hoffman era evidente devido à rápida formação de hidróxido férrico de cor marrom/avermelhado, é menor do que o potencial padrão de redução da água (+1,23 V) (BRILLAS et al., 2009; van GENUCHTEN et al., 2017), indicando uma maior espontaneidade de ocorrência da reação de oxidação do ferro, pelo menos em soluções 1 molar de prótons e a 25°C.

A formação de gás foi observada somente no cátodo, no qual a cinética de geração do desse gás foi corretamente descrita pela Lei de Faraday, supondo que que a única reação que ocorre no cátodo é a de redução da água (R23 da Tabela 3). Esta é uma forte evidencia que no cátodo ocorre a geração de gás hidrogênio puro. O número de moles teórico de hidrogênio foi determinado a partir da Equação (1) e a reação (R23). Desta forma, sabendo-se que as razões entre as taxas de consumo/produção das diferentes espécies participantes de uma reação e seus respectivos coeficientes estequiométricos são constantes, prontamente obtém-se uma EDO de primeira ordem separável que quando resolvida gera a Equação 9. Estes resultados podem ser observados nas Figuras 5 e 6.

$$n_{H_2} = \frac{it}{2F}$$

EQUAÇÃO 9

Como resultado, a corrente que flui nos eletrodos é atribuída ao movimento dos elétrons que são perdidos no eletrodo de ferro do ânodo. Por esta razão, no modelo cinético de geração de oxihidróxidos de ferro, considerou-se que as únicas reações de oxidação que ocorreram na superfície do ânodo foram a da conversão do ferro em íons ferrosos e férricos (R19 e R20 da Tabela 3). A hipótese que os elétrons

perdidos pelo eletrodo de ferro devido as reações de oxidação no ânodo são aqueles ganhos pela água para formar $H_2(g)$ no cátodo, podem ser demonstrados a partir das equações a seguir.

$$\left| r_{e^-,1} + r_{e^-,2} \right| = \left| r_{e^-,3} \right| \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

onde os termos do lado esquerdo e direito estão relacionados à taxa de espécies de ferro liberadas no ânodo e à taxa de produção de hidrogênio no cátodo pelas equações (11) e (12), respectivamente.

$$r_{Fe(II)} + r_{Fe(III)} = \left(\frac{2+\eta}{6} \right) \left| r_{e^-,1} + r_{e^-,2} \right| \quad \text{EQUAÇÃO 11}$$

$$n_{H_2} = \left| \frac{r_{e^-,3}}{2} \right| \quad \text{EQUAÇÃO 12}$$

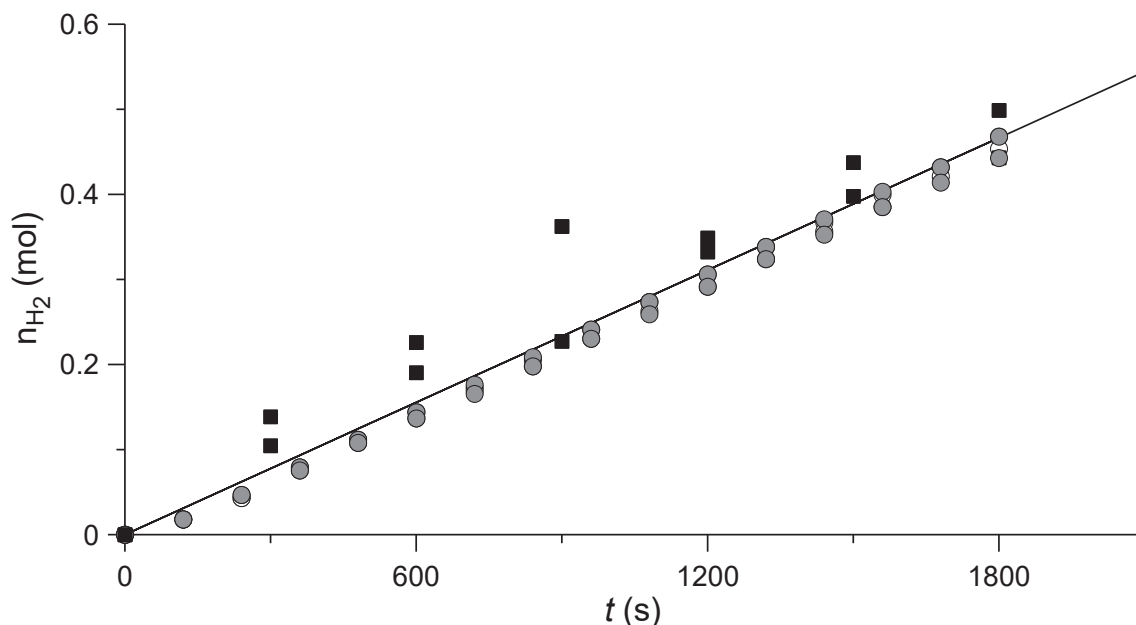
Assim, substituindo a taxa de perda e ganho de elétrons das Equações (11) e (12) na Equação (10) e integrando ambos os lados, obtemos a Equação (13).

$$n_{H_2} = \left(\frac{3}{2+\eta} \right) [Fe(II)] + [Fe(III)] V \quad \text{EQUAÇÃO 13}$$

Onde V é o volume da mistura reacional (L).

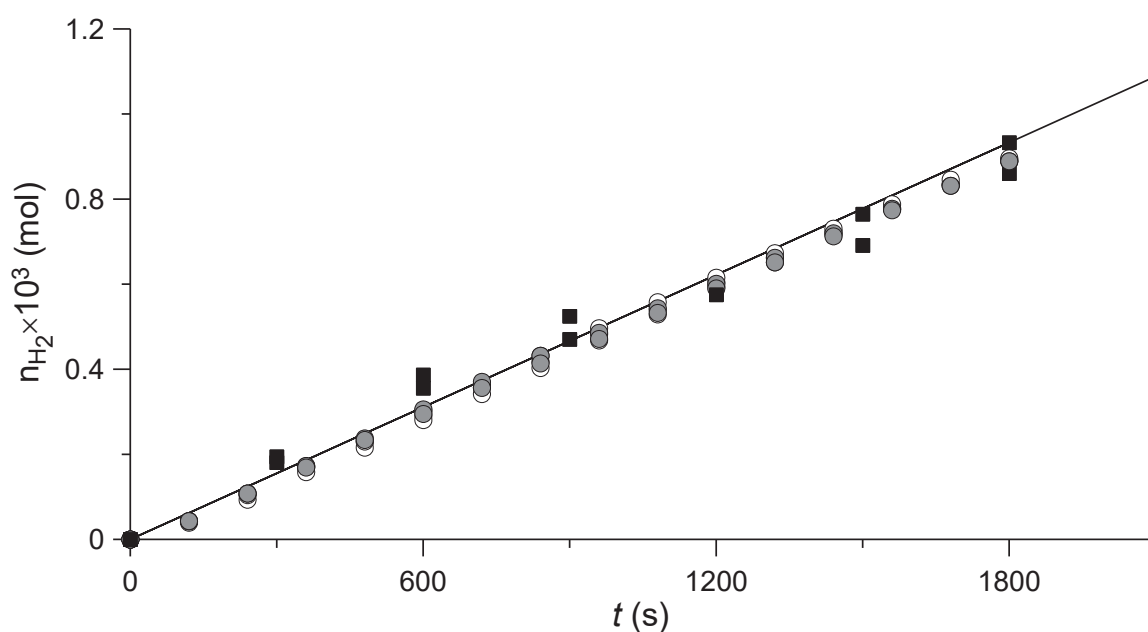
As Figuras 5 e 6 confirmam a hipótese e a validade da Equação 13. Esta equação, com concentrações totais de Fe(II) e Fe(III) experimentais obtidas no reator agitado, é capaz de reproduzir os valores e hidrogênio medidos diretamente na célula de Hoffman para as mesmas correntes, independente do pH inicial da reação. Este resultado é de fato consistente com o modelo proposto no qual as principais reações nos eletrodos são de eletrólise do ferro e da água.

FIGURA 5. NÚMERO DE MOLES DO GÁS HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO



LEGENDA: Linha (—): resultados calculados com a Equação 1 ou 9; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em $pH_0 = 5,0$; círculos vazios (○): resultados experimentais em $pH_0 = 7,0$; Quadrados hachurados (■): número de moles de $H_2(g)$ em função do resultado experimental de ferro total liberado durante a eletrólise do ferro metálico (Equação 13).

FIGURA 6. NÚMERO DE MOLES DO GÁS HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A COM ELETRODOS DE AÇO CARBONO



LEGENDA: Linha (—): resultados calculados com a Equação 1 ou 9; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em $pH_0 = 5,0$; círculos vazios (○): resultados experimentais em $pH_0 = 7,0$; Quadrados hachurados (■): número de moles de $H_2(g)$ em função do resultado experimental de ferro total liberado durante a eletrólise do ferro metálico (Equação 13).

Os experimentos na célula de Hofmann foram replicados no reator batelada. Os resultados obtidos apresentaram um efeito pouco relevante tanto do pH inicial quanto da corrente elétrica em relação a eficiência farádica para geração de íons ferrosos (Tabela 11). Para as condições das corridas de 1 a 4 da Tabela 11, a estimativa da eficiência farádica para formação do Fe²⁺ foi de 0,204 ± 0,0009. Este resultado é consistente com alguns valores de η menores que a unidade reportados na literatura (DEN e HUANG, 2006; SASSON et al., 2009; MANSOURI et al., 2011; CAMACHO et al., 2020). Considerando as reações competitivas da eletrólise do ferro em relação ao ânodo (reações (1) e (2) na Tabela 10), o resultado atual de η indica um alto rendimento de íons férricos próximo a 72% (Equação (14)) e uma seletividade do mesmo produto em relação aos íons ferrosos de aproximadamente 2,6 (Equação (15)).

$$Y_{\text{Fe}^{3+}} = 100 \frac{r_{2,2}}{r_{1,1} + r_{2,2}} = 100 \frac{2(1-\eta)}{2+\eta} \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

$$S_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{r_{2,2}}{r_{1,1}} = \frac{2(1-\eta)}{3\eta} \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

onde $r_{1,1}$ e $r_{2,2}$ são as taxas de velocidade para as reações de eletrogeração de íons ferrosos e férricos, respectivamente.

As Figuras 7 a 10 apresentam os resultados obtidos das concentrações de Fe(II) e Fe(III) em função do tempo para a eficiência farádica de 0,204 ± 0,0009. É importante lembrar que, devido à taxa desprezível assumida de oxidação de espécies ferrosas para férricas por O₂ dissolvido, foi possível relacionar as concentrações de Fe(II) e Fe(III) diretamente à formação de Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente. Traços de Fe(II) e Fe(III) dissolvidos, menores que 4 × 10⁻⁶ mol L⁻¹, foram encontrados em soluções filtradas, indicando que as concentrações de Fe(II) e Fe(III) totais eram de fato das espécies ferrosas e férricas insolúveis.

Simulações envolvendo o modelo cinético de geração de oxihidróxidos de ferro demonstram que íons ferrosos e férricos (Fe²⁺ e Fe³⁺), e seus produtos de hidrólise (Fe(OH)⁺, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃⁻, Fe(OH)₂²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃, Fe(OH)₄⁻), formam

rapidamente as espécies de ferro insolúveis (ZHANG, 2023). A constante de velocidade para as reações de precipitação foi estimada em torno de $0,072 \pm 0,013 \text{ s}^{-1}$ com uma probabilidade de 95%. Constantes de velocidade menores que o valor reportado anteriormente não foram capazes de descrever as quantidades observadas de Fe(II) e Fe(III) insolúveis, como é claramente ilustrado nas Figuras 9 e 10. Observa-se ainda que as reações de precipitação consideradas no modelo (12 a 20 na Tabela 10) alteraram o pH da solução na qual é consistente com os resultados experimentais (Figuras 11 e 12). Este resultado corrobora com os valores da constante de velocidade calculada para a precipitação de espécies solúveis e da hipótese assumida de que elas formam principalmente $\text{Fe(OH)}_2 \text{ (s)}$ e $\text{Fe(OH)}_3 \text{ (s)}$ amorfos. Isso é particularmente importante pois os dados de pH não estavam sendo considerados no ajuste da eficiência farádica para a formação de Fe^{2+} e da constante de velocidade de precipitação, os quais foram os únicos parâmetros cinéticos ajustados.

Da Figura 12 ainda é possível observar que, no caso em que a precipitação é praticamente negligenciada (i.e.; $k_{12-20} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), o pH aumenta instantaneamente aproximando-se do valor limite de 8,5. Isto é uma consequência da reação que produz ânions hidroxila (reação de redução da água, reação 3 da Tabela 10) e das reações que formam prótons (reações de hidrólise das espécies ferrosas e férricas, reações (5) a (11) da Tabela 10). Entretanto, quando o modelo cinético considera a precipitação (i.e.; $k_{12-20} \geq 7,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), o pH aumenta para aproximadamente 9,2, como um resultado entre os ânions hidroxila e os prótons liberados durante as reações de precipitação (reações (12) a (20) da Tabela 10). Tal aumento de pH foi observado em estudos da literatura (QIAN et al., 2019; DEN e HUANG, 2006; MANSOURI et al., 2011; CAMACHO et al., 2020) mas raramente foi descrito por modelos cinéticos baseados em fundamentos da cinética de reações químicas, como o sugerido neste estudo.

TABELA 11. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E VALORES AJUSTADOS PARA A EFICIÊNCIA DE CARGA

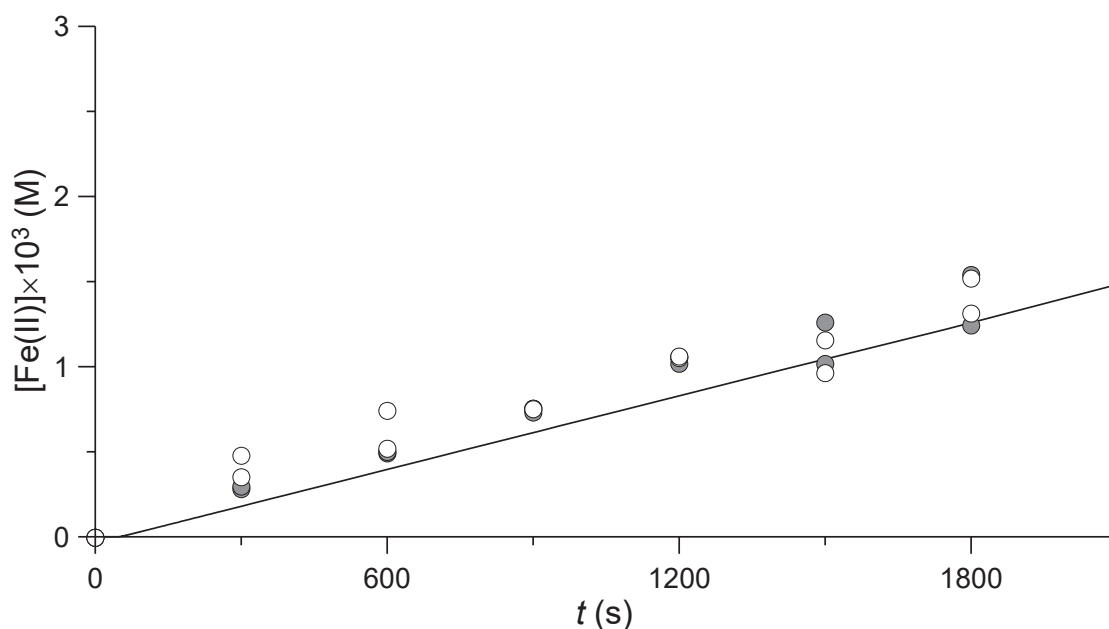
Célula de Hoffman (corridas 1 a 4) e reator agitado (corrida 1 a 10). Eletrodos: ferro; T ~ 25°C; P ~ 0,88 atm; V = 0,07 L; U ~ 1-28V.

Ensaio	pH ₀	i (A)	[NaCl] (g L ⁻¹)	$\eta \pm U_{\eta}$ ($\alpha = 0,05$; N \geq 13)
1	5	0,05	300	0,215 \pm 0,0130 ^a
2	5	0,10	300	0,196 \pm 0,0163 ^a
3	7	0,05	300	0,217 \pm 0,0195 ^a
4	7	0,10	300	0,204 \pm 0,0192 ^a
5	7	0,10	250	0,180 \pm 0,006
6	7	0,10	200	0,172 \pm 0,007
7	7	0,10	150	0,169 \pm 0,008
8	7	0,10	100	0,163 \pm 0,007
9	7	0,10	50	0,144 \pm 0,006
10	7	0,10	1,5	0,118 \pm 0,008

Fonte: a autora (2024)

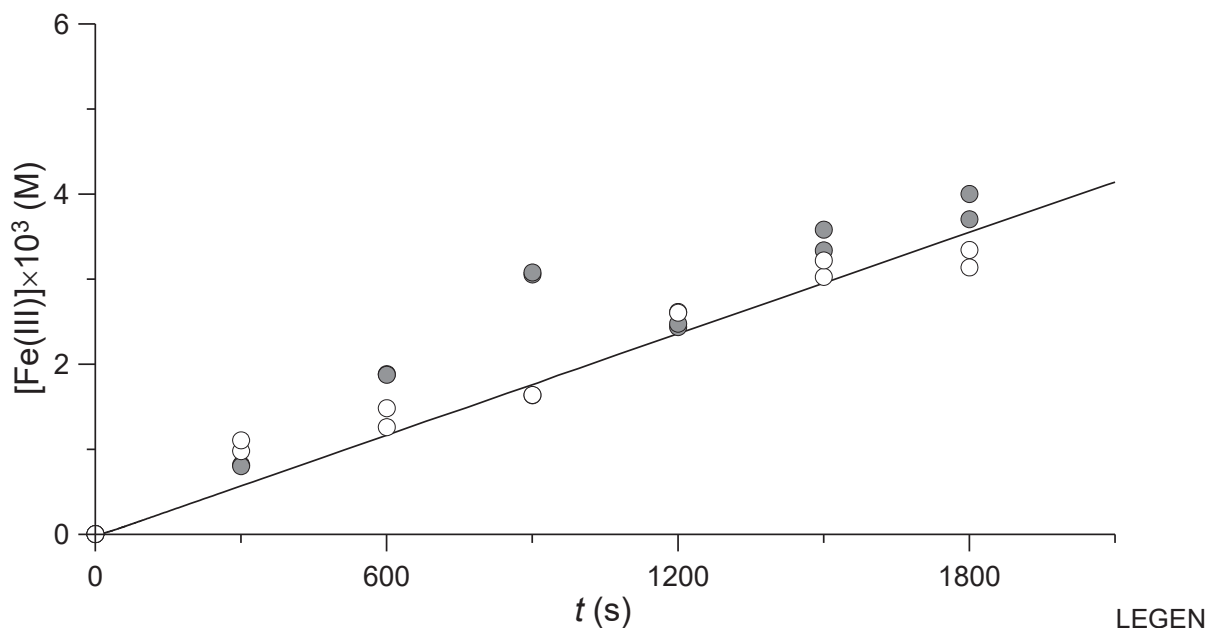
LEGENDA: Para corridas 1-4: η seguido da mesma letra, não difere estatisticamente para o t-test com $p > 0,05$. As diferenças na η para as corridas de diferentes concentrações de cloreto de sódio foram estatisticamente confirmadas a partir da inclinação ($2,43 \times 10^{-4} \pm 0,86 \times 10^{-4}$ L g⁻¹ para N = 7 e $\alpha = 0,05$) de uma linha reta no gráfico de η versus [NaCl] apresentado na Figura 13.a1.

FIGURA 7. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A



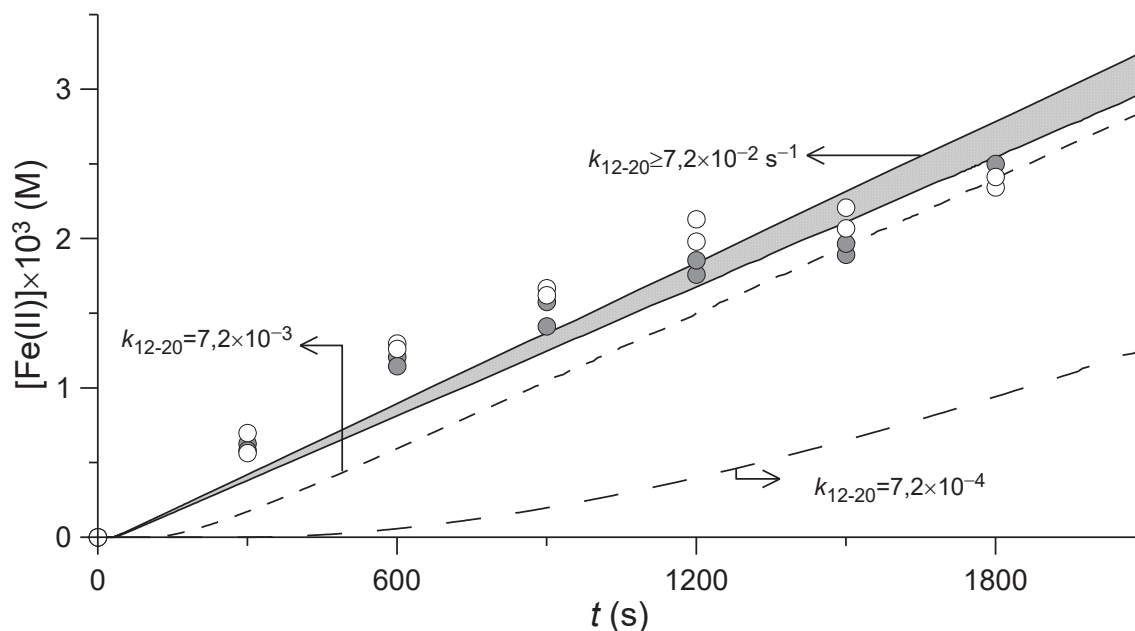
LEGENDA: Linha (—): calculado com Equação 4; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em pH₀ = 5,0; Círculos vazios (○): resultados experimentais em pH₀ = 7,0.

FIGURA 8. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A



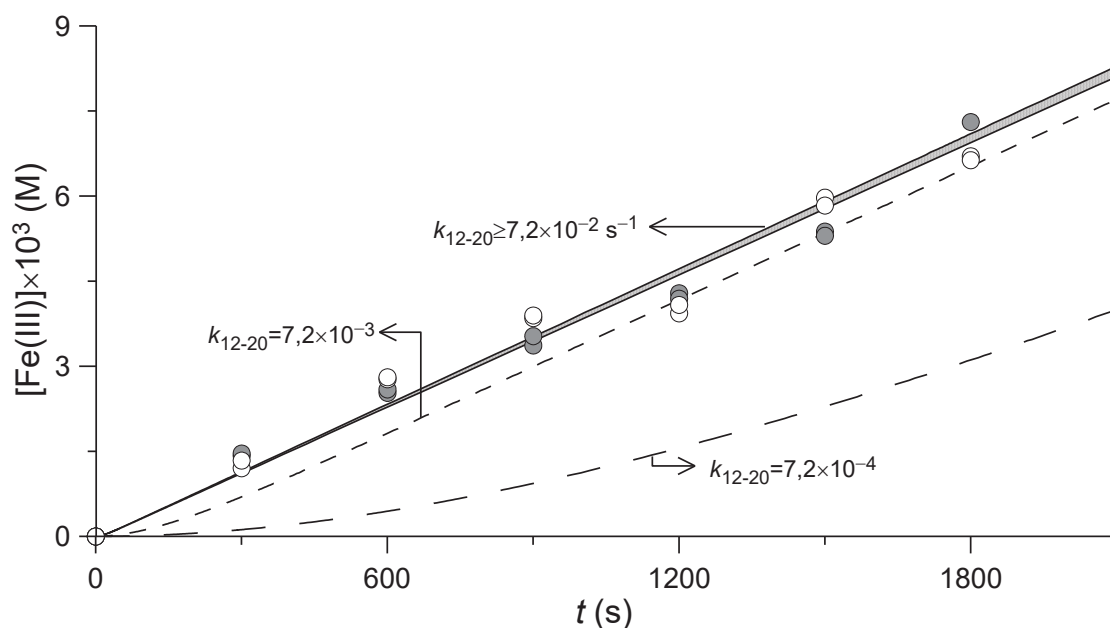
DA: Linha (—): calculado com Equação 4; Círculos hachurados (\bullet): resultados experimentais em $pH_0 = 5,0$; Círculos vazios (O): resultados experimentais em $pH_0 = 7,0$.

FIGURA 9. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A



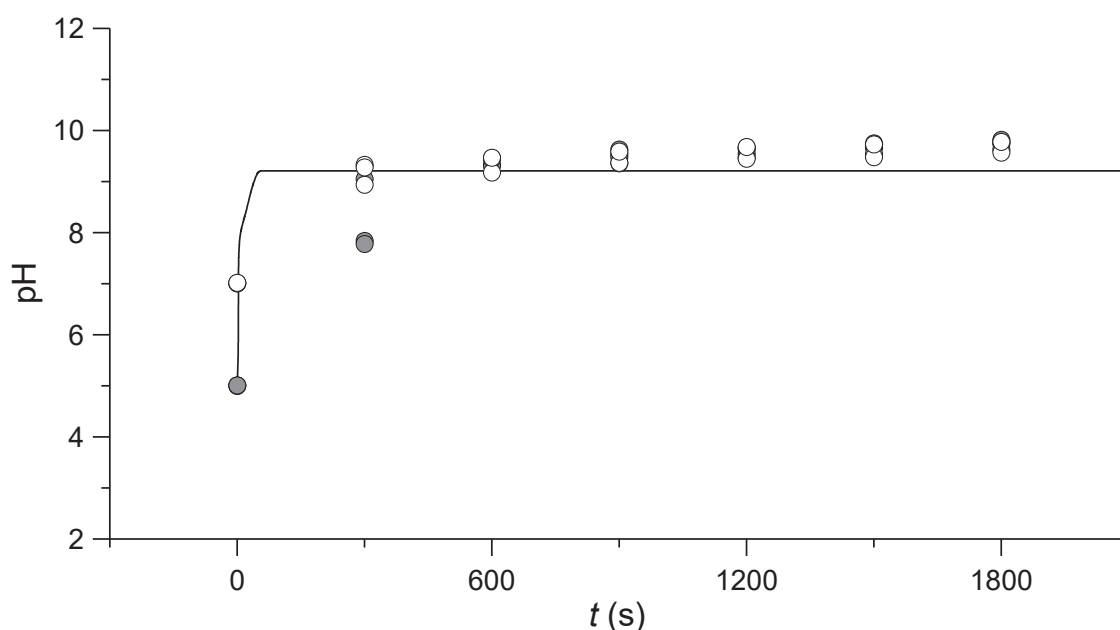
LEGENDA: Linha (—): calculado com a Equação 4; Círculos hachurados (\bullet): resultados experimentais em $pH_0 = 5,0$; Círculos vazios (O): resultados experimentais em $pH_0 = 7,0$. Área sombreada: região de confiança de 95% calculada com base na incerteza da eficiência de carga ($0,204 \pm 0,009$). Linhas tracejadas curtas e longas: resultados da Equação 4 com a constante de precipitação de espécies de ferro solúvel reduzida em ordens de magnitude.

FIGURA 10. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A



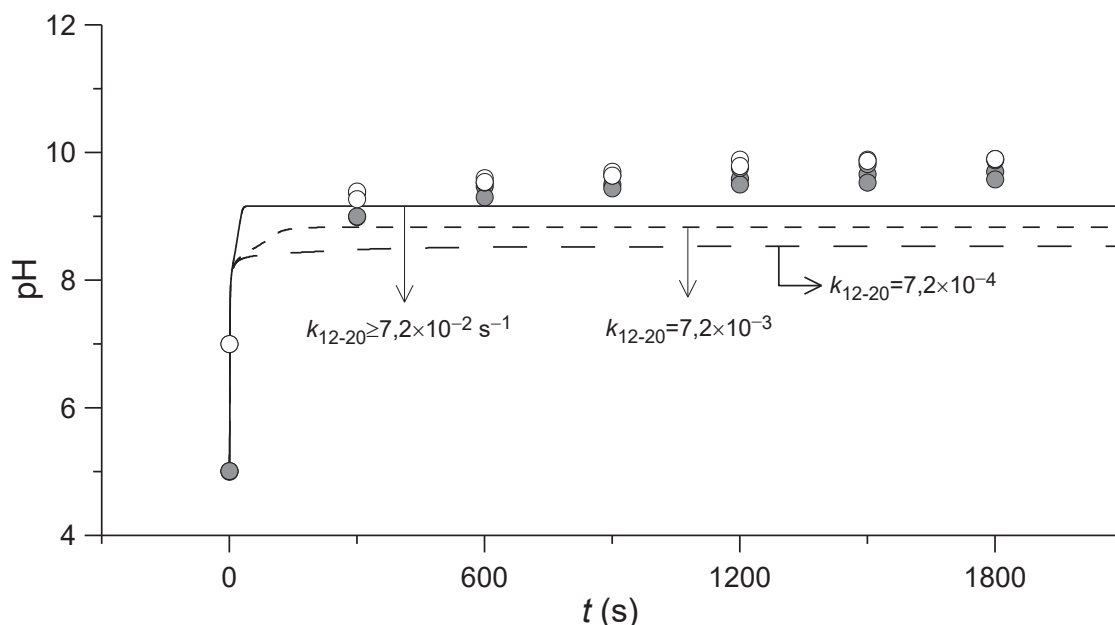
LEGENDA: Linha (—): calculado com a Equação 4; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 5,0$; Círculos vazios (○): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 7,0$. Área sombreada: região de confiança de 95% calculada com base na incerteza da eficiência de carga ($0,204 \pm 0,009$). Linhas tracejadas curtas e longas: resultados da Equação 4 com a constante de precipitação de espécies de ferro solúvel reduzida em ordens de magnitude.

FIGURA 11. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,05$ A E ELETRODOS DE AÇO CARBONO



LEGENDA: Linha (—): calculado com Equação 4; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 5,0$; Círculos vazios (○): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 7,0$.

FIGURA 12. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E ELETRODOS DE AÇO CARBONO



LEGENDA: Linha (—): calculado com Equação 4; Círculos hachurados (●): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 5,0$; Círculos vazios (○): resultados experimentais em $\text{pH}_0 = 7,0$. Linhas tracejadas curtas e longas: resultados da Equação 4 com a constante de precipitação de espécies de ferro solúvel reduzida em ordens de magnitude.

Para verificar a influência da concentração de cloreto de sódio em relação a eficiência farádica na geração de íons ferrosos, um conjunto adicional de experimentos foi realizado reduzindo essa variável de 250 g L^{-1} para $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Uma das motivações para a redução da concentração do NaCl foi para criar um cenário mais próximo a realidade em termos de aplicação da eletrólise. Os resultados cinéticos de Fe(II) insolúvel sob essas condições, parcialmente apresentados na Figura 13, revelam que a eficiência farádica para íons ferrosos diminuiu significativamente à medida que a concentração do eletrólito de suporte diminuiu ($p \leq 0,05$), conforme ilustrado na Figura 13.a1.

A variação linear observada de η em relação ao [NaCl] foi corretamente descrita pela Equação (16), com incertezas no intercepto e na inclinação para um nível de confiança de 95% ($R^2 > 0,94$).

$$\eta = (0,128 \pm 0,015) + (2,43 \pm 0,86) \times 10^{-4} [\text{NaCl}]$$

EQUAÇÃO 16

onde [NaCl] é a concentração de cloreto de sódio em g L⁻¹.

Ao longo da faixa de concentração de NaCl definida, η foi reduzido em 34%, ao passo que $(1 - \eta)$ aumentou em apenas 7,6%. Como as inclinações nos gráficos de concentração de Fe(II) e Fe(III) versus tempo são diretamente proporcionais a η e $(1 - \eta)$, respectivamente, a cinética de Fe(II) foi muito mais sensível do que a de Fe(III) em relação a variações na eficiência farádica para geração de Fe²⁺ (Figuras 13 e 14). As variações para [Fe(II)] + [Fe(III)], em resposta as mudanças em η ao longo da faixa de [NaCl] de 250 g L⁻¹ a 1,5 g L⁻¹, são ainda mais insignificantes do que aquelas em [Fe(III)] (Figura 15). Como consequência, um efeito análogo do mesmo fator na lama de ferro eletrogerada é antecipado pelo modelo no caso em que a eficiência farádica varia de zero a unidade (Figura 15.c1). De forma simplificada, quando o oxigênio dissolvido (OD), Fe(II) solúvel e Fe(III) solúvel são negligenciados, a concentração total calculada de ferro liberado é dada por:

$$[\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}] = \left(\frac{2+\eta}{6}\right) \frac{it}{FV} \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

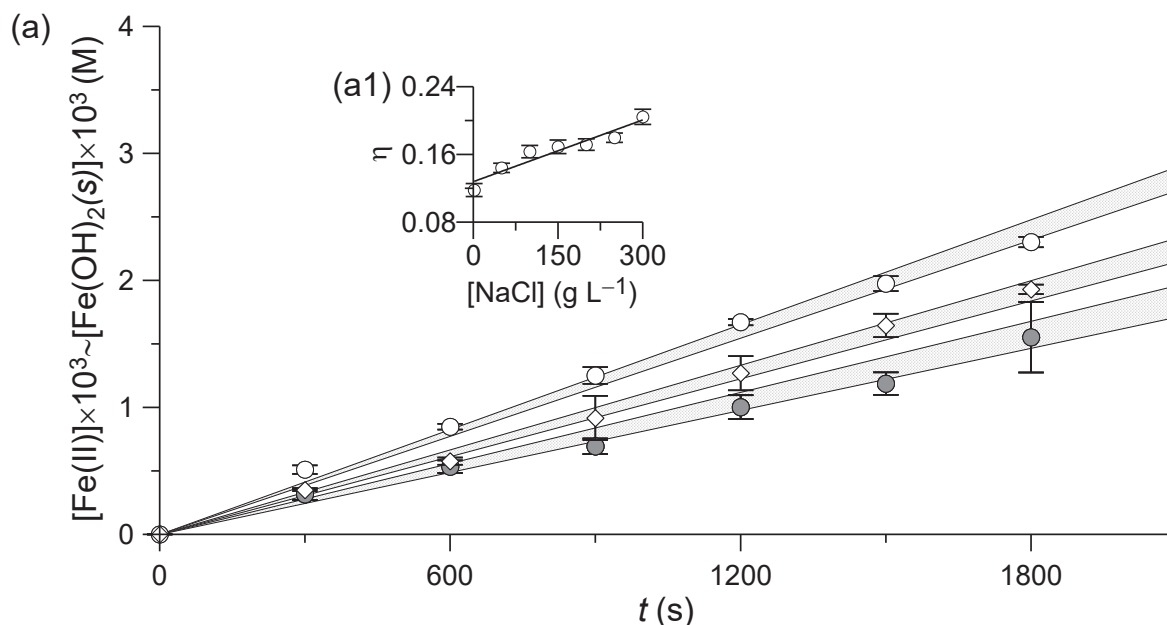
enquanto a massa de hidróxidos de ferro eletrogerados (em gramas) pode ser expressa como:

$$m = \frac{it}{F} \left[\frac{\eta W_{14}}{2} + \frac{(1-\eta)W_{15}}{3} \right] \quad \text{EQUAÇÃO 18}$$

onde W_{14} e W_{15} são o peso molecular de Fe(OH)₂(s) e Fe(OH)₃(s), respectivamente.

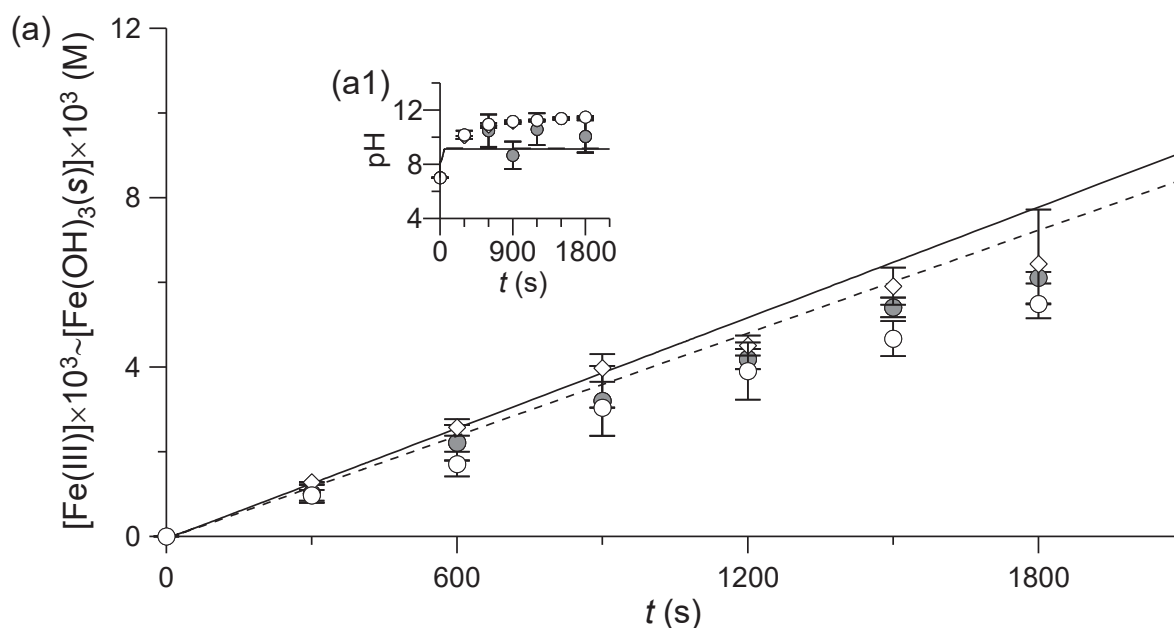
A Figura 16 apresenta a comparação nos resultados da investigação na formação de íons ferrosos frente a variações na área imersa do eletrodo no meio reacional, para a corrente de 0,1 A e pH inicial 7 (ensaios 1, 5 e 6 da Tabela 6). Nenhuma diferença marcante é observada, indicando que a superfície reacional do ferro zero valente, para as faixas de áreas imersas avaliadas, tem pouco ou nenhuma influência sobre a eficiência de carga das reações ocorrendo no ânodo.

FIGURA 13. CONCENTRAÇÃO DE Fe(II) INSOLÚVEL (OU HIDRÓXIDO FERROSO SÓLIDO) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $\text{pH}_0 = 7,0$



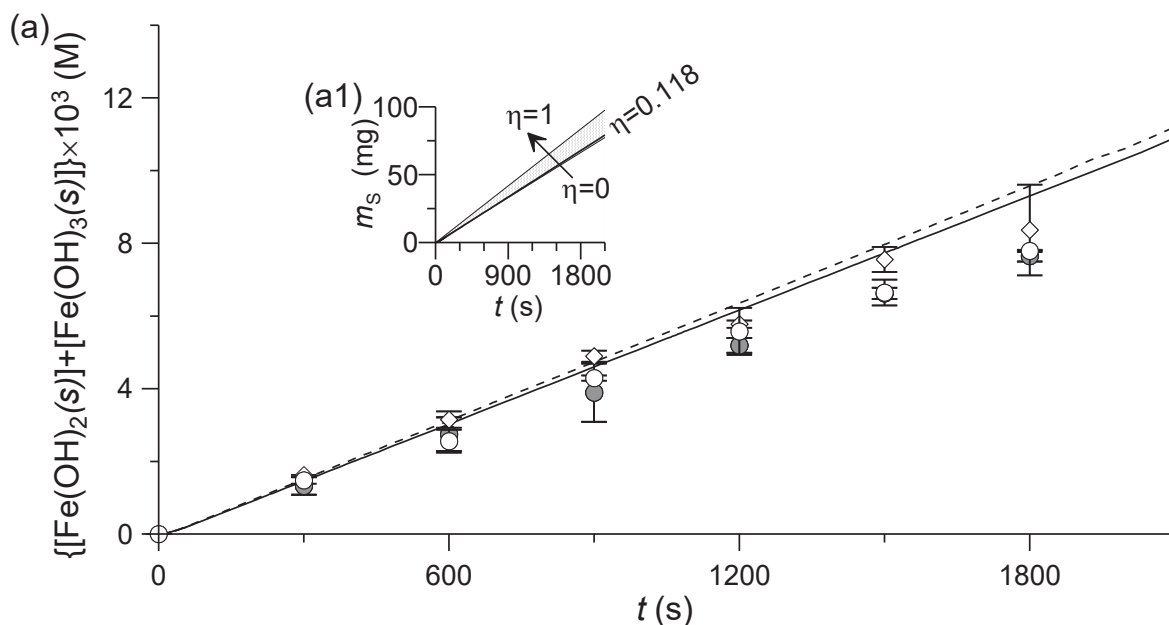
LEGENDA: (a) Círculos vazios (O): resultados experimentais para $[\text{NaCl}] = 250 \text{ g L}^{-1}$; Losango (\diamond): resultados experimentais para $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g L}^{-1}$; Círculos hachurados (\bullet): resultados experimentais para $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$. Área sombreada: região de confiança para $\alpha = 0,05$ calculada com a Equação (1) com base na incerteza da eficiência farádica. (a1) Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre a eficiência farádica. Símbolos: ajustados aos resultados experimentais de Fe(II) total; linha: calculada com a Equação 16; barras de erro: incertezas para $\alpha = 0,05$.

FIGURA 14. CONCENTRAÇÃO DE Fe(III) INSOLÚVEL (OU HIDRÓXIDO FÉRRICO SÓLIDO) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $\text{pH}_0 = 7,0$



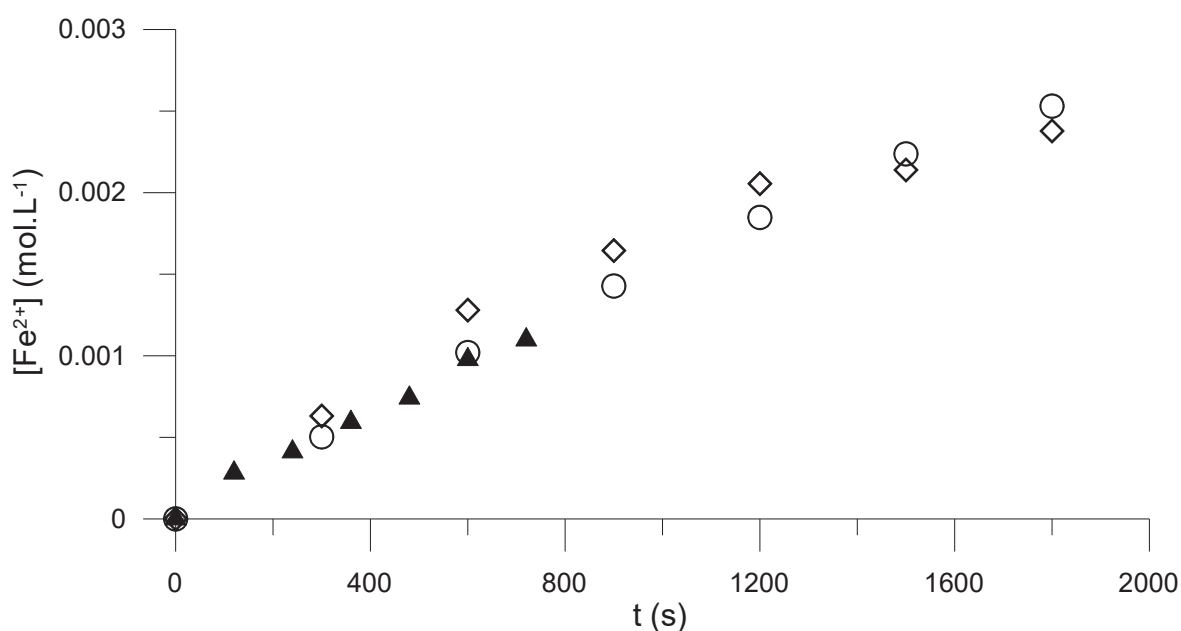
LEGENDA: (a) Concentração experimental (símbolos) e calculada com a Equação 1 (linhas) de hidróxido férrico. Círculos vazios (O) e linhas tracejadas (- - -): $[\text{NaCl}] = 250 \text{ g L}^{-1}$; Losango (\diamond): $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g L}^{-1}$; Círculos hachurados (\bullet) e linha contínua (—): $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$. Barras de erro: SSD para $N \geq 2$. (a1) pH experimental (símbolos) e calculado com a Equação 1 (linhas). Círculos vazios (O) e linhas tracejadas (- - -): $[\text{NaCl}] = 250 \text{ g L}^{-1}$; Losango (\diamond): $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g L}^{-1}$; Círculos hachurados (\bullet) e linha contínua (—): $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$. Barras de erro: SSD para $N \geq 2$.

FIGURA 15. CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL INSOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E $\text{pH}_0 = 7,0$



LEGENDA: (a) Concentração experimental experimental (símbolos) e calculada com a Equação 1 (linhas) de ferro total insolúvel. Círculos vazios (O) e linhas tracejadas (- - -): $[\text{NaCl}] = 250 \text{ g L}^{-1}$; Losango (\diamond): $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g L}^{-1}$; Círculos hachurados (\bullet) e linha contínua (—): $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$. Barras de erro: SSD para $N \geq 2$. (a1) Linha contínua (—): massa total de hidróxido ferroso e férrico calculados para uma eficiência farádica de 0,118 (i.e., $[\text{NaCl}] = 1,5 \text{ g L}^{-1}$); área sombreada: massa total de hidróxido ferroso e férrico que seria formada para uma eficiência farádica igual a unidade (só geração de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) e para uma eficiência farádica igual a zero (só geração de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$).

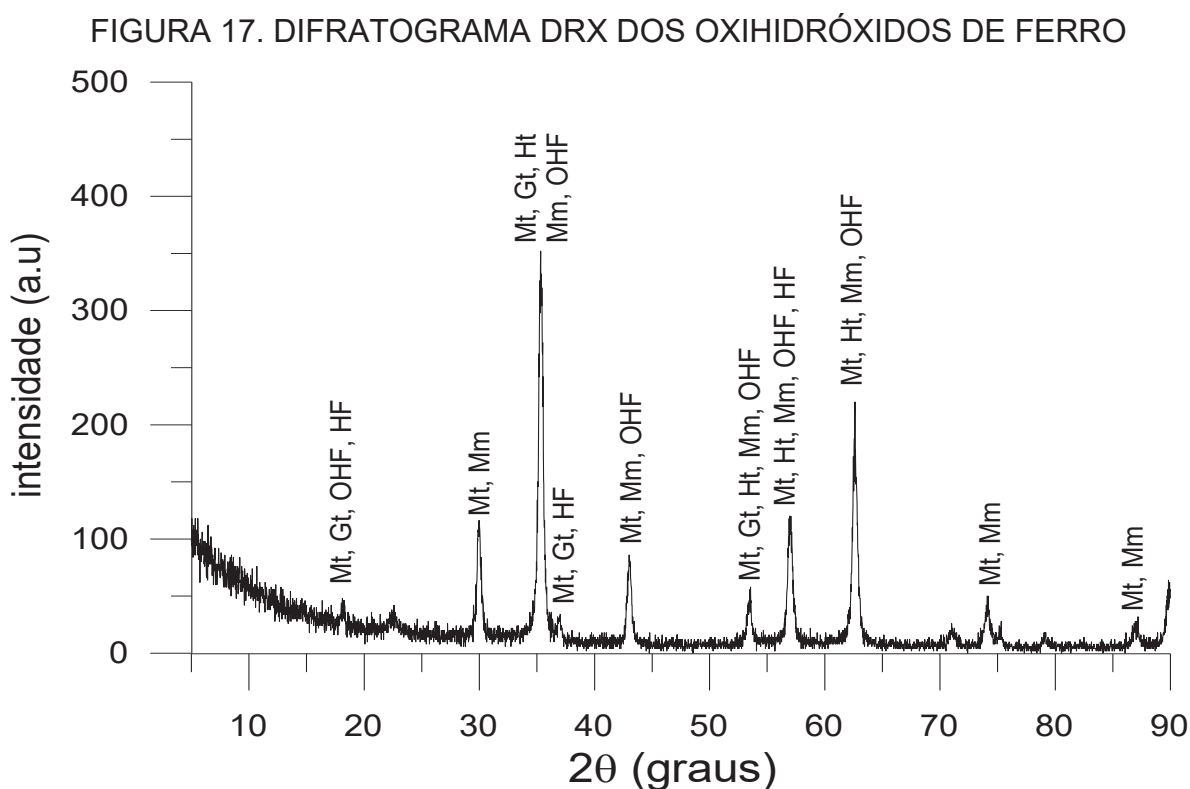
FIGURA 16. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS FERROSOS PARA DIFERENTES ÁREAS IMERSAS DO ELETRODO



LEGENDA: Triângulo preto (\blacktriangle): $h = 1,0 \text{ cm}$; Losango (\diamond): $h = 3,0 \text{ cm}$; Círculo (O): $h = 9,0 \text{ cm}$.

4.2 EXPERIMENTOS ADSORÇÃO

Uma análise de DRX foi realizada para investigar os oxihidróxidos gerados durante a eletrólise com eletrodos de aço carbono. A Figura 17 apresenta o padrão do DRX obtido para as amostras de lama de ferro filtrada e seca, onde foi identificada a presença de estruturas cristalinas de hidróxidos de ferro (ferroso e férrico), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (maghemita), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (hematita), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ (magnetita) e $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})(\text{s})$ (goetita). Este resultado condiz com estudos reportados na literatura, os quais foram encontrados na lama, por eletrocoagulação com eletrodos de aço carbono, sólidos de hidróxido férrico, maghemita e magnetita, assim como lepidocrocita, ferrugem verde e óxido férrico hidratado (PARGA et al., 2012; MONEER et al., 2017; DUBRAWSKI e MOHSENI, 2013). Vale ressaltar que em outros estudos realizados em condições análogas aos realizados neste estudo, pH ~ 10 e corrente 0,10 A, para geração de oxihidróxidos de ferro, foi constatado frações desprezíveis ou a ausência de lepidocrocita e ferrugem verde (PARGA et al., 2012; MONEER et al., 2017; QIAN et al., 2019).



LEGENDA: Mt: magnetita; Gt: goetita; OHF: oxihidróxidos de ferro; HF: hidróxido de ferro; Mm: maghemita e Ht: hematita.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos para os ensaios da Tabela 9 de adsorção de tartrazina com os óxidos e oxihidróxidos de ferro. Observou-se que a adsorção ocorre de forma rápida, visto que ocorre uma rápida diminuição da concentração de tartrazina, exceto para concentração de 200 mg L⁻¹. Além disso, é possível observar que a partir de 5 minutos as concentrações de tartrazina, independente da concentração inicial do corante, permanecem constantes.

A capacidade de adsorção máxima dos oxihidróxidos de ferro foi de aproximadamente 200 mg g⁻¹, como observa-se nos valores de W_{T_e} da Figura 19. Este valor está dentro da incerteza no valor ajustado de W_m ($228,8 \pm 53,7$ mg g⁻¹), o qual é a quantidade de adsorbato para formar uma camada monomolecular (um parâmetro da isoterma de Langmuir). Esse valor é maior do que as capacidades de adsorção de tartrazina de adsorventes alternativos, como quitina (15 mg g⁻¹ em pH 9 e 25 °C) (DOTTO et al., 2012), carvões ativados (30 mg g⁻¹) (BACIOIU et al., 2017), polianilina/Fe₂O₃ (38 mg g⁻¹ em 25 °C) (JEBREIL, 2014), e lama vermelha ativada (137 mg g⁻¹ em pH 8 e 20 °C) (OKONIEWSKA, 2021).

Os rendimentos de remoção de tartrazina das soluções em equilíbrio (Y_{T_e}) variaram de 40 a 95%, dependendo da concentração inicial do corante (C_{T0}) (Tabela 9), confirmando a alta capacidade de adsorção do adsorvente eletrogerado. A Figura 19.a1 apresenta os resultados dessa remoção. É possível observar que conforme a concentração inicial de tartrazina aumenta, a eficiência na remoção do corante diminui. Estes resultados são semelhantes ao estudo de eletrocoagulação reportado na literatura (MODIRSHAHLA et al., 2007), confirmando a confiabilidade dos experimentos de adsorção atuais.

TABELA 12. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A ADSORÇÃO

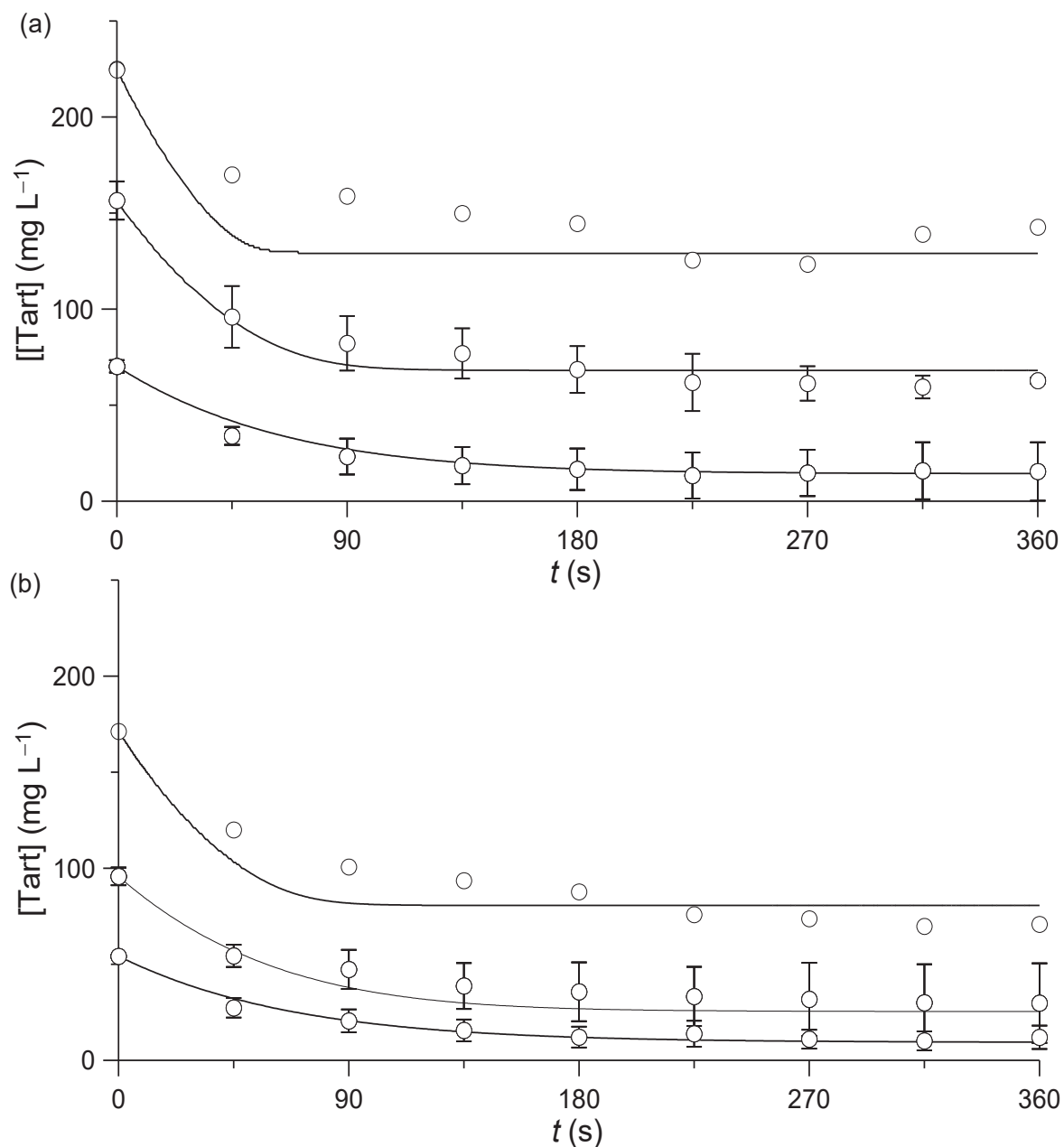
Valores de $C_{T,e}$ calculados com um modelo de adsorção de pseudo-primeira ordem (equação x como uma EDO separável) e rendimento de remoção da tartrazina no equilíbrio. T ~ 25°C; P ~ 0,88 atm; V = 0,15 L; pH ~10,4.

Ensaio	C_{T0} (mg L ⁻¹)	$C_{T,e}$ (mg L ⁻¹)	$Y_{T,e}$ (%)
1	225	134,5	40
2	171	71,8	58
3	157	63,7	59
4	96	31,8	67
5	70	15,1	78
6	54	9,9	82
7	31	1,5	95

Fonte: a autora (2024)

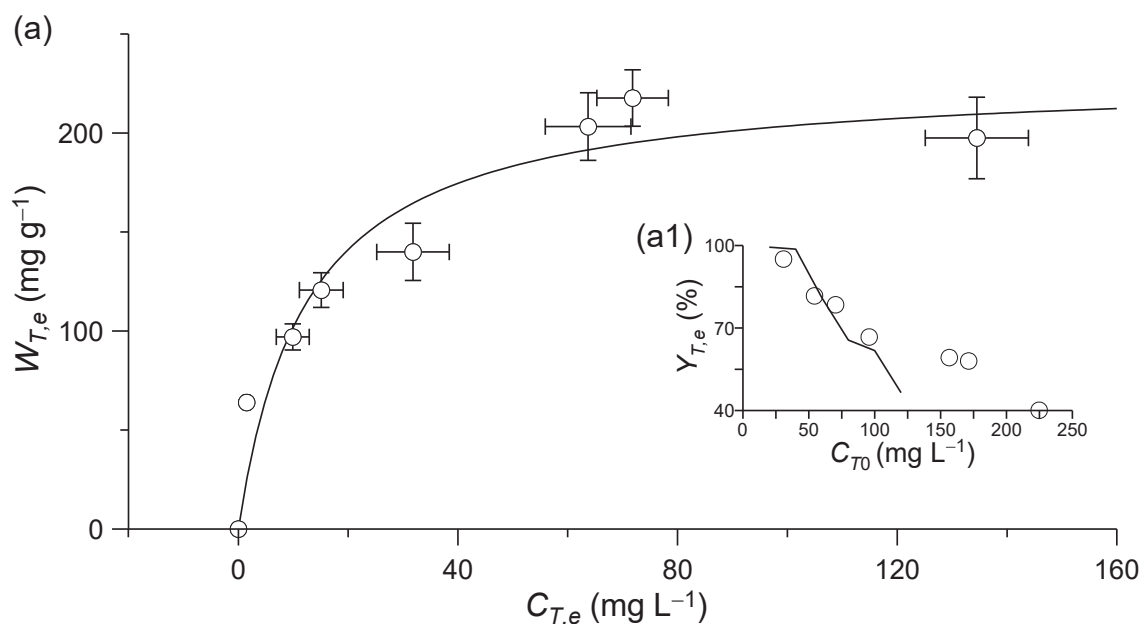
FIGURA 18. REMOÇÃO DE TARTRAZINA NA FASE LÍQUIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO POR ADSORÇÃO EM OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO.

(a) dados envolvidos no ajuste da constante de velocidade de adsorção; (b) dados utilizados para validação do modelo cinético de adsorção.



LEGENDA: Símbolos: resultados experimentais; Linhas: resultados calculados com a solução do sistema de Equações 5 e 6 com $kA=(1,82 \pm 0,45) \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ para $\alpha = 0,05$.

FIGURA 19. CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE TARTRAZINA NO ADSORVENTE VS CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE TARTRAZINA NO LÍQUIDO



LEGENDA: (a) Dados experimentais (símbolos) e calculados (linha, isoterma de Langmuir com $K = 0,0805 \pm 0,0743 \text{ L mg}^{-1}$ e $W_m = 228,8 \pm 53,7 \text{ mg g}^{-1}$ para $\alpha = 0,05$) de equilíbrio de adsorção de tartrazina em oxihidróxidos de ferro. (a1) Comparação entre os rendimentos de equilíbrio atuais de remoção de tartrazina (símbolos) e aqueles relatados na literatura (linha; MODIRSHAHLA et al., 2007) em experimentos com eletrodos de ferro.

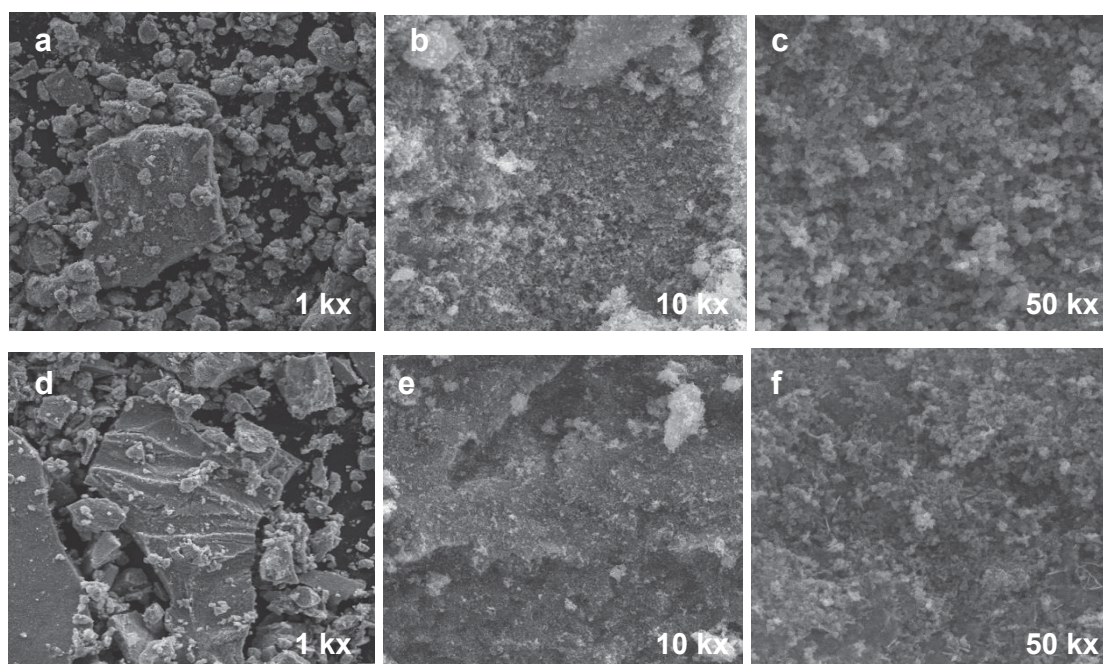
A morfologia do adsorvente antes e depois da adsorção de tartrazina é mostrada na Figura 20. As micrografias MEV na Figura 21.a e 20.d mostram partículas aglomeradas com estruturas porosas pobres e aproximadamente 5–50 μm de tamanho, provavelmente formadas durante a filtração e secagem da dispersão. As micrografias nas Figura. 20.b e 20.e, mas especialmente nas Figuras 20.c e 20.f, exibem partículas com morfologia indefinida e homogêneas em tamanho. Em particular, o tamanho antes da adsorção era de aproximadamente 0,1 μm , mas parece que a redução do tamanho das partículas ocorreu após a adsorção. Esse comportamento pode estar associado a efeitos mecânicos, como aquele devido à agitação adicional da dispersão no estágio de adsorção. Nas Figuras 20.c e 20.f também são possíveis observar espaços vazios irregulares causados pela aglomeração de partículas.

A análise EDS da lama do reator eletroquímico antes da adsorção confirma que os sólidos são oxihidróxidos de ferro (Figura 21.a). Neste ponto é importante deixar

claro que este tipo de análise elemental não é capaz de detectar elementos leves como hidrogênio. Por esta razão, apenas picos de Fe e O foram identificados.

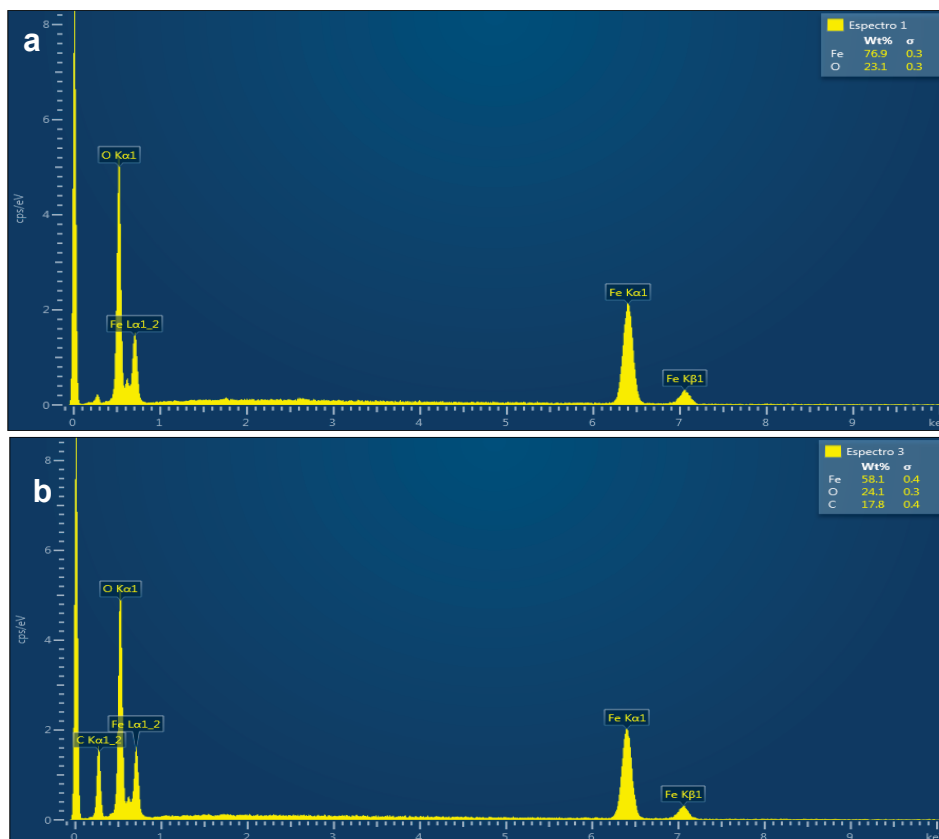
Em relação ao espectro EDS da lama de oxihidróxidos de ferro após a adsorção de tartrazina (Figura 21.b), pode-se prontamente diferenciá-lo daquele antes da adsorção pela presença de carbono, que é um elemento abundante na molécula de tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$). Embora um pico falso de carbono possa ser visível por razões como o C do ar ou da fita usada para colar a amostra no suporte de amostra, a grande diferença obtida nas porcentagens de carbono antes e após a adsorção pode ser tomada como evidência da presença de tartrazina no adsorvente após a adsorção. Além disso, é importante lembrar que as amostras antes e depois da adsorção foram analisadas em condições idênticas usando o mesmo microscópio eletrônico de varredura.

FIGURA 20. IMAGENS DE MEV DOS OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO ANTES E APÓS A ADSORÇÃO



LEGENDA: Oxihidróxidos de ferro antes da adsorção (a-c) e após a adsorção de tartrazina (d-f)

FIGURA 21. ESPECTROS EDS DOS OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO ANTES E APÓS A ADSORÇÃO



LEGENDA: Oxihidróxidos de ferro antes da adsorção (a) e após a adsorção de tartrazina (b)

Uma análise de custo simplificada da operação de remoção de tartrazina também foi realizada. Nessa análise, o custo de capital e vários outros custos operacionais, como manutenção, custos químicos e de descarte de lodo, foram negligenciados. Em resumo, o único custo considerado foi o do consumo de energia necessário para eletrogerar o adsorvente à base de ferro nas condições atualmente estudadas e relatadas na Tabela 12.

$$EnC = \frac{5 \times 10^2 U i}{(C_{T0} - C_{T,e}) V} \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

onde EnC é o consumo de energia em kWh kg⁻¹ de tartrazina removida, U é a voltagem aplicada (25 ± 3 V), i é a corrente (0,1 A), C_{T0} é a concentração inicial de tartrazina em mg L⁻¹ (ver Tabela 12), C_{T,e} é a concentração de equilíbrio de

tartrazina na fase líquida em mg L^{-1} (ver Tabela 12) e V é o volume da fase líquida (0,15 L).

O EnC aumentou de aproximadamente 92 para 282 kWh kg^{-1} conforme a concentração inicial de tartrazina foi reduzida. Este aumento em EnC é atribuído à diminuição da capacidade de adsorção no equilíbrio com a diminuição da concentração de tartrazina na fase líquida (veja a isoterma de adsorção mostrada na Figura 19). Consumos de energia aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que os atuais foram relatados em estudos remoção de corante de águas residuais com eletrodos de ferro e cloreto de sódio como eletrólito (ŞENGIL e ÖZACAR, 2006; PATEL, 2011).

4.3 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS COM ELETRODOS DE GRAFITE

Neste trabalho foram apresentados alguns dos resultados obtidos para os experimentos com eletrodos de grafite. Um estudo mais detalhado dos experimentos e da modelagem desta etapa é reportado no artigo escrito pela autora e demais colaboradores (SUGAI et al., 2024).

Os ensaios na célula de Hoffman com eletrodos de grafite apresentaram formação de gases em ambos os eletrodos. O resultado de geração de hidrogênio no cátodo é apresentado na Figura 22 para pH inicial 6, corrente 0,10 A e concentração de NaCl de 250 g L^{-1} . Assim como nos experimentos de célula de Hoffman para eletrodos de aço carbono, o número de moles teórico foi calculado a partir da Equação 9 e apresentam uma variação linear da quantidade de hidrogênio gerado. Desta forma, como os resultados teóricos foram estimados considerando uma eficiência de carga igual a unidade, pode-se dizer que as reações ocorrendo no cátodo são a de geração de hidrogênio (R35 ou R36 da Tabela 5).

Vale ressaltar que os resultados estimados parecem, assim como nos experimentos com eletrodos de aço carbono, desviarem-se sistematicamente dos experimentais na medida em que transcorre a reação. Mas, ao contrário do leve desvio superior em relação aos dados teóricos apresentados para os eletrodos de aço carbono, os valores para os eletrodos de grafite apresentam um leve desvio inferior aos dados teóricos. Este fato é atribuído a variação de pressão interna da coluna, a qual não foi considerada na estimativa de cálculos do número de moles de

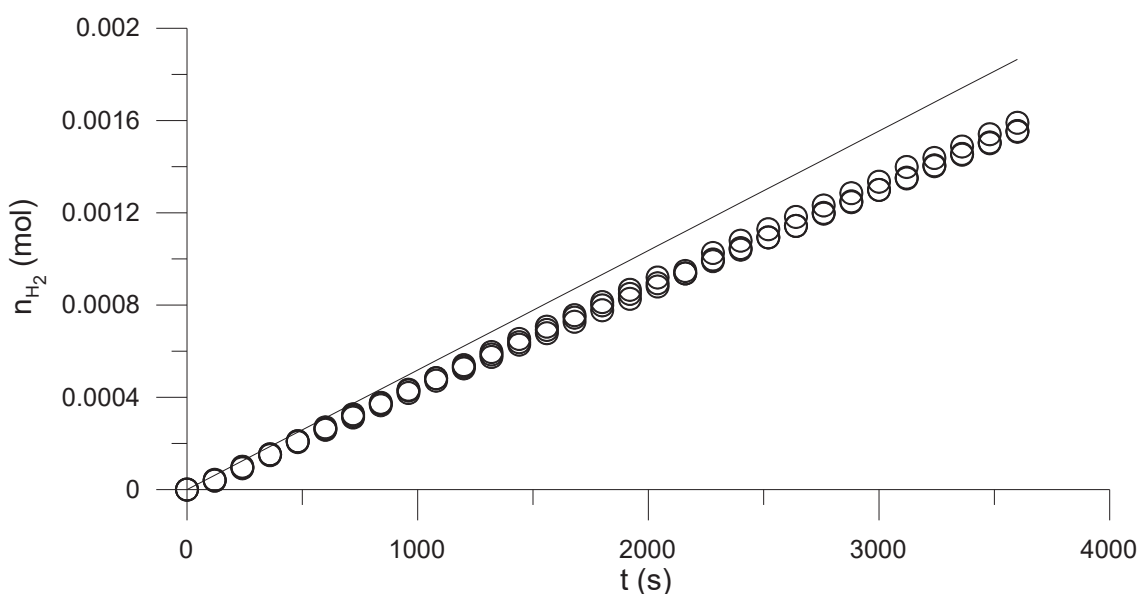
hidrogênio a partir dos gases ideais. Esta pressão interna da coluna tem influência direta no número de moles como pode se observar na Equação 20 dos gases ideais. Observa-se ainda um aumento da temperatura somente em torno dos eletrodos e, como não há agitação no sistema, este aumento permanece local. Dessa forma, não apresenta uma influência significativa no sistema.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

EQUAÇÃO 20

onde n é o número de mols, P é a pressão em atm, V é o volume de gases em L, R é a contante dos gases ideais em $\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e T a temperatura em K.

FIGURA 22. CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE



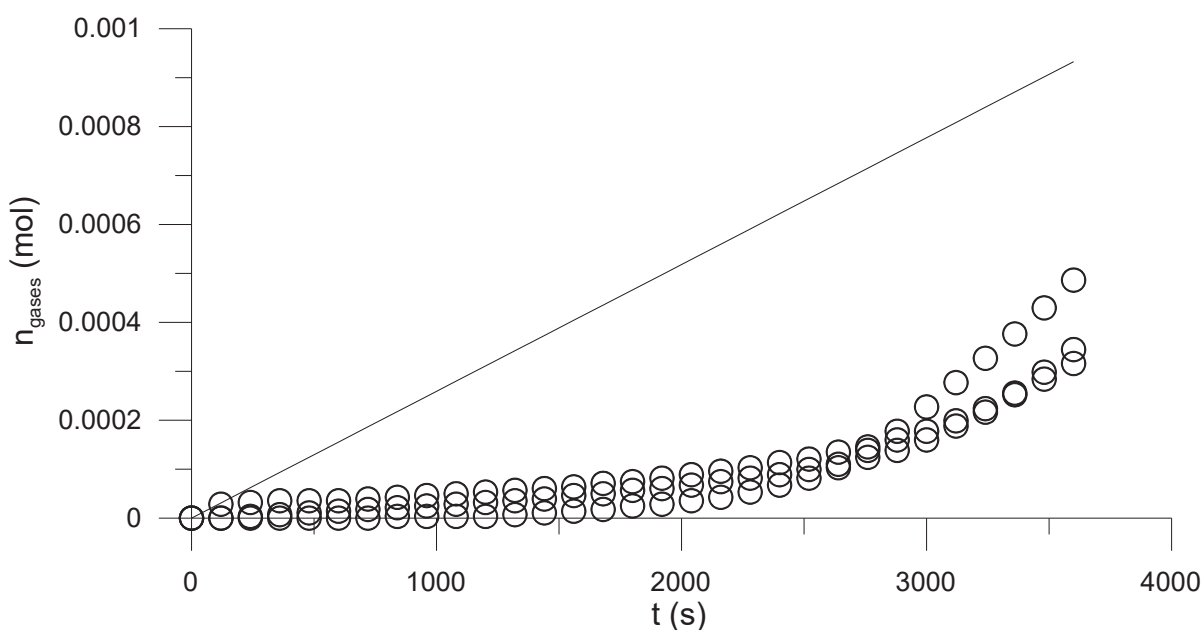
A Figura 23 e Figura 24 apresentam os resultados obtidos na parte da célula de Hoffman contendo o ânodo. Na Figura 23 é possível observar um aumento gradual do número de mols de gases a partir dos 2000 segundos, sendo estes determinados pelo volume observado da fase gasosa da bureta.

Durante a reação de eletrólise, os íons cloro (Cl^-) originados da solubilização do cloreto de sódio (eletrólito) foram oxidados a cloro molecular e, após hidrólise foram majoritariamente convertidos em ácido hipocloroso. Este ácido é bastante instável e,

por esta razão, é normalmente encontrado como intermediário em reações químicas. Além disso, possui boas características oxidantes (PUBCHEM, 2024). Na Figura 24 também é observado um aumento nos valores de concentração de ácido hipocloroso, indicando ao final, em torno de 30 minutos (1800 s), o início de uma estabilidade nos valores. Estes valores de concentração de ácido hipocloroso foram obtidos da fase líquida da bureta.

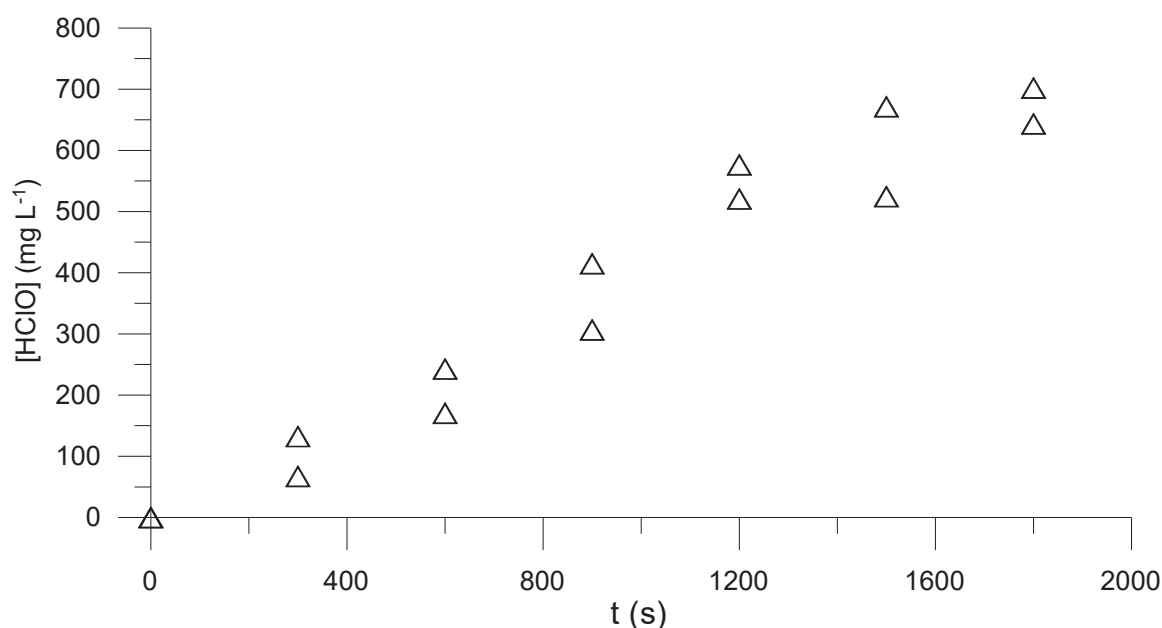
Os comportamentos apresentados nos dois gráficos são coerentes com os resultados esperados, pois como mencionado no capítulo 2.5.1, os possíveis gases formados são o oxigênio, dióxido de carbono e cloro (R31 a R34 da Tabela 5). Destes gases, o cloro e o dióxido de carbono apresentam alta solubilidade na água (72,9 e 16,9 g g⁻¹, respectivamente), enquanto o oxigênio apresenta uma solubilidade no mesmo solvente de apenas 0,43 g g⁻¹ (KAYE e LABY, 1986). Desta forma, no início da reação os gases são solubilizados na água contida no reator, aumentando a concentração destes no meio reacional, dióxido de carbono e ácido hipocloroso, até a saturação do líquido (t = 0 a 2000 s da Figura 23 e Figura 24), no qual os gases passam para fase gasosa, oxigênio, dióxido de carbono e gás cloro (t > 2000 s da Figura 23).

FIGURA 23. CONCENTRAÇÃO DOS GASES EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE



LEGENDA: Círculos (O): resultados experimentais; linha (—): valor teórico dado pela lei de Faraday.

FIGURA 24. CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HIPOCLOROSO NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRODOS DE GRAFITE

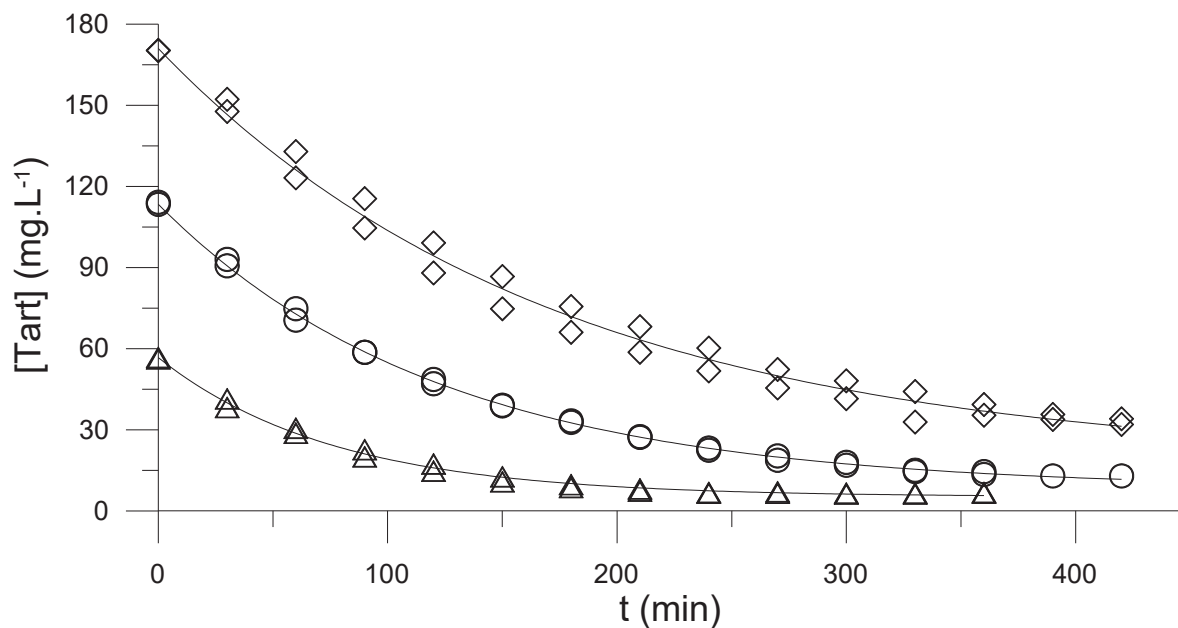


A Figura 25 e Figura 26 apresentam os resultados da remoção de diferentes concentrações iniciais de tartrazina, pH de 6,0 e concentração de NaCl de 1,5 g L⁻¹ nas correntes de 0,10 e 0,20 A, respectivamente (ensaios 1 a 6 da Tabela 8).

Em ambas as correntes, observou-se a remoção do corante azo em função do tempo, atingindo uma eficiência de 80 a 89% para corrente de 0,10 A e 87 a 95% para corrente de 0,20 A. É possível perceber que o aumento da corrente aumenta a velocidade dessa remoção de corante. Uma das explicações para essa remoção mais rápida é devido ao aumento da concentração de íons no meio, como o ácido hipocloroso, os quais oxidam o poluente.

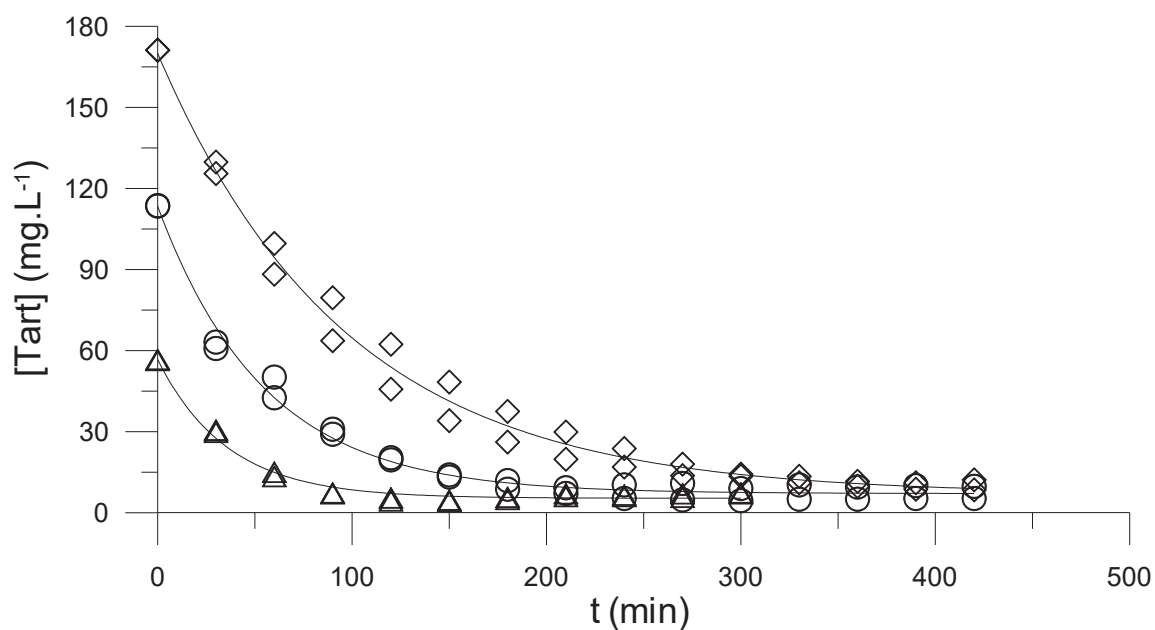
A Figura 27 apresenta os resultados do experimento de geração de ácido hipocloroso para pH de 6, concentração de NaCl de 1,5 g L⁻¹ e concentração inicial de tartrazina de 0,0 e 0,1134 g L⁻¹. Observou-se que a concentração de ácido hipocloroso foi bem menor na presença de tartrazina e isso se deve ao fato de o ácido hipocloroso ser um oxidante, atacando o poluente e diminuindo sua disponibilidade no meio reacional (SCHOLZ, 2006; WANG e XIE, 2015; LI et al., 2022). Este fato reforça a hipótese da remoção da tartrazina ser mais rápida com o aumento da corrente, pois com o aumento da corrente mais ácido hipocloroso é gerado e, conseqüentemente, mais tartrazina é mineralizada.

FIGURA 25. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA



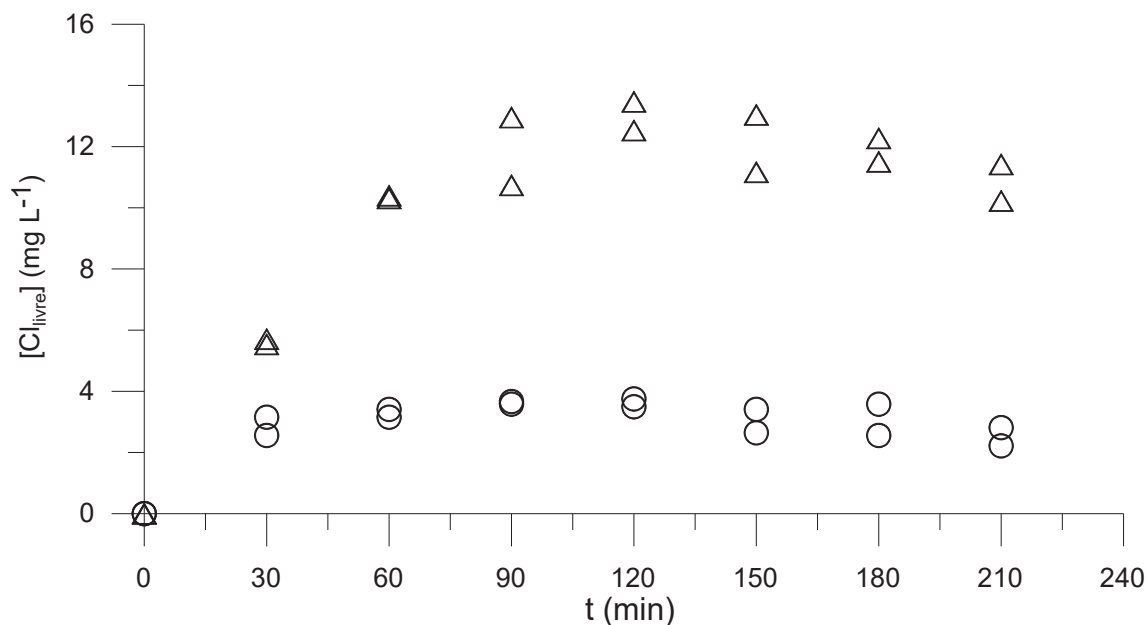
LEGENDA: Losango (◇): $[Tart]_{inicial} = 171 \text{ mg L}^{-1}$; Círculos (O): $[Tart]_{inicial} = 113,4 \text{ mg L}^{-1}$; Triângulo (Δ): $[Tart]_{inicial} = 56,7 \text{ mg L}^{-1}$ e Linha (—): valor teórico com taxa empírica para uma reação irreversível de pseudo-primeira ordem em relação a tartrazina.

FIGURA 26. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,20$ A E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA



LEGENDA: Losango (◇): $[Tart]_{inicial} = 171 \text{ mg L}^{-1}$; Círculos (O): $[Tart]_{inicial} = 113,4 \text{ mg L}^{-1}$; Triângulo (Δ): $[Tart]_{inicial} = 56,7 \text{ mg L}^{-1}$ e Linha (—): valor teórico com taxa empírica para uma reação irreversível de pseudo-primeira ordem em relação a tartrazina.

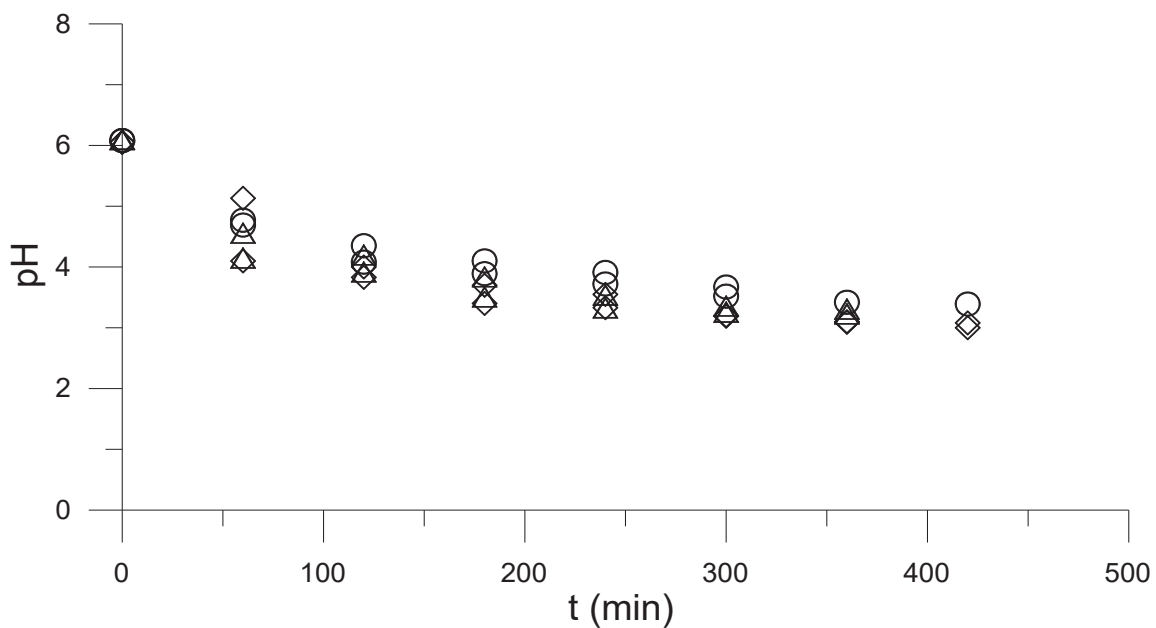
FIGURA 27. CONCENTRAÇÃO DE CLORO LIVRE NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA



LEGENDA: Círculos (O): Solução com tartrazina; Triângulos (Δ): Solução sem tartrazina

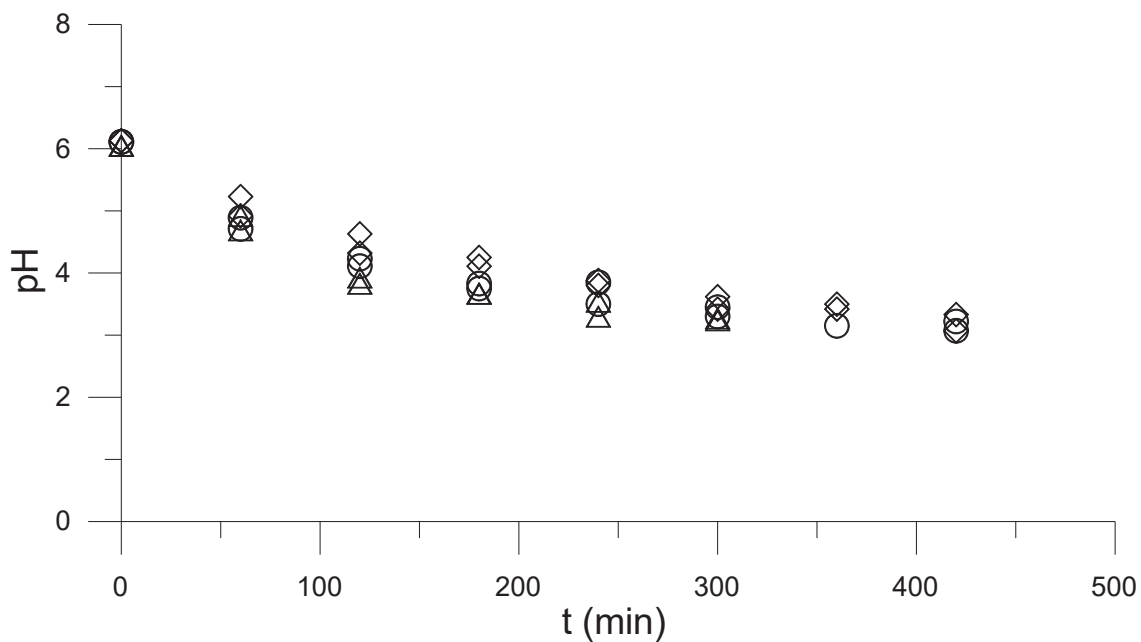
A Figura 28 e Figura 29 apresentam a variação do pH em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de tartrazina, pH igual a 6, concentração de NaCl de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e corrente de $0,10 \text{ A}$ e $0,20 \text{ A}$ (ensaios 1 a 6 da Tabela 8). Os resultados não apresentaram nenhuma influência em relação às condições estudadas, ou seja, apresentaram o mesmo comportamento para as diferentes correntes e concentrações iniciais de tartrazina. Ao contrário dos experimentos com eletrodos de aço carbono, o pH com eletrodos de grafite apresentou uma diminuição do pH em função do tempo, estabilizando em torno de 3,5. Este comportamento se deve, principalmente, em função das reações de oxidação da água e do grafite no ânodo (R32 e R34 da Tabela 5), as quais liberam 4 H^+ cada reação, contra a reação de redução da água no cátodo (R35 da Tabela 5), a qual libera 2 OH^- . Assim, gerando mais H^+ no meio e conseqüentemente, acidificando o meio reacional.

FIGURA 28. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,10A$ E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA



LEGENDA: Losango (◇): $[Tart]_{inicial} = 171 \text{ mg L}^{-1}$; Círculos (O): $[Tart]_{inicial} = 113,4 \text{ mg L}^{-1}$; Triângulo (Δ): $[Tart]_{inicial} = 56,7 \text{ mg L}^{-1}$

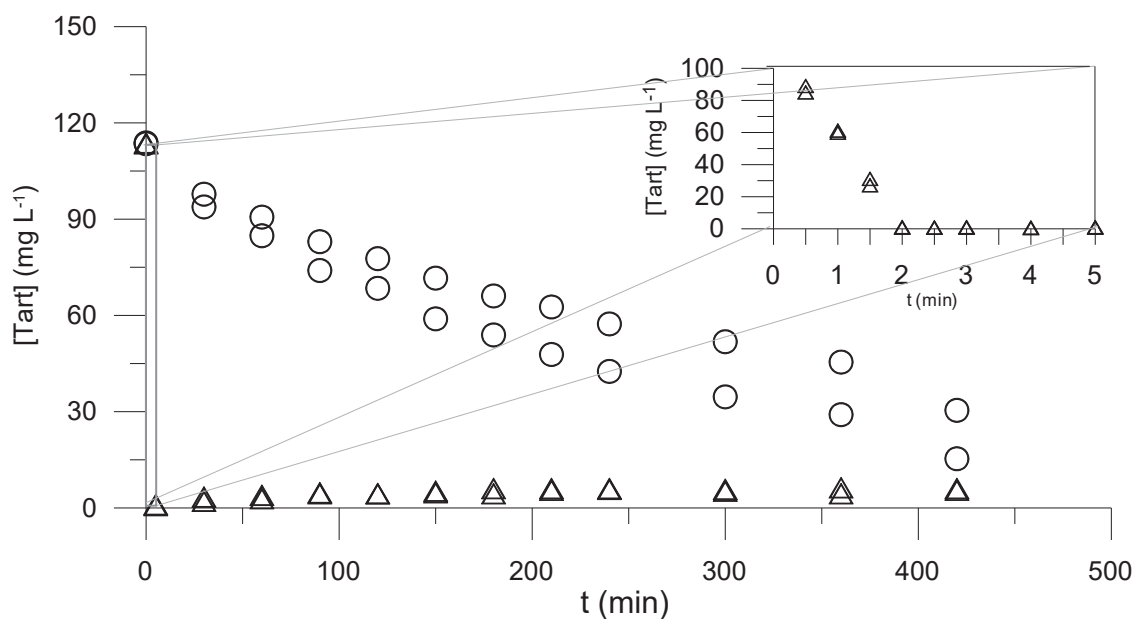
FIGURA 29. VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA $i = 0,20A$ E ELETRÓLISE EM CÉLULA ÚNICA



LEGENDA: Losango (◇): $[Tart]_{inicial} = 171 \text{ mg L}^{-1}$; Círculos (O): $[Tart]_{inicial} = 113,4 \text{ mg L}^{-1}$; Triângulo (Δ): $[Tart]_{inicial} = 56,7 \text{ mg L}^{-1}$

Por fim, realizou-se um experimento para avaliar o comportamento de remoção de tartrazina em cada eletrodo para pH 7, concentração de tartrazina de $0,1134 \text{ g L}^{-1}$, concentração de NaCl de 160 g L^{-1} e corrente de $0,20 \text{ A}$ (Figura 30). Verificou-se uma remoção gradual da tartrazina no cátodo, indicando uma eletroredução deste corante via elétrons disponíveis no meio, ou seja, ocorre uma oxidação direta do poluente por meio dos elétrons disponíveis na solução. No ânodo, observou-se uma rápida remoção da tartrazina, no qual em aproximadamente 2 minutos, se encontrava em uma concentração próxima a zero. Este comportamento se deve a presença uma alta quantidade de ácido hipocloroso disponível no meio reacional, proveniente da alta concentração de NaCl utilizada no experimento, ocasionando uma rápida mineralização do corante, ou seja, ocorre uma oxidação indireta na qual não há troca de elétrons entre o poluente e o eletrodo mas a oxidação por meio das espécies oxidantes geradas. Este resultado pode ser observado na Figura 30.

FIGURA 30. CONCENTRAÇÃO DE TARTRAZINA NA SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA ELETRÓLISE EM MEIAS-CÉLULAS



LEGENDA: Círculos (O): concentração da tartrazina no cátodo; Triângulos (Δ): concentração da tartrazina no ânodo

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foram realizados experimentos para determinação da concentração de gases (hidrogênio, oxigênio, cloro e dióxido de carbono), íons férricos e ferrosos, ferro total e concentração de tartrazina após remoção por adsorção e eletrólise em função do tempo para diferentes condições de operação (diferentes correntes e pH, concentração de eletrólito, concentração de corante e diferentes eletrodos). A partir desses resultados, foi possível propor modelos cinéticos detalhados para geração de óxihidróxidos de ferro a partir de eletrodos de aço carbono e para a adsorção de tartrazina com oxihidróxidos de ferro.

Verificou-se que nos experimentos com eletrodos de aço carbono para as condições de corrente (0,05 A e 0,1 A) e pH inicial (5,0 e 7,0) estudadas, não houve a oxidação da água no ânodo e assim, não houve formação de oxigênio na célula de Hoffman. Entretanto, verificou-se a formação de hidrogênio no cátodo, por meio da reação de redução da água. Essa geração de hidrogênio apresentou um comportamento muito próximo ao teórico, dessa forma, a cinética de geração de hidrogênio estudada reproduz bem esses dados.

Como resultado dos experimentos para determinação da concentração de íons ferrosos e férricos, verificou-se que o modelo proposto, no qual as principais reações nos eletrodos são de eletrólise do ferro e da água, gera resultados consistentes com os resultados experimentais. Ainda no que se refere a estes resultados, observou-se que o rendimento farádico indica um alto rendimento para geração de íons férricos, próximo de 72% e uma seletividade em relação aos íons ferrosos de aproximadamente 2,6.

Ao contrário dos resultados usuais que pressupõem unicamente a formação de hidróxidos ferrosos ou hidróxidos férricos, este estudo revela que os sólidos gerados a partir da oxidação de ânodos a base de ferro em sistemas eletroquímicos são inicialmente uma mistura desses hidróxidos de ferro, rapidamente gerados a partir de reações de precipitação de espécies ferrosos e férricas solúveis.

Observou-se que a área imersa do eletrodo não influencia a geração de íons ferrosos, obedecendo a lei de Faraday e fornecendo um mesmo rendimento farádico de aproximadamente 21% independente da área. Entretanto, verificou-se que a concentração de cloreto de sódio (NaCl) possui influência no rendimento farádico, gerando uma diferença no rendimento que varia de aproximadamente 11% para

uma concentração de 1,5 g L⁻¹ de NaCl até um rendimento de aproximadamente 21% para uma concentração de 300 g L⁻¹ de NaCl. Este comportamento se deve a força iônica da solução, ou seja, quanto maior a concentração de NaCl, maior a força iônica da solução e conseqüentemente, uma maior formação de íons ferrosos.

Da análise de DRX, identificou-se uma mistura de estruturas de hidróxidos de ferro (ferroso e férrico), γ -Fe₂O₃(s) (maghemita), Fe₂O₃(s) (hematita), Fe₃O₄(s) (magnetita) e α -FeO(OH)(s) (goetita). Esta mistura de oxihidróxidos de ferro se mostrou como um bom adsorvente, apresentando uma capacidade máxima de remoção de tartrazina de 200 mg g⁻¹ de adsorvente. Esta capacidade de remoção se mostrou bem elevada se comparada a outras reportadas na literatura, e apresentou um rendimento de 40 a 95% de remoção de tartrazina a depender da concentração inicial de corante.

Modelos cinéticos detalhados para geração de oxihidróxidos de ferro e de adsorção foram propostos com base nos fundamentos da cinética de reações químicas e fenômenos de transporte. Em todos os casos, eles foram capazes de descrever corretamente os experimentos de forma quantitativa. A importância desse tipo de abordagem de modelagem é atribuída principalmente à vantagem de aplicá-los para prever comportamentos em condições diferentes daquelas usadas na etapa de análise de regressão para ajustar os parâmetros do modelo. Além disso, eles são úteis para explicar em detalhes as razões para a ocorrência de fenômenos importantes em experimentos de geração de oxihidróxidos de ferro de adsorção, como a formação simultânea de íons ferrosos e férricos pela eletrólise do metal de ferro no ânodo e o aumento do pH.

Uma análise de custo simplificada da operação de remoção de tartrazina foi realizada. Para esta análise, levou-se em conta somente o custo elétrico necessário para eletrogerar o adsorvente a base de ferro nas condições atualmente estudadas (Tabela 12). Desse resultado, verificou-se um aumento de 92 para 282 kWh kg⁻¹ conforme a concentração inicial de tartrazina foi reduzida. O aumento desse custo é atribuído à diminuição da capacidade de adsorção no equilíbrio em função da diminuição da concentração da tartrazina na fase líquida.

Nos experimentos com eletrodos de grafite para as condições de corrente (0,10 A), pH inicial (6,0) e concentração de NaCl (250 g L⁻¹) estudadas, observou-se a geração de hidrogênio no cátodo bem próximo ao teórico e, assim, o modelo cinético reproduziu bem os dados. No ânodo, verificou-se a formação de gases oxigênio,

cloro e dióxido de carbono. Os gases cloro e dióxido de carbono possuem uma alta solubilidade em água, e dessa forma, ao serem gerados são solubilizados no meio reacional, o que contribuiu para redução de suas concentrações na fase gás e o volume de gases total no ânodo na célula de Hoffman. Somente após a saturação do meio, foi possível perceber uma taxa de formação de gases mais compatível com a esperada pela lei de Faraday. Este comportamento é bem representado na Figura 25 e Figura 26.

Para o estudo de remoção de tartrazina com eletrodos de grafite em células únicas para diferentes correntes (0,10 A e 0,20 A), pH de 6 e concentração de NaCl de 1,5 g L⁻¹, verificou-se uma eficiência de remoção deste poluente de 80 a 95%, a depender da corrente aplicada. Observou-se que o aumento da corrente aumenta a remoção do corante, visto que este aumento da corrente é proporcional ao aumento da disponibilidade de íons de cloro no meio, especialmente o ácido hipocloroso que é um oxidante forte. Além disso, paralelamente a este mecanismo de remoção, ocorrem reações diretas de eletroredução e eletrooxidação do corante no cátodo e no ânodo, respectivamente.

Verificou-se que o comportamento do pH final para eletrodos de grafite não sofre influência das condições experimentais estudadas, visto que para as diferentes concentrações iniciais de tartrazina e diferentes correntes, este apresentou o mesmo comportamento. Ao contrário dos experimentos com eletrodos de aço carbono, o pH do meio reacional ficou mais ácido (próximo de 3,5), isto se deve as reações de oxidação da água e do grafite, as quais liberam mais H⁺, do que a reação de redução da água, que libera OH⁻.

Realizou-se um último experimento de remoção de tartrazina por eletrólise em meias-células para corrente de 0,20 A, concentração de tartrazina de 113,4 mg L⁻¹ e concentração de NaCl de 160 g L⁻¹. Neste experimento observou-se a remoção da tartrazina no cátodo de forma gradual em função do tempo, ou seja, observou-se uma oxidação direta do poluente através dos elétrons no meio, ao passo que no ânodo, verificou-se uma remoção numa velocidade bem maior ($t < 2$ min), ocorrendo uma oxidação indireta através da espécie oxidante presente no meio. Este resultado reforça os resultados apresentados anteriormente, no qual o ácido hipocloroso é um oxidante e ocorre eletroredução no cátodo.

A partir dos resultados e modelos cinéticos desse estudo, é possível determinar a quantidade de íons ferrosos e férricos gerados em uma reação de eletrólise com

eletrodos de ferro. Este resultado é interessante, visto que nos POAs a geração de íons ferrosos e férricos é importante na geração de radicais hidroxilas. Sabendo destas informações, a adição de peróxido de hidrogênio pode ser controlada e assim, diminuindo a geração de lama no processo.

Por fim, outro ponto interessante são as informações das condições de operação para a geração dos oxihidróxidos de ferro. Uma vez que se tenha informações sobre o efluente a ser tratado (exemplo, a concentração de tartrazina a ser removida), a partir do modelo é possível saber as condições em que se deva trabalhar para gerar a quantidade necessária de lama para tratar o efluente sem a necessidade de gerar lama adicional, diminuindo assim, os custos de tratamentos posteriores.

REFERÊNCIAS

- AFKHAMI, A., SABER-TEHRANI, M., BAGHERI, H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, v. 263, l. 1–3, p. 240-248, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.065>
- AHILE, U.J., WUANA, R.A., ITODO, A.U., SHA'ATO, R., DANTAS, R.F. Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101320, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101320>
- AI, L., ZHANG, C., CHEN, Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1515–1524, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.068
- ALATON, I. A., TURELI, G., & HANCI, T. O. Treatment of azo dye production wastewater using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, p. 142-153, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.019>
- ALI, N.S., KHADER, E.H., KHUDHUR, R.H., ABDULRAHMAN, M.A., SALIH, I.K., ALBAYATI, T.M. Removal of anionic azo dye from wastewater using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles adsorbents in a batch system. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100033, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100033>
- AMIN, K.A., AL-SHEHRI, F.S. Toxicological and safety assessment of tartrazine as a synthetic food additive on health biomarkers: A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 17, n° 6, p. 139-149, 2018. <https://doi.org/10.5897/AJB2017.16300>
- ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A., MAROTTA, R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. B80, p. 241–257, 2000. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00308-3
- ARANA, J., RENDON, E.T., RODRIGUEZ, J.D., MELIAN, J.H., DIAZ, O.G., PENA, J.P. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, v. 44, n° 5, p. 1017–1023, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00359-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00359-3)
- ARASTEH, A., KHALESİ, M.R., MOHSENI, M. Experimental and molecular modeling investigation on adsorption of gold cyanide complex onto the iron oxide and hydroxide minerals. **Chemical Physics Letters**, v. 830, p. 140817, 2023.
- ASWATHY, P., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S.T., NIDHEESH, P.V. Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process. **Sep. Purif. Technol.**, v. 159, p. 108–115, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.001>
- BACIOIU, I.-G. STOICA, L. CONSTANTIN, C. STANESCU, A.-M. Removal of tartrazine from aqueous solution by adsorption on activated red mud. **Water Air Soil Pollut.**, v. 228, n° 298, p. 1-10, 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3469-3
- BADRUDDOZA, A.Z.M., TAY, A.S.H., TAN, P.Y., HIDAJAT, K., UDDIN, M.S. Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for

removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 1177–1186, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.029>

BADRUDDOZAA, A.Z.M., SHAWONA, Z.B.Z., DANIEL, T.W.J., HIDAJAT, K., UDDIN, M.S. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 322–332, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.030>

BALTA, I., SEVASTRE, B., MIREȘAN, V., TAULESCU, M., RADUCU, C., LONGODOR, A.L., MARCHIȘ, Z., MARIȘ, C.S., CÔROIAN, A. Protective effect of blackthorn fruits (*Prunus spinosa*) against tartrazine toxicity development in albino Wistar rats. **BMC Chemistry**, v. 13, n. 104, 2019. DOI: 10.1186/s13065-019-0610-y

BARAD, J.M., KOHLI, H.P., CHAKRABORTY, M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous stream by maghemite nanoparticles synthesized by the microemulsion method. **Energy Nexus**, v. 5, p. 100035, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100035>

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Saf. Environ. Protect.**, v. 126, p. 119–140, 2019. DOI: 10.1016/j.psep.2019.03.028

BENAFQIR, M., ANFAR, Z., ABBAZ, M., HAOUTI, R.E., LHANAFI, S., AZOUGARH, Y., FAKIR, A.A.E., EZ-ZAHERY, M., ALEM, N.E. Hematite–titaniferous sand as a new low-cost adsorbent for orthophosphates removal: Adsorption, mechanism and Process Capability study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 153–165, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.009>

BENAFQIR, M., ANFAR, Z., ABBAZ, M., HAOUTI, R.E., LHANAFI, S., AZOUGARH, Y., FAKIR, A.A.E., EZ-ZAHERY, M., ALEM, N.E. Hematite–titaniferous sand as a new low-cost adsorbent for orthophosphates removal: Adsorption, mechanism and Process Capability study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 153-165, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.009>

BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R.C.; TAVARES, C.R.; G. ZANOELO, E.F.; IGARASHI-MAFRA, L. Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes. **Reac. Kinet. Mech. Cat.**, v. 105, p. 293–306, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0392-2>

BOINPALLY, S., KOLLA, A., KAINTHOLA, J., KODALI, R., VEMURI, J. A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment. **Water Cycle**, v. 4, p. 26-36, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2023.01.001>

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009. DOI: 10.1021/cr900136g

BRILLAS, E., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603–643, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n° 3, p. 36-47, 2012. <https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>

BULIN, C., GUO, T. Partially reduced graphene oxide as an efficient adsorbent towards ionic dyes and interaction mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 391, parte B, p. 123436, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123436>

CAMACHO, F. G.; DE SOUZA, P. A. L.; MARTINS, M. L.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E. F. A comprehensive kinetic model for the process of electrochemical peroxidation and its application for the degradation of trifluralin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 865, 114163, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114163>

CASTANHO PEREIRA, T., ZANOELO, E.F., PASSIG, F.H., BENINCÁ, C., DE CARVALHO, K.Q. Reduction of *p*-nitrophenol in an airlift electrochemical reactor with iron electrodes. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, 105223, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105223>

CHAMARRO, E., MARCO, A. ESPLUGAS, S. Use of Fenton to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v.35, p. 1047-1051, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)

CHANG, R. Chemistry. **McGraw-Hill Education**, 10^o ed., 2010. ISBN-10 0078916917

CHOU, W.L. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. **Journal Hazard Mater.**, v. 177, l. 1-3, p. 842-850, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.017

CHWEI, H.C., CHENG, Y.W., RUEY, S.J. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, p. 322-329, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.002>

COLADES, J.I., HUANG, C.P., RETUMBAN, J.D., GARCIA-SEGURA, S., de LUNA, M.D.G. Electrochemically-driven dosing of iron (II) for autonomous electro-Fenton processes with in situ generation of H₂O₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 856, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113639>

COSTA, A.M., ZANOELO, E.F., BENINCÁ, C., BENTES FREIRE, F. A Kinetic model for electrocoagulation and its application for the electrochemical removal of phosphate ions from brewery wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 243(4), p. 116755, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116755>

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 83, p. 131–139, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.039>

DAI, M., XIAA, L., SONGA, S., PENG, C., LOPEZ-VALDIVIESO, A. Adsorption of As(V) inside the pores of porous hematite in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 312–317, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.008>

DAS, S., HENDRY, M.J., ESSILFIE-DUGHAN, J. Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. **Applied Geochemistry**, v. 28, p. 185–193, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.026>

DE SOUZA, P.A.L.; CAMACHO, F.G.; DE ALMEIDA DA SILVA, I.R.; GONÇALVES, F.F.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E.F. An Experimental and Modeling Study of the Chain Initiation Reaction in Heterogeneous Fenton Systems With Zero Valent Iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124665>

DEN, W., HUANG, C. Electrocoagulation of silica nanoparticles in wafer polishing wastewater by a multichannel flow reactor: a kinetic study, **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, l. 12, p. 1651–1658, 2006. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2006\)132:12\(1651\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2006)132:12(1651)).

DENG, Y., ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167–176, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

DEVI, L.G., RAJU, K.S.A., KUMAR, S.G. Photodegradation of methyl red by advanced and homogeneous photo-Fenton's processes: a comparative study and kinetic approach, **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, p. 1397–1404, 2009.

DOTTO, G L. VIEIRA, M.L.G. PINTO, L.A.A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 51, n° 19, p. 6862-6868, 2012. DOI: 10.1021/ie2030757

DUBRAWSKI, K.L., MOHSENI, M. In-situ identification of iron electrocoagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal. **Water research**, v. 47, n° 14, p. 5371–5380, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.021>.

DUTTA, S., GUPTA, B., SRIVASTAVA, S.K., GUPTA, A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. **Material Advances**, v. 2, p. 4497, 2021. DOI: 10.1039/d1ma00354b

EL-DIB, F.I., MOHAMED, D.E., EL-SHAMY, O.A.A., MISHRIF, M.R. Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, p. 1–7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.08.004>

FARSANI, M.Q.A., ELHAMI, S. Modified graphene oxide as an efficient magnetic adsorbent for the simultaneous removal of Sunset Yellow and Tartrazine dyes. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100280, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100280>

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v.65, p. 899–910, 1894. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

FERREIRA, L.M., de MELO, R.R. Use of activated charcoal as bio-adsorbent for treatment of residual waters: a review. **Nativa**, v. 9, n. 2, p. 215-221, mar./abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.31413/nativa.v9i2.11387>

FIGUEIRA, P., LOPES, C.B., DANIEL-DA-SILVA, A.L., PEREIRA, E., DUARTE, A.C., TRINDADE, T. Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetite particles: Application to synthetic and natural spiked Waters. **Water research**, v. 45, p. 5773 – 5784, 2011. doi:10.1016/j.watres.2011.08.057

FLOX, C., AMMAR, S., ARIAS, C., BRILLAS, E., VARGAS-ZAVALA, A.V., ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous médium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 93–104, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.020>

FORBES, E.A., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. **European Journal of Soil Science**, v. 27, l. 2, p. 154-166, 1976. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1976.tb01986.x>

GAAYDA, J.E., TITCHOU, F.E., OUKHRIB, R., KARMAL, I., OUALID, H.A., BERISHA, A., ZAZOU, H., SWANSON, C., HAMDANI, M., AKBOUR, R.A. Removal of cationic dye from coloured water by adsorption onto hematite-humic acid composite: Experimental and theoretical studies. **Separation and Purification Technology**, v. 288, p. 120607, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120607>

GALLARD, H., LAAT, J., LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. **Water Research**, v. 33, n°13, p. 2929-2936, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00007-X)

GALLARD, H.; LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3107–3116, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00074-9)

GANIYU, S.O. LE, T.X.H., BECHELANY, M., OTURAN, N., PAPIRIO, S., ESPOSITO, G., van HULLEBUSCH, E., CRETIN, M., OTURAN, M.A. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole over wide pH range using FeII/FeIII LDH modified carbon felt cathode: Degradation pathway, toxicity and reusability of the modified cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 844–855, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.141>

GAO, H., ZHAO, S., CHENG, X., WANG, X., ZHENG, L. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 84–90, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.004>

GILPAVAS, E., CORREA-SANCHEZ, S. Optimization of the heterogeneous electro-Fenton process assisted by scrap zero-valent iron for treating textile wastewater: Assessment of toxicity and biodegradability. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100924>

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GÓMEZ-PASTORA, J., BRINGAS, E., ORTIZ, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 187-204, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.119>

GONGA, J.L., WANGA, B., ZENGA, G.M., YANGA, C.P., NIUA, C.G., NIUA, Q.Y., ZHOUA, W.J., LIANG, Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1517–1522, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.072

GOSCIANSKA, J., CIESIELCZYK, F. Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, p. 7-19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.033>

GU, Z., LIAO, Z., SCHULZ, M., DAVIS, J.R., BAYGENTS, J.C., FARRELL, J. Estimating Dosing Rates and Energy Consumption for Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, I. 6, p. 3112-3117, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie801086c>

GUEDES, A.R.; CORAZZA, M.L.; ZANOELO, E.F. Boiling Point, Specific Heat and Density Measurements and Modeling of Soybean Molasses and Its Aqueous Solutions. **Journal of Food Process Engineering**, v. 39, n. 3, p. 283–295, 2016.

GUPTA, A.; GARG, A. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 193, p. 1181-1188, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.046>

HAGHBIN, M.R., SHAHRAK, M.N., LOTFIKATOOLI, L., MIRZAEI, S. Potential of green-based microporous carbon for advanced water decontamination from azo dyes: Experiment and molecular dynamic simulation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, p. 111875, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111875>

HAKIZIMANA, J.N., GOURICH, B., CHAFI, M., STIRIBA, Y., VIAL, C., DROGUI, P., NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: a review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.

HAN, L., WEI, Y. Low-temperature synthesis of Fe₃O₄ microroses and their application in water treatment. **Materials Letters**, v. 70, p. 1-3, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.047>

HARIPRIYAN, U., GOPINATH, K.P., ARUN, J. Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review. **Materials Letters**, v. 312, p. 131670, 2022.

HASSELLÖV M., VON DER KAMMER, F. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems. **Elements**, v. 4, n° 6, p. 401–406, 2008. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.401>

HIEMSTRA, T., BARNETT, M.O., VAN RIEMSDIJK, W.H. Interaction of silicic acid with goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.310, I. 1, p. 8-17, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.065>

HINGSTON, F.J., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. **European Journal of Soil Science**, v. 23, p. 177–192, 1972. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1972.tb01652.x>

HUANG, C.H., CHEN, L., YANG, C.L. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal. **Separation and Purification Technology**, v. 65, p. 137–146, 2009.

ICONARU, S.L., GUÉGAN, R., POPA, C.L., MOTELICA-HEINO, M., CIOBANU, C.S., PREDOI, D. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 128–135, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.019>

INGELSSON, M., YASRI, N., ROBERTS, E.P.L. Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. **Water Research**, v. 187, 2020.

IZQUIERDO, C.J., CANIZARES, P., RODRIGO, M.A., LECLERC, J.P., VALENTIN, G., LAPICQUE, F. Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. **Desalination**, v. 255, p. 15–20, 2010.

JABBAR, K.Q., BARZINJY, A.A., HAMAD, S.M. Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, p. 100661, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100661>

JAISWAL, A., BANERJEE, S., MANI, R., CHATTOPADHYAYA, M.C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 281–289, 2013. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>

JEBREIL, S.A. Removal of tartrazine dye from aqueous solutions by adsorption on the surface of polyaniline/iron oxide composite. **Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater. Eng.**, v. 8, n° 12, p. 1315-1320, 2014.

JOHNSON, B.B. Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite. **Environmental Science & Technology**, v. 24, l. 1, p. 112–118, 1990. <https://doi.org/10.1021/es00071a014>

JOSHI, S., GARG, V.K., KATARIA, N., KADIRVELU, K. Applications of Fe₃O₄@AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater. **Chemosphere**, v. 236, p. 124280, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.011>

KAEGI, R., VOEGELIN, A., FOLINI, D., HUG, S.J. Effect of phosphate, silicate, and Ca on the morphology, structure and elemental composition of Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II) and As(III) containing water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 5798-5816, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.017>

KANG, Y.L., TOH, S.K.S., MONASH, P., IBRAHIM, S., SARAVANAN, P. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies of activated carbon prepared from *Garcinia mangostana* shell. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 8, l. 6, p. 811-818, 2013. <https://doi.org/10.1002/apj.1725>

KEMPLER, P.A., NIELANDER, A.C. Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. **Nature Communications**, v. 14, n° 1158, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36880-8>

KESHTA, B.E., GEMEAY, A.H., SINHA, D.K., ELSHARKAWY, S., HASSAN, F., RAI, N., ARORA, C. State of the art on the magnetic iron oxide Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and applications in wastewater treatment. **Results in Chemistry**, v. 7, p. 101388, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101388>

KHATRI, I., SINGH, S., GARG, A. Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7368-7376, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.022>

KOBYA, M., CAN, O.T., BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, l. 1–3, p. 163-178, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00102-X)

KÖKTAŞ, I.Y., GÖKKUŞ, G., KARIPER, I.F., OTHMANI, A. Tetracycline removal from aqueous solution by electrooxidation using ruthenium-coated graphite anode. **Chemosphere**, v. 315, p. 137758, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137758>

KUMAR, N., PANDEY, A., R., SHARMA, Y.C. A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 54, p. 104054, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104054>

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A.L., SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 632–644, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.046>

LAKSHMIPATHIRAJ, P., NARASIMHAN, B.R.V., PRABHAKAR, S., RAJU, G.B. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 281–287, 2006. DOI:10.1016/j.jhazmat.2005.12.015

LARGITTE, L., PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L.V., MULLER, R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n° 6, p. 2064–2110, 2008. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>

LI, Y., CHENG, H. Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 123, p. 175-184, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.011>

LI, W., SHIH, Y.J., CARRETERO, D.S., HUANG, C.P. The electrochemical oxidation of chloride on Pt-Ni-Co-G electrodes and its application in in-situ disinfection of water. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 132069, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132069>

LIANG, J., ZHANG, Y., SONG, C., TANG, D., SUN, J. Double-potential electro-Fenton: A novel strategy coupling oxygen reduction reaction and Fe²⁺/Fe³⁺ recycling. **Electrochemistry Communications**, v. 94, p. 55-58, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.08.006>

LIAO, S., WANG, X., YIN, H., POST, J.E., YAN, Y., TAN, W., HUANG, Q., LIU, F., FENG, X. Effects of Al substitution on local structure and morphology of lepidocrocite and its phosphate adsorption kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 276 p. 109–121, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.027>

LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. **CRC Press**, 84ed, 2003.

LIN, Y., CHEN, H., LIN, K., CHEN, B., CHIOU, C Application of magnetic particles modified with amino groups to adsorb copper ions in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n° 1, p. 44–50, 2011. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60371-3

LIN, Z., ZHANG, Y., CHEN, Y., QIAN, H. Extraction and recycling utilization of metal ions (Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺) with magnetic polymer beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 104–112, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.074>

LITTER, M.I., SLODOWICZ, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. 20160164, 2017. doi/10.1515/jaots-2016-0164

LIU, H., CHEN, T., FROST, R.L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1–11, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>

MACHULEK Jr., A., OLIVEIRA, C.S., OSUGI, E.M., FERREIRA, S.V., QUINA, H.F., DANTAS, F.R., OLIVEIRA, L.S., CASAGRANDE, A.G., ANAISSI, J.F., SILVA, O.V., CAVALCANTE, P.R., GOZZI, F., RAMOS, D.D., ROSA P.P. A., SANTOS F.P.A., CASTRO, C.D., NOGUEIRA, A.J. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. **InTech**, 2013. DOI: 10.5772/53188

MADEIRA, C.S.P., ZAVARIZE, D.G., VIEIRA, G.E.G. Optimized adsorption onto biosolids-based activated carbon for tartrazine removal from wastewater. **Water Environment Research**, v. 91, I. 5, p. 417-427, 2019. <https://doi.org/10.1002/wer.1039>

MAITI, D., DEVI, P.S. Selective formation of iron oxide and oxyhydroxide nanoparticles at room temperature: Critical role of concentration of ferric nitrate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 154, p. 144–151, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.057>

MANSOORIAN, H.J., BAZRAFSHAN, E., YARI, A., ALIZADEH, M. Removal of Azo Dyes From Aqueous Solution Using Fenton and Modified Fenton Processes. **Health Scope**, v. 3, n°2, 2014. DOI: 10.17795/jhealthscope-15507

MANSOURI, K., ELSAID, K., BEDOUI, A., BENSALAH, N., ABEL-WAHAB, A. Application of electrochemically dissolved iron in the removal of tannic acid from water, **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 970–976, 2011.

MASTEN, S.J., DAVIES, S.H. Use of ozone and other strong oxidants for hazardous waste management. **Environmental oxidants**, 1994. ID. 1482223

MAYER, D.T., JARRELL, W.M. Phosphorus sorption during iron(II) oxidation in the presence of dissolved silica. **Water Research**, v. 34, p. 3949–3956, 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00158-5

MAYNE, J.E.O., BURKILL, J.A. Role of hydrogen peroxide in inhibition of corrosion of iron. **British Corrosion Journal**, v. 21(4), p. 221–224, 1986.

MEHTA, D., MAZUMDAR, S., SINGH, S.K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244-265, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>

MICHELETTI, D.H., ANDRADE, J.G.S., PORTO, C.E., ALVES, B.H.M., CARVALHO, F.R., SAKAI, O.A., BATISTELA, V.R. A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater. **Bioresource Technology Reports**, v. 24, 101598, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101598>

MITTAL, A., MITTAL, J., KURUP, L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents, **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, I. 3, p. 567–578, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.037>.

MODIRSHAHLA, N. BEHNAJADY, M.A. KOOSHAIAN, S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n° 2, p. 249-257, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.006

MOHAPATRA, M., ANAND, S. Cd(II) adsorption on synthetic goethite - Thermodynamic and kinetic aspects. **Indian Journal of Environmental Protection**, v. 26, l. 12, p. 1057-1066, 2006. ISSN 02537141

MONEER, A.A., EL-SADAAWY, M.M., EL-SAID, G.F., MORSY, F.A.M. Modeling adsorption kinetic of crystal violet removal by electrocoagulation technique using bipolar iron electrodes, **Water Science Technology**, v. 77, n° 2, p. 323–336, 2017. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.521>.

MOUSSET, E., FRUNZO, L., ESPOSITOC, G., VAN HULLEBUSCHA, E.D., OTURANA, N., OTURANA, M.A. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 189-198, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.014>

MOUSSET, E., WANG, Z., HAMMAKER, J., LEFEBVRE, O. Electrocatalytic phenol degradation by a novel nanostructured carbon fiber brush cathode coated with graphene ink. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 607-617, 2017.

MOUTINHO, I.L.D., BERTGES, L.C., ASSIS, R.V.C. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD&C yellow n°5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n° 1, p. 141-145, 2007. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842007000100019>

MÜLLER, S., BEHRENDTS, T., VAN GENUCHTEN, C.M. Sustaining efficient production of aqueous iron during repeated operation of Fe(0)-electrocoagulation. **Water Research**, v. 155, p. 455-464, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.060>

NAVROTSKY, A., MAZEINA, L., MAJZLAN, J. Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. **Science**, v. 319, l. 5870, p. 1635-1638, 2008. DOI: 10.1126/science.1148614

NEJAD, H.L., GHASEMI, M.R., NAZEMI A.H., BOZORGZADEH, H.R. Continuous adsorption process of CO₂/N₂/H₂O from CH₄ flow using type A zeolite adsorbents in the presence of ultrasonic waves. **Results in Engineering**, v. 20, p. 101490, 2023. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101490

NIDHEESH, P.V., GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116063>

NIDHEESH, P.V.; ZHOU, M.; OTURAN, M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>

NIDHEESH, P.V., GANIYU, S.O., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., MOUSSET, E., OLVERA-VARGAS, H., TRELLU, C., ZHOU, M., OTURAN, M.A. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 887-913, 2022. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>

NOGUEIRA, R.E.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto – Fenton. **Química nova**, v. 30, n° 2, p. 400 – 408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

OKONIEWSKA, E. Removal of selected dyes on activated carbons. **Sustainability**, v. 13 I. 4300, p. 1-13, 2021. DOI: 10.3390/su13084300

OZYONAR, F., KARAGOZOGLU, B. Treatment of pretreated coke wastewater by electrocoagulation and electrochemical peroxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 268–277, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.011>

PAI, S., KINI, S.M., NARASIMHAN, M.K., PUGAZHENDHI, A., SELVARAJ, R. Structural characterization and adsorptive ability of green synthesized Fe₃O₄ nanoparticles to remove Acid blue 113 dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, p. 100947, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100947>

PANG, Y., ZENG, G., TANG, L., ZHANG, Y., LIU, Y., LEI, X., LI, Z., ZHANG, J., XIE, G. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. **Desalination**, v. 281, p. 278–284, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.08.001

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Direct and Mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, I. 12, p. 6541-6569, 2009. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>

PARGA, J.R., GONZALEZ, G., MORENO, H., VALENZUELA, J.L. Thermodynamic studies of the strontium adsorption on iron species generated by electrocoagulation, **Desalination and Water Treatment**, v. 37, I. 1–3, p. 244–252, 2012. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661279>.

PATEL, U.D., RUPARELIA, J.P., PATEL, M.U. Electrocoagulation treatment of simulated floor-wash containing Reactive Black 5 using iron sacrificial anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 128-136, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.064>

PATRA, D., GOPALAN, B., GANESAN, R. Direct solid-state synthesis of maghemite as a magnetically recoverable adsorbent for the abatement of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, I. 5, p. 103384, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103384>

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219–256, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>

PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., GUZMÁN-MAR, J.L., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Recent advances in the application of electro-fenton and photoelectro-fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 19, n.° 5, p. 257-265, 2009.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A., DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. **Applied Catalysis**, v. 36, p. 63-74. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00281-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00281-8)

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical**

Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

PONTES, R.F.F, MORAES, J.E.F., MACHULEK Jr, A., PINTO, J.M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 402–413, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.044>

QIAN, A., YUAN, S., XIE, S., TONG, M., ZHANG, P., ZHENG, Y. Oxidizing Capacity of Iron Electrocoagulation Systems for Refractory Organic Contaminant Transformation. **Environmental Science and Technology**, v. 53, l. 21, p. 12629 – 12638, 2019. DOI: 10.1021/acs.est.9b03754

QIAO, M.X., ZHANG, Y., ZHAI, L.F., SUN, M. Corrosion of graphite electrode in electrochemical advanced oxidation processes: Degradation protocol and environmental implication. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 410–418, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.105>

RADWAN, M.; GAR ALALM, M.; ELETRIBY, H. Optimization and modeling of electro-Fenton process for treatment of phenolic wastewater using nickel and sacrificial stainless steel anodes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, n. January, p. 155–162, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.003>

RAHIMI, S., MOATTARI, R.M., RAJABI, L., DERAKHSHAN, A.A., KEYHANI, M. Iron oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 33–43, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.039>

RAMIREZ-PEREDA, B., ÁLVAREZ-GALLEGOS, A., BUSTOS-TERRONES, Y.A., SILVA-MARTÍNEZ, S., HERNÁNDEZ-PÉREZ, A. Effective Electro-Fenton Treatment for a Real Textile Effluent: A Case Study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101434>

REN, G., WANG, X., ZHANG, Z., ZHONG, B., YANG, L., XU, D., YANG, X. Facile synthesis of maghemite nanoparticle from waste green vitriol as adsorbent for adsorption of arsenite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 32–39, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.132>

REPO, E., MÄKINEN, M., RENGARAJ, S., NATARAJAN, G., BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Lepidocrocite and its heat-treated forms as effective arsenic adsorbents in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 159–169, 2012. doi:10.1016/j.cej.2011.11.030

ROBERTS, L.C., HUG, S.J., RUETTIMANN, T., BILLAH, M.M., KHAN, A.W., RAHMAN, M.T. Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. **Environmental Science and Technology**, 38, p. 307–315, 2004. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00158-5

RODRIGUES, F.T.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, E.F. Boiling point of aqueous solutions of mate (*Ilex Paraguariensis*): Modeling and simulation of a batch evaporator. **Biosystems Eng.**, v. 107, n. 3, p. 242–250, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.08.008>

RUSSO, A.V., MERLO, B.G., JACOBO, S.E. Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100211, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100211>

SAHOO, S.K., SAHOO, J.K., PANIGRAHI, G.K., PATTANAYAK, D.K., ROUT, N.S., LENKA, A. Preparation of graphene oxide from Bio-soot wastes: As an efficient adsorbent for highly noxious Congo red dye. **Flat Chem**, v. 24, p. 100198, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100198>

SASSON, M.B., CALMANO, W., ADIN, A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. **J. Hazard. Mater**, v. 171, p. 704–709, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.057>

SCHOLZ, M. Wetland Systems to Control Urban Runoff. 1° edição, **Elsevier Science**, 2006. ISBN: 9780444527349

ŞENGİL, I.A., ÖZACAR, M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, l. 2, p. 1197-1205, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.009>

SILVA, J., FRACACIO, R. Toxicological and ecotoxicological aspects of tartrazine yellow food dye: a literature review. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, v. 56, n° 1, p. 137-151, 2021. <https://doi.org/10.5327/Z21769478746>

SIRÉS, I., BRILLAS, E., OTURAN, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M. Electrochemical advanced oxidation process: today and tomorrow. A review. **Environmental Science Pollut Res**, p. 8336-8367, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

SIVASHANKAR, R., SATHYA, A.B., VASANTHARAJ, K., SIVASUBRAMANIAN, V. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 1-2, p. 36-49, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.06.001>

SPINKS, J.W.T., WOODS, R.J., An introduction to radiation chemistry. 3rd, ed. **John Wiley & Sons**. Nova York, 1990.

SUGAI, D.Y., BENINCÁ, C., ZANOELO, E.F. Electrogenerated iron-based adsorbents: a case study of an azo dye removal viewed from a fundamental physico-chemical perspective. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, 140129, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140129>

SUGAI, D.Y., DE BARROS, I.R., BENINCÁ, C., ZANOELO, E.F. The role of graphite electrodes for removal of persistent contaminants in electrochemical systems with chloride salts as electrolyte: a case study of disappearance of an azo dye. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 63, p. 18818-18831, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02669>

THAMILARASU, P., KARUNAKARAN, K. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on removal of Cr(VI) by activated carbon prepared from Ricinus communis seed shell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, l. 1, p. 9-18, 2013. <https://doi.org/10.1002/cjce.20675>

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. "Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites". **Química Nova**, v. 27, n° 3, p. 441-446, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>

TOCHETTO, G.A., LUZ, V.C., DERVANOSKI, A., PASQUALI, G.D.L. Hexavalent chromium removal by electrocoagulation using iron scrap electrodes: Optimization and kinetic

modeling. *Chemical Data Collections*, v. 51, p. 101138, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2024.101138>

TONG, G., GUAN, J., ZHANG, Q. Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 127, p. 371-378, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.021>

TRUNG, N.D., PHUON, T.D. Adsorption of As(V) and As(III) from aqueous solution by lepidocrocite (γ -FeOOH) nanoparticle. *Science & Technology Development*, v. 19, n° T5, p. 170-281, 2016. DOI: 10.32508/stdj.v19i4.598

TUUTIJÄRVI, T., LUB, J., SILLANPÄÄÄ, M., CHEN, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1415–1420, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.069>

van GENUCHTEN, C.M., DALBY, K.N., CECCATO, M., STIPP, S.L.S., DIDERIKSEN, K. Factors affecting the Faradaic efficiency of Fe(0) electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 4958–4968, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.008>

van GENUCHTEN, C.M., BEHRENDTS, T., KRAAL, P., STIPP, S.L.S., DIDERIKSEN, K. Controls on the formation of Fe(II,III) (hydr)oxides by Fe(0) electrolysis. *Electrochimica Acta*, v. 286, p. 324-338, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.031>

VOEGELIN, A., KAEGI, R., FROMMER, J., VANTELON, D., HUG, S.J. Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe(III)-precipitates formed in aerated Fe(II)- and As(III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 164–186, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.020>

VOEGELIN, A., SENN, A-C., KAEGI, R., HUG, S.J., MANGOLD, S. Dynamic Fe-precipitate formation induced by Fe(II) oxidation in aerated phosphate-containing water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, p. 216–231, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.022>

XIAO, Y., HELAL, A.S., MAZARIO, E., MAYORAL, A., CHEVILLOT-BIRAUD, A., DECORSE, P., LOSNO, R., MAUREL, F., AMMAR, S., LOMAS, J.S., H'EMADI, M. Functionalized maghemite nanoparticles for enhanced adsorption of uranium from simulated wastewater and magnetic harvesting. *Environmental Research*, v. 216, p. 114569, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114569>

WANG, L., GIAMMAR, D.E. Effects of pH, dissolved oxygen, and aqueous ferrous iron on the adsorption of arsenic to lepidocrocite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 448, p. 331–338, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.047>

WANG, N., ZHENG, T., ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 762–787, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

WAYCHUNAS, G.A., KIM, C.S., BANFIELD, J.F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 7, p. 409–433, 2005. DOI 10.1007/s11051-005-6931-x

WEI, Z., XU, H., LEI, Z., YI, X., FENG, C., DANG, Z. A binder-free electrode for efficient H₂O₂ formation and Fe₂C regeneration and its application to an electro-Fenton process for

removing organics in iron-laden acid wastewater, **Chinese Chemical Letters**, 2021. DOI: 10.1016/j.ccllet.2021.07.006

WEI, Q., ZHANG, Q., CHEN, J., JIN, Y., ZHOU, K., CHEN, W., LU, T., QI, Z. Adsorption behavior and mechanism of tetracycline onto hematite: Effects of low-molecular-weight organic acids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 641, p. 128546, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128546>

WU, J., ZHAO, X., LI, Z., GU., X. Thermodynamic and kinetic coupling model of Cd(II) and Pb(II) adsorption and desorption on goethite. **Science of the Total Environment**, v. 727, p. 138730, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138730>

YATMAZ, H.C., UZMAN, Y. Degradation of Pesticide Monochrotophos from Aqueous Solutions by Electrochemical Methods. **International Journal of electrochemical Science**, v. 4, p. 614-626, 2009. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15168-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15168-6)

YAVUZ, Y., OGÜTVEREN, Ü.B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151-158, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.034>

YILDIRIM, R., ESKIKAYA, O., KESKINLER, B., KARAGUNDUZ, A., DIZGE, N., BALAKRISHNAN, D. Fabric dyeing wastewater treatment and salt recovery using a pilot scale system consisted of graphite electrodes based on electrooxidation and nanofiltration. **Environmental Research**, v. 234, p. 116283, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116283>

YU, F., CHEN, J., CHEN, L., HUAI, L., GONG, W., YUAN, Z., WANG, J., MA, J. Magnetic carbon nanotubes synthesis by Fenton's reagent method and their potential application for removal of azo dye from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, p. 175–183, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.024>

ZENG, H., ZHAO, W., SUN, S., SUN, X., ZENG, Y., HAO, R., ZHANG, J., LI, D. Facile preparation of maghemite based on iron sludge for arsenic removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 906, p. 167575, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167575>

ZHANG, G., QU, J., LIU, H., COOPER, A.T., WU, R. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**, v. 68, p. 1058–1066, 2007. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.081

ZHANG, J., ZHAO, X., WANG, W., MAO, Y., SUN, J., SONG, Z., ZHOU, P. Characterization and mechanism of p-nitrophenol removal based on modified nanoscale zero-valent iron electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 678, p. 132520, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132520>

ZHANG, Z. The characteristics and reduction of wustite. **Iron Ores and Iron Oxide**. DOI: 10.5772/intechopen.1001051

ZOUROU, A., NTZIOUNI, A., ADAMOPOULOS, N.D., ROMAN, T., ZHANG, F., TERRONES, M., KORDATOS, K.V. Graphene oxide–MnFe₂O₄ nanohybrid material as an adsorbent of Congo red dye. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 181, p. 111490, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111490>