FURG			
Dissertação de Mestrado			
DEGRADAÇÃO DO <i>PARA</i> -NITROFENOL POR ELETROCOAGULAÇÃO, DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS SEUS SUBPRODUTOS			
Joselaine dos Santos Dias			
PPGQTA			
Santo Antônio da Patrulha, RS - Brasil 2023			

DEGRADAÇÃO DO *PARA*-NITROFENOL POR ELETROCOAGULAÇÃO, DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS SEUS SUBPRODUTOS

por

Joselaine dos Santos Dias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL.

PPGQTA

Santo Antônio da Patrulha, RS - Brasil

2023

Ficha Catalográfica

D541d	Dias, Joselaine dos Santos. Degradação do <i>Para-nitrofenol</i> por eletrocoagulação, determinação e quantificação dos seus subprodutos / Joselaine dos Santos Dias. – 2023. 73 f.
	Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Santo Antônio da Patrulha/RS, 2023. Orientadora: Dra. Cristina Benincá. Coorientador: Dr. Everton Fernando Zanoelo.
	1. Eletrocoagulação 2. <i>Para-nitrofenol</i> 3. Subprodutos I. Benincá, Cristina II. Zanoelo, Everton Fernando III. Título.
	CDU 54:504

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Universidade Federal do Rio Grande Escola de Química e Alimentos Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

DEGRADAÇÃO DO PARA-NITROFENOL POR ELETROCOAGULAÇÃO, DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS SEUS SUBPRODUTOS

elaborada por

JOSELAINE DO SANTOS DIAS

Como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof". Dr". Cristina Benincá (FURG - RS)

(orientadora)

Prof. Dr. Everton/Fernando Zanoelo (UFPR - PR)

(coorientador)

Prof. Dr. Pábio Ferreira Gonçalves (FURG - RS)

Prof^a. Dr^a. Carla Weber Scheeren (FURG - RS)

Santo Antônio da Patrulha, 29 de setembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de expressar meu profundo agradecimento à minha orientadora Prof. Cristina Benincá, pela orientação paciente, apoio e dedicação durante a realização desse trabalho.

Agradeço ao Prof. Everton F. Zanoelo, pelo suporte para a realização desse trabalho, por todas as reuniões em que você se propôs a me explicar tão atenciosamente os cálculos matemáticos envolvidos.

Aos meus pais, Paulo e Neuza (in memoriam) e a minha irmã Neuzelaine por todo esforço e incentivo durante os meus estudos, especialmente durante o mestrado.

Agradeço à Dr^a. Marcia H. S. Kurz, Química responsável pelo LARCO, pelo auxilio com as análises de HPLC e por tudo que me ensinou.

Agradeço aos membros da banca, Prof^a. Dr^a. Carla Weber Scheeren e Prof. Dr. Fábio Ferreira Gonçalves pelos comentários e avaliações desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos, Tainá, Idelso, Laísa e Antonio pelo apoio incondicional e pela força constante em meio a altos e baixos em que vivenciamos durante esses dois anos de pós-graduação.

Á CAPES pelo auxílio financeiro fornecido. Ao PPGQTA.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	. viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL COM PARA-NITROFENOL	3
3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DO PARA-NITROFENOL	5
3.3 ELETROCOAGULAÇÃO	7
3.3.1 PARAMETROS QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO	DE
ELETROCOAGULAÇÃO	13
3.3.1.1 CORRENTE ELÉTRICA	13
3.3.1.2 pH	14
3.3.1.3 EFEITO DA CONDUTIVIDADE DA ÁGUA	15
3.3.1.4 ARRANJOS DE ELETRODOS	16
3.4 SUBPRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DO PARA-NITROFENOL	17
3.4.1 PARA-AMINOFENOL	19
3.4.2 QUINONAIMINA	20
3.4.3 PARA-BENZOQUINONA	21
3.4.4 HIDROQUINONA	22
4. METODOLOGIA	24
4.1 APARATO EXPERIMENTAL	24
4.2 PADRÕES E REAGENTES	25
4.3 EXPERIMENTOS CINÉTICOS	26

_

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do PNP
Figura 2 – Processos envolvidos na eletrocoagulação
Figura 3 – Arranjos de eletrodos em celulas de EC: (a) monopolar em paralelo,
(b) monopolar em serie e (c) bipolar em serie
Figura 4 – Possivel Iola de degladação do PNP
Figura 5 – Mecanismo de obtenção da BQN partindo da HQN
de oxigênio
Figura 7 – Variação do pH da solução eletrolítica em função do tempo a 0.1A,
concentração inicial de PNP de 1.08×10^{-4} mol L ⁻¹ (15 mg L ⁻¹), pH ₀ 5 e
concentração de NaCl de 1 g L ⁻¹ . Triângulos vazados e triângulos em cinza
representam valores medidas em ensaios independentes
Figura 8 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do
tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 1,08x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
(15 mg L ⁻¹), pH _o 5, NaCl 1 g L ⁻¹ . Losangos vazados e losangos em cinza, dados
experimentais medidos
Figura 9 - Cromatogramas do PNP (a) no tempo inicial (b) e final da eletrólise
de 10800 s. Condição de operação: corrente de 0,1 A, concentração inicial de
PNP de 1,08×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (15 mg L ⁻¹), pH ₀ 5 e NaCl 1 g L ⁻¹ 38
Figura 10 - Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e
concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (15 mg L ⁻¹), pH _o 5, NaCl 1 g L ⁻
¹ . Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por
cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos)
Figura 11 - Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,2 A e
concentração inicial de PNP de 1,08×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (15 mg L ⁻¹), pH ₀ 5, NaCl 1 g L ⁻
¹ . Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por
cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos)
Figura 12 - Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e
concentração inicial de PNP de 7,2x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (10 mg L ⁻¹), pH _o 5, NaCl 1 g L ⁻¹ .
Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por
cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos) 40
Figura 13 - Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e
concentração inicial de PNP de 3,6×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (5 mg L ⁻¹), pH ₀ 5, NaCl 1 g L ⁻¹ .
Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por
cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos)
Figura 14 - Cromatogramas da HQN (a) no tempo de 720 s (b) e no tempo
final da eletrolise de 10800 s, corrente de 0,1 A, concentração inicial de PNP de
$1,08 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (15 mg L ⁻¹), pH ₀ 5 e concentração de NaCl de 1 g L ⁻¹ 42

Figura 15 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia Figura 16 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0.2 A e concentração inicial de PNP de 1.08×10^{-4} mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia Figura 17 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, Figura 18 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $3,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, Figura 19 – Cromatogramas da BQN (a) no tempo de 60 s (b) e no tempo final da eletrolise de 10800 s, corrente de 0,1 A, concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, e concentração de NaCl de 1 g L⁻¹...... 45 Figura 20 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento......46 Figura 21 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento......46 Figura 22 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia Figura 23 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 3.6×10^{-5} (5 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em Figura 24 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da

Figura 25 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de 1,08×10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade...... 49 Figura 26 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da Figura 27 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 3,6×10⁻⁵ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl L⁻¹. Losangos: resultados 1 a experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da Figura 28 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da Figura 29 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da Figura 30 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade......52 Figura 31 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0.1 A e concentração inicial de PNP de 3,6×10⁻⁵ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl L⁻¹. 1 q Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade......53

Figura 32 – Espectro obtido em modo "full scan" na faixa entre 100 e 450 m/z. Figura 33 – Espectro MS/MS do íon 108......55 Figura 34 – Espectro MS/MS do íon 110......56 Figura 35 – Dados do carbono orgânico total (COT) antes (barra clara com incerteza dada pela barra de erro para v=1 e α =0.028) e após a EC (barra escura com incerteza dada pela barra de erro para v=5 e α =0.028) aplicando 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, e 1 Figura A1 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] 1,08×10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0.1 A......69 Figura A2 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,2 A.....70 Figura A3 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,1 A.....71 Figura A4 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] 3,6x10⁻⁵ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,1 A.....72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico químicas do PNP	4
Tabela 2 – Reações que ocorrem nos eletrodos (R1 a R8) e reações Fe	nton
(R9 a R23)	9
Tabela 3 – Aplicação do método de EC na remoção de poluente.	12
Tabela 4 – Absortividade molar de reagentes e produtos orgânicos envolv	/idos
no presente sistema reacional	48

_

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists

- BP-S Bipolar em série
- BQN para-Benzoquinona
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT Carbono orgânico total
- EC Eletrocoagulação
- EMEA European Medicines Agency
- FDA Food and Drug Administration
- GC Gas Chromatography
- HQN Hidroquinona
- HPLC High-Performance Liquid Chromatography
- IARC International Agency for Research on Cancer
- LOD Limite de detecção
- LOQ Limite de quantificação
- MP-P Monopolar em paralelo
- MP-S Monopolar em série
- OTC Over The Counter
- PAP para-Aminofenol
- PNP para-nitrofenol
- QNI Quinonaimina
- US EPA United States Environmental Protection Agency
- UV Ultravioleta
- UV/vis Ultravioleta/visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_{λ} absorbância no comprimento de onda λ
- *I* corrente elétrica (A)
- i densidade da corrente (mA cm⁻²)
- ℓ caminho ótico (cm)
- pH potencial hidrogeniônico
- pKa logaritmo negativo da constante de equilíbrio da ionização do ácido
- S área superfície do eletrodo submerso (cm²)
- t-tempo (s)
- M massa molar (mol g⁻¹)
- F constante de Faraday (C mol⁻¹)
- R resistência ôhmica
- Z-número de elétrons

Letras Gregas

 $\varepsilon_{i,\lambda}$ – absortividade molar da *i*-ésima espécie no comprimento de onda λ (L mol⁻¹ cm⁻¹)

 λ – comprimento de onda

TÍTULO: DEGRADAÇÃO DO *PARA*-NITROFENOL POR ELETROCOAGULAÇÃO, DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS SEUS SUBPRODUTOS

Autor: Joselaine dos Santos Dias

Orientador: Prof. Dr. Cristina Benincá

O p-nitrofenol (PNP) é uma substância química tóxica, mutagênica e carcinogênica do grupo dos nitroaromáticos, frequentemente utilizada como intermediário em diversas aplicações industriais. Para o tratamento de efluentes industriais contendo esse poluente, a técnica de eletrocoagulação tem se destacado como uma opção eficaz, conforme evidenciado por diversos estudos. Neste contexto, foi realizado um estudo para avaliar a remoção de PNP de uma solução aquosa em pH 5 por processo eletroquímico com eletrodos de ferro. Os eletrodos foram conectados em modo monopolar e ligados a uma fonte de alimentação de corrente contínua. Utilizou-se cloreto de sódio como eletrólito em todos os ensaios. A degradação do poluente foi avaliada variando-se a corrente (0,1 e 0,2 A) e a concentração inicial de PNP (~5, ~10 e ~15 mg L^{-1}). Não observou-se efeito importante da corrente no consumo do poluente. No tempo máximo de reação investigado de 10800 s foi observada completa remoção de PNP. Os subprodutos da reação também foram examinados quantificados por cromatografia líquida е е espectrofotometria. Em particular, foi evidenciada a formação de p-aminofenol, p-quinonaimina, hidroquinona e benzoquinona. Em geral, estes subprodutos apresentam menor toxicidade do que o poluente original, o que é um resultado positivo do método de tratamento investigado.

Palavras-chave: eletrocoagulação; para-nitrofenol; subprodutos.

Title:DEGRADATIONOFPARA-NITROPHENOLBYELECTROCOAGULATION, DETERMINATION AND QUANTIFICATION OFITS BYPRODUCTS

Author: Joselaine dos Santos Dias

Advisor: Prof. Dr. Cristina Benincá

p-nitrophenol (PNP) is a toxic, mutagenic, and carcinogenic chemical compound from the group of nitroaromatics, frequently used as an intermediate in various industrial applications. For the treatment of industrial effluents containing this pollutant, the electrocoagulation technique has emerged as an effective option, as evidenced by various studies. In this context, a study was conducted to assess the use of an electrochemical process with iron electrodes for the removal of PNP from an aqueous solution at pH 5. The electrodes were connected in monopolar mode and linked to a direct current power source. Sodium chloride was used as electrolyte. The degradation of the pollutant was assessed by varying the current (0.1 and 0.2 A) and the initial concentration of PNP (\sim 5, \sim 10 and \sim 15 mg L⁻¹). The effect of current on the kinetics of consumption of PNP was negligible. Full removal of PNP was observed at the final reaction time of 10800 s. The formed by-products were also determined and quantified by chromatography and spectrophotometry. In particular, the analyses revealed the formation of *p*-aminophenol, *p*-quinoneimine, hydroguinone and benzoguinone. In general, the toxicities of these by-products are lower than that of PNP, which is the most important positive result revealed by applying the wastewater treatment currently examined.

Keywords: electrocoagulation; *para*-nitrophenol; by-products.

1. INTRODUÇÃO

O PNP é um composto nitroaromático que possui alta toxicidade e carcinogenicidade, além de potencial de bioacumulação, encontrado como um precursor e também um produto final de outros poluentes. Seu uso industrial na fabricação de diversos produtos como pesticidas, fármacos, síntese de corantes, explosivos, petroquímicos, na indústria do couro e demais produtos, o torna um potencial poluidor do meio ambiente principalmente em rejeitos aquosos e também no ar atmosférico. Por sua grande ocorrência o PNP compõe uma lista de poluentes tóxicos de alta prioridade pela Agência Americana de Proteção Ambiental US EPA, (United States Environmental Protection Agency) (TECHIENO; TONLE, 2018).

A grande ocorrência do PNP na água e no solo, devido a contaminação antropogênica é resultante de sua alta estabilidade e solubilidade (DU *et al.*, 2017) sendo que, estas características em particular, o tornam um agente poluidor difícil de ser eliminado de efluentes industriais. Neste sentido, diferentes técnicas para sua remediação vêm sendo estudadas. Dentre elas, a EC vem demonstrando ser uma técnica eficiente para remoção de contaminantes em águas residuais, por sua simplicidade, com custo operacional reduzido e não necessita da adição de novos produtos químicos no efluente a ser tratado. Em particular, sua aplicação em efluente sintético contendo PNP demonstra alta capacidade de remoção deste poluente (MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; MOHAMMADI-AGHDAM, 2008).

Este processo é caracterizado por combinar diferentes mecanismos como a geração de coagulante *in situ*, redução da água, eletrooxidação ou eletroredução dos poluentes, precipitação de hidróxidos, reações redox, equilíbrio ácido/base com alteração de pH da solução, adsorção física, coagulação e flotação (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Neste contexto, o presente trabalho propõe a utilização da técnica de EC, com eletrodos de ferro, como meio de remediação deste poluente em um efluente sintético em condições oxidativas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação do processo de EC utilizando eletrodos de ferro e cloreto de sódio como eletrólito, em um sistema oxidativo, para degradação do PNP em solução aquosa, além de identificar e quantificar os subprodutos formados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar a técnica de EC para promover a degradação do PNP em solução aquosa em temperatura constante de 25°C.
- Monitorar por cromatografia líquida e espectrofotometria a concentração do PNP durante a EC.
- Determinar e quantificar os subprodutos de degradação do PNP gerados durante o processo de EC por cromatografia líquida e espectrofotometria.
- Determinar a concentração de oxigênio da solução eletrolítica.
- Avaliar a mineralização dos compostos pela técnica de determinação de carbono orgânico total (COT).

3.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL COM PARA-NITROFENOL

Os nitrofenóis são compostos orgânicos aromáticos caracterizados por apresentarem a hidroxila (-OH) e o grupo nitro (-NO₂) ligados ao anel benzênico (ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014). Os nitrofenóis com fórmula empírica de C₆H₅NO₃, possuem isômeros do grupo nitro ligado ao anel aromático na posição *para, orto e meta.* Em temperatura ambiente estes isômeros possuem a característica da coloração amarela em seus cristais (BOEHNCKE, *et al.*, 2000).

O PNP também conhecido como 4–Nitrofenol ou Hidroxinitrobenzeno apresentado na Figura 1, é um mono-nitrofenol (MICHALOWICZ; DUDA, 2007). Devido a posição do grupo nitro em relação ao anel aromático possui forte efeito eletro-retirador o que aumenta sua estabilidade para resistir à oxidação química e biológica, seu valor de pKa é 7,15 (SUN; LEMLEY, 2011; NGAH; FATINATHAN, 2006).

Figura 1 – Estrutura molecular do PNP.



Fonte: Adaptado de Jiang et al., (2010).

O PNP em soluções com o pH maior que o seu pKa pode ser encontrado na sua forma neutra ou como o ânion nitrofenolato (WU, et al.,

2016). Suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 1 (BOEHNCKE, *et al.,* 2000).

Propriedades	Valores
massa molecular	139,11 g mol ⁻¹
ponto de fusão	113- 114 °C
ponto de ebulição	279 °C
solubilidade em água a 20 °C	0,09 mol L ⁻¹
Constante de dissociação (pKA) a 21,5 °C	7,08
Octanol/água, coeficiente de partição (log Kow)	1,85 - 2,04

Tabela 1 – Propriedades físico químicas do PNP.

O PNP não é encontrado naturalmente na natureza, ele é um composto orgânico sintético. Seu amplo campo de aplicação na indústria química abrange a indústria de produção de corantes, pigmentos, acetaminofenol, ácido 4-aminosalicílico utilizado para produção de analgésico paracetamol, tintas, explosivos, polímeros, produtos petroquímicos, fungicida para couro, pesticidas como paration, carbofurano e nitrofeno (BHATTI; TODA; FURUKAWA, 2002; LEUNG *et al.*, 2005; DEKA *et al.*, 2016).

O PNP é um composto tóxico e nocivo para a saúde humana e para o meio ambiente, mesmo em baixas concentrações a sua toxicidade possui potencial carcinogênico e mutagênico. Estudos demonstram que a exposição ao PNP pode levar à formação de metemoglobina, danos hepáticos e renais, anemia, irritação e envenenamento sistêmico (BHATTI; TODA; FURUKAWA, 2002). A sua ingestão pode causar sonolência, dores de cabeça, náusea e cianose (MULCHANDANI *et al.,* 2005). Mesmo em baixa concentração pode ser prejudicial a animais e plantas (THIRUMALRAJ *et al.,* 2017).

A contaminação do ambiente aquático e do solo com PNP provém de diversas maneiras, como resultado de seu uso bastante generalizado e por não ser removido dos efluentes industriais (DUBOIS *et al.,* 2021). Como um exemplo particular de sua contaminação do solo, a hidrólise de pesticidas e herbicidas pode liberar o PNP que pode facilmente contaminar águas

subterrâneas (DEKA *et al.*, 2016). Outro exemplo seria a nitração do fenol com íon nitrito por oxidação fotoinduzida. Em águas residuais que contenham os íons nitrito e fenol pode ocorrer o processo de fotonitração quando irradiados pela luz UV, em que o NO₂ se junta ao anel aromático, formando o 4-Nitrofenol e o 2-Nitrofenol (PATNAIK; KHOURY, 2004). Devido a sua taxa de degradação ser lenta, isso pode fazer com que o poluente permaneça no ambiente aquático (SERRÀ *et al.*, 2020).

Na atmosfera é encontrado devido à liberação de gases do escape do diesel e da gasolina que possuem PNP e derivado de processos de sua formação na atmosfera (LEUNG *et al.,* 2005; HARRISON *et al.,* 2005). Esta última contaminação resulta da hidrólise ou fotocatálise do inseticida organofosforado metil paration quando aplicado em lavoura (ATSDR, 2023).

Por isso é listado como poluente prioritário na água e no meio atmosférico pela US EPA, desde 1979 (DU *et al.,* 2017).

No Brasil o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) não possui uma regulamentação específica para o PNP, entretanto a Resolução n° 430 de 2011 estabelece que a concentração de fenóis totais seja limitada a 0,5 mg L⁻¹ para o lançamento de efluentes, sendo que o método padrão de análise de fenol é baseado em uma reação de acoplamento oxidativo, em meio alcalino, entre fenol e o reagente 4-aminoantipirina na presença do oxidante K₃[Fe(CN)₆] (ferricianeto de potássio) (BRASIL, 2011).

Em vista do acima exposto e de o PNP possuir uma alta toxicidade e pode causar diferentes efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, diversas técnicas de remoção vêm sendo estudadas.

3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DO PARA-NITROFENOL

A adsorção, a filtração com membranas e a extração com solventes (TECHIENO, TONLE, 2018), embora tenham a capacidade de remover o poluente de uma solução aquosa, têm limitações como a transferência de fase do PNP de um compartimento, gerando um segundo problema que é a implantação de outra técnica para destruição do poluente, que está na superfície do adsorvente, no concentrado do filtrado e ligado ao solvente; além da diminuição gradativa da capacidade adsortiva, por exemplo, para a adsorção com carvão ativado, tem-se os custos com produção, regeneração do carvão ativado e destino final; custos com produção de membrana que tenha alta performance e boas propriedades mecânicas, custo com limpeza da membrana de filtração; e, custos com recuperação do solvente.

A degradação do PNP pela aplicação de fotocatálise, em especial, usando o dióxido de titânio, que é o catalisador de uso comum, resistente à foto-corrosão, com estabilidade química e de baixo custo, pode promover a formação de subprodutos com toxicidade maior do que a apresentada pelo composto de origem, necessitando tratamentos subsequentes para obter sua mineralização (OSIN *et al.*, 2018).

A ozonização, embora tenha capacidade de degradar macromoléculas orgânicas, tenha alto poder de oxidação e seja fácil de operar, depende essencialmente das taxas de transferência de massa do gás para a fase líquida (CHENG *et al.*, 2019).

O processo Fenton e foto-Fenton atuam na degradação de poluentes em soluções aquosas por meio da ação de radicais hidroxila gerados na solução. Enquanto no processo Fenton homogêneo o ferro dosado na solução é oxidado pelo peróxido de hidrogênio gerando os radicais hidroxila, e acaba precipitando, no processo foto-Fenton, a redução fotoquímica do Fe³⁺ para Fe²⁺ permite não só o completo consumo do peróxido de hidrogênio, pela manutenção do Fe²⁺ em solução, como evita, em caso de superdosagem de peróxido, o sequestro dos radicais hidroxila. Apesar dessas técnicas serem eficientes, apresentam algumas desvantagens como o custo do reagente, a adição de sais de ferro ao meio reacional necessita do ajuste e controle do pH do sistema durante toda a operação para que seja menor do que 4,0 e uma atenção na quantidade da dosagem de ferro, para evitar a precipitação dos hidróxidos de ferro insolúveis (MATAVOS-ARAMYAN; MOUSSAVI, 2017).

O uso de tratamento biológico apresenta ser uma abordagem eficiente e econômica para a remoção do PNP, bactérias das espécies: *Arthrobacter, Bacillus, Flavobacterium, Moraxella, Nocardia, Pseudomonas e Rhodococcus*

dentre outras, possuem habilidades para descontaminar o meio com PNP (TECHIENO; TONLE, 2018). Entretanto o tratamento biológico demonstra ser eficiente apenas em baixas concentrações de poluente, em concentrações altas causa inibição dos microrganismos, exigindo neste caso o emprego de tecnologias que não sejam biológicas, como um pré-tratamento para diminuir o efeito de biotoxicidade e bioinibição causada pelo PNP (REN *et al.,* 2017).

A técnica de EC vem demonstrando ser promissora para o tratamento de efluentes tóxicos como a remoção de nitrofenóis, por ser um método simples confiável e econômico sem a necessidade da adição de novo produtos químicos (MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; MOHAMMADI-AGHDAM, 2008).

3.3 ELETROCOAGULAÇÃO

A técnica de EC ocorre através da aplicação de um determinado potencial elétrico que em contato com água contaminada por meio dos eletrodos, promovem a geração *in situ* de espécies metálicas as quais, dependendo da evolução do pH do meio se hidrolisam produzindo diferentes formas metálicas, sendo que algumas delas são hidróxidos insolúveis, conhecidos como flocos, os quais tendem a precipitar por ação da gravidade e os mesmos têm capacidade de adsorver poluentes ou removem os mesmos por varredura com auxílio do arraste causado pelo gás hidrogênio formado no cátodo pela redução da água, sendo este o mecanismo de liberação também dos íons hidroxila como apresentado na Figura 2 (GHERNAOUT; ALGHAMDI; GHERNAOUT; 2019).

O processo de EC combina diferentes mecanismos que podem ocorrer sequencialmente ou simultaneamente, como mecanismos físicos (adsorção, coagulação, flotação), eletroquímicos (dissolução do metal, oxidação de poluentes e eletro-redução) químicos (equilíbrio ácido/base com alteração de pH, precipitação de hidróxido, reação redox) (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).



Figura 2 – Processos envolvidos na eletrocoagulação.

Fonte: Adaptado de Hakizamana et al., (2017), Mollah et al., (2001).

Algumas das possíveis reações do processo de EC quando utilizados eletrodos de ferro, com a aplicação de uma corrente elétrica continua, são apresentadas na Tabela 2. No polo positivo (ânodo) ocorre a oxidação do metal onde são liberados os cátions ferrosos, majoritariamente, e férricos para o meio reacional (R1 e R2). Também ocorre a reação de hidrólise da água (R3), liberando o cátion H⁺ e o gás oxigênio para o sistema reacional (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; NAYIR *et al.*, 2020; SASSON; CALMANO; ADIN; 2009).

No polo negativo (cátodo), ocorre a reação de redução catódica da água (R5), onde são gerados o gás hidrogênio e os íons hidroxila (OH⁻). Na superfície catódica também ocorre a regeneração eletroquímica de íons ferrosos a partir dos íons férricos que contribui para tornar mínimo a produção de lodo (R6). A baixa conversão da redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ no meio reacional, pode ser atribuída a precipitação de seus produtos de hidrólise e a formação dos íons hidroxila em faixa de pHs altos (BARRERA-DÍAZ *et al.,*

2014; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; NAYIR *et al.*, 2020; SASSON; CALMANO; ADIN; 2009).

	Reações	
ânodo	$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	(R1)
ânodo	$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e^{-}$	(R2)
ânodo	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	(R3)
ânodo	$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	(R4)
cátodo	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	(R5)
cátodo	Fe^{3+} + $e^- \rightarrow Fe^{2+}$	(R6)
cátodo	$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	(R7)
cátodo	$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	(R8)
bulk	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	(R9)
bulk	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \bullet + H^+$	(R10)
bulk	$Fe^{3+} + HO_2 \bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	(R11)
bulk	$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$	(R12)
bulk	$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$	(R13)
bulk	$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2$	(R14)
bulk	$OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O$	(R15)
bulk	$HO_2 \bullet \rightarrow O_2 \bullet + H^+$	(R16)
bulk	$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet-}$	(R17)
bulk	$HO_{2^\bullet} + Fe^{2+} (+ H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	(R18)
bulk	$O_2 \begin{tabular}{ll} \bullet & F e^{3+} \to F e^{2+} + O_2 \\ \end{array}$	(R19)
bulk	$HO_{2^\bullet} + HO_{2^\bullet} \to H_2O_2 + O_2$	(R20)
bulk	$OH^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + OH^-$	(R21)
bulk	$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} (+ H^+) \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(R22)
bulk	$OH^{\bullet} + HO_2^- \to HO_2^{\bullet} + OH^-$	(R23)
oxigênio	$Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 4OH^-$	(R24)
continuação da	Tabela 2	

Tabela 2 – Reações que ocorrem nos eletrodos (R1 a R8) e reações Fenton(R9 a R23).

	Reacões	
oxidênio	$Ee^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ee(OH)_2$	(R25)
ongerno		(1120)
ovidônio		D(2c)
oxigenio	$4 \Gamma e(O \Pi)_2 + O_2 + 2 \Pi_2 O \rightarrow 4 \Gamma e(O \Pi)_3$	R(20)
Fonte: DE SOL	JZA <i>et al.,</i> (2020b); HAKIZIMANA <i>et al.,</i> (2017); LAKSHMAN	IAN; CLIFFORD;

SAMANTA, (2009); BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, (2009)

Assumindo que no sistema reacional seja intencionalmente adicionado oxigênio de maneira contínua, ocorrem algumas reações adicionais no processo, sendo a principal delas, a redução do gás oxigênio gerando peróxido de hidrogênio (R7). Para formação do peróxido de hidrogênio *in situ* no cátodo, é necessário que haja um excesso de O₂ no meio reacional. Tendo peróxido de hidrogênio na solução, a reação de redução catódica dele, gera íons hidroxila (R8), enquanto que sua oxidação anódica produz oxigênio e íons H⁺ (R4) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). Com esta particularidade de adição de oxigênio ao sistema e geração do peróxido de hidrogênio, é possível que ao mesmo tempo em que ocorre a redução do O₂, alguns compostos redutíveis, como por exemplo os nitrofenóis, podem também ser reduzidos no cátodo (YUAN *et al.,* 2006).

O peróxido de hidrogênio que é gerado *in situ* neste caso, estando na presença de ferro solúvel na solução permite que ocorra a reação Fenton (R9) formando os radicais hidroxila (OH[•]) e íons ferrosos. Na sequência se desencadeiam diversas reações no bulk originando outras espécies oxidantes como o radical hidroperoxila (HO₂[•]) e o radical superóxido (O₂^{•-}). A reação (R9) se de destaca por ser a reação que origina os demais compostos intermediários (R10 a R23). Os íons ferrosos passam então a competir com os íons férricos em uma reação paralela com peróxido de hidrogênio (R10), que forma novamente íons ferrosos, além de prótons e radical hidroperoxila (HABER; WEISS, 1934; WALLING, 1975; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Como mencionado acima, durante a EC com eletrodos de ferro o sistema eletrolítico é continuamente abastecido por íons de ferro solúveis (R1) o que permite que reajam com o peróxido de hidrogênio (R9) que também está sendo constantemente formado no cátodo (R7). Tanto esta reação (R9) quanto

a reação de oxidação do ânodo (R3) geram íons férricos que estes e os próprios íons ferrosos acabam se hidrolisando em meio aquoso e formam diversas espécies monoméricas e poliméricas cujas proporções dependem de suas concentrações e do pH do sistema, que seriam elas $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_8(OH)^{2+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)^{4+}$, e $Fe(OH)_3$ (HAKIZIMANA *et al.*, 2017, GHERNAOUT; ALGHAMDI; GHERNAOUT, 2019).

Neste mesmo sistema utilizando eletrodos de ferro e mantendo o oxigênio dissolvido na solução, os íons ferrosos se oxidam lentamente, de acordo com a reação (R24) quando o pH da solução for ácido. Na condição de neutralidade ou basicidade do meio, os íons ferrosos formarão o hidróxido ferroso (R25) que em contato com o oxigênio do meio formará o hidróxido férrico (R26).

A EC é uma técnica promissora utilizada no tratamento de efluentes, de diferentes setores da indústria tais como a petroquímica, indústria têxtil, indústria de alimentos, curtume, indústria de papel e celulose (PALÁCIOS *et al.,* 2013) e metais pesados como arsênio, boro, cádmio, chumbo, cobre, cromo, manganês, mercúrio, níquel, prata e zinco (DARBAN *et al.,* 2020). Na Tabela .3, são apresentados trabalhos que empregaram o método de EC com eletrodos de ferro, como tratamento de alguns poluentes orgânicos e metais pesados (DARBAN *et al.,* 2020).

A principal diferença entre a coagulação tradicional e a técnica de EC, é que na coagulação, o coagulante é inserido no meio reacional em forma de sal e libera o cátion, já na técnica de EC o coagulante é liberado no ânodo por dissolução eletroquímica para o sistema para interagir com o poluente, hidrolisar e formar complexos de hidróxidos, óxidos ou oxihidróxidos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Quando comparada à coagulação tradicional a EC apresenta diversos benefícios como a remoção de menores partículas coloidais, já que a corrente elétrica permite uma colisão mais rápida e facilita a coagulação (MOUSSA *et al.,* 2016), e a baixa produção de lodo (EL-ASHTOUKHY *et al.,* 2013). A separação da matéria orgânica também ocorre de maneira rápida e eficiente

visto que os flocos produzidos durante a EC são maiores e mais estáveis e o sistema não necessita de controle do pH (MOUSSA *et al.,* 2016).

Poluente	Ânodo/Cátodo	рН	Remoção (%)	Referência	
Zinco	Fe-Fe	5	98,90%	ODEN;	
Níquel		5	96,30%	SARI-ERKAN	
Cromo		7	99,80%	(2018).	
Zn ²⁺	Fe-Fe	6,9	99,93%	XU et al.,	
Cd ²⁺			97,15%	(2018).	
Mn ²⁺			85,46%		
Cobre	Fe-Fe	8	99,00%	NWABANNE;	
Níquel		10	92,00%	IGWEGBE;	
Cromo		7	99,00%	OKPO (2018)	
Compostos	Fe-Fe	3	87,10%	DEHGHANI;	
orgânicos				TAGHIZADEH	
				(2015)	

Tabela 3 – Aplicação do método de EC na remoção de poluente.

s. Fonte: adaptado de DARBAN et al., (2020).

As bolhas de gás produzidas durante o processo facilitam a remoção de poluentes pelo mecanismo de flotação podendo ser facilmente coletados na superfície. Comparado a outras técnicas a EC se configura um equipamento simples e fácil de operar. Ao final do processo são geradas águas residuais tratadas, incolores e inodoras (MOUSSA *et al.*, 2016).

Entretanto possui a desvantagem que o efluente tratado mesmo tendo uma baixa produção de lodo comparada a coagulação, pode apresentar altas concentrações de íons ferro e alumínio, quando utilizado eletrodos destes materiais, o que impede que o efluente tratado seja diretamente direcionado para descarte no meio ambiente. No entanto, este resíduo não é gerado quando utilizado eletrodo inerte (GARCIA-SEGURA *et al.,* 2017).

É necessário que haja a substituição do anodo de sacrifício regularmente visto que o mesmo é eletrodissolvido em solução. Além disso, uma camada de passivação pode se formar na superfície do cátodo, prejudicando a eficiência do processo. Em algumas regiões onde o custo da energia elétrica é mais caro, o que pode vir a encarecer o custo do processo, uma solução para esse problema seria o emprego de energia solar, que é considerado uma fonte de energia limpa e renovável (MOUSSA *et al.*, 2016; MOLLAH *et al.*, 2004).

3.3.1 PARAMETROS QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

A eficiência do processo EC o depende de vários fatores como a corrente aplicada, o pH do sistema eletrolítico e a condutividade da água. Parâmetros estes que serão discutidos a seguir.

3.3.1.1 CORRENTE ELÉTRICA

O princípio da EC se baseia na geração de cátions a partir da oxidação do ânodo de sacrifício sendo que este processo é intensificado pela passagem de corrente elétrica pelo eletrodo fornecida por uma fonte externa de energia. É ela que determina a quantidade de íons liberados do ânodo para a solução e a produção de gás hidrogênio e íons hidroxila no cátodo (KABDASLI *et al.*, 2012; GHERNAOUT; ALGHAMDI; GHERNAOUT; 2019).

Esta quantidade de íons metálicos gerada pode ser determinada pela lei de Faraday (VASUDEVAN; LAKSHMI; SOZHAN, 2011):

$$w = \frac{itM}{ZF} \tag{3.1}$$

onde: *i* é a corrente (A), *t* é o tempo de aplicação da corrente elétrica (s), *M* é a massa molar (g/mol) do material que constitui o eletrodo, *Z* é o número de elétrons envolvidos na reação e *F* é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).

O aumento da corrente contribui para uma maior gasto de energia, para passivação nos eletrodos e a geração de lodo, entretanto garante maior geração de elétrons sendo estes fornecidos para a solução eletrolítica (ZHANG *et al.*, 2021).

A corrente continua é usualmente utilizada no processo de EC, entretanto pode ocorrer a formação de passivação no ânodo, formação de camadas estáveis de óxido devido as reações de oxidação que promovem os fenômenos de corrosão, gerando efeitos de passivação. A passivação aumenta a resistência ôhmica (R), e consequentemente, é necessário o aumento de potencial, elevando os custos operacionais e diminuindo a eficiência do processo. A corrente alternada pode ser considerada uma alternativa, já que as mudanças contínuas de polaridade evitam e reduzem a formação de camadas da passivação e também aumentam a vida operacional do ânodo de sacrifício (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

3.3.1.2 pH

O pH possui papel determinante na solubilidade das espécies que serão geradas pelo metal hidrolisado no meio reacional e no comportamento das espécies monoméricas e poliméricas, assim como no tamanho das partículas. Influenciando principalmente os mecanismos de coagulação e adsorção. A carga superficial, o comportamento entre a espécie coagulante e o poluente pode ser explicado pela interação eletrostática (HAKIZIMANA *et al.,* 2017). As partículas poluentes que possuem carga superficial podem ser adsorvidas por espécies monoméricas em seus precipitados de hidróxidos (JIMÉNEZ *et al.,* 2012).

O aumento do pH na condição ácida quando ocorre, é atribuída à formação dos íons hidroxila a partir da reação de hidrólise da água e outras reações que ocorrem na solução (SUGAI *et al.*, 2023). Logo, a relação do pH com a corrente adicionada ao sistema, particularmente quando está se intensifica, mais vai gerar íons hidroxila, além do que, isso vai significar em maior geração de gás hidrogênio. A alta quantidade de bolhas favorece a mistura e homogeneização do sistema aquoso bem como a transferência de massa para a superfície dos eletrodos (LIU *et al.*, 2010). Estes aspectos são de fundamental importância visto que muitas substâncias precisam atingir a superfície dos eletrodos para sofrerem diretamente oxidação no ânodo e redução no cátodo (HUANG; SUN; SUN, 2022).

O pH também tem efeito na protonação e desprotonação de grupos funcionais dos poluentes que depende diretamente do pKa do composto, afeta as interações eletrostáticas entre o poluente e o coagulante, modificando a camada dupla e, consequentemente, formação de agregados (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

3.3.1.3 EFEITO DA CONDUTIVIDADE DA ÁGUA

A eficiência no processo de EC depende diretamente da condutividade da água e da força iônica. A resistência ôhmica das águas residuais diminui com o aumento da condutividade eletrolítica. O fator da condutividade é determinante para diminuir o tempo de necessário de tratamento para remoção do poluente, sendo assim contribui com a economia de energia (FAYAD, 2017).

A adição de eletrólito de suporte contribui para aumento da condutividade de águas residuais a serem tratados, sendo que os eletrólitos NaCl, KCl e Na₂SO₄ são comumente empregados no processo de EC (CHEN, 2004; MORADI *et al.*, 2021). Entretanto em efluentes industriais normalmente não é necessária a adição de eletrólito, pois eles já possuem condutividade e salinidade resultante dos insumos utilizados nos processos industriais ou eletrólitos gerados por reações químicas nos processos industriais.

Em comparação a outros eletrólitos, o NaCl possui vantagens pois os íons cloretos evitam a precipitação de carbonato de cálcio em água dura que poderia acarretar em uma camada isolante na superfície dos eletrodos, o que drasticamente prejudica a eficiência dos eletrodos (CHEN, 2004).

Modirshahla e colaboradores (2007), utilizaram o NaCl como eletrólito no processo de EC para remoção do PNP, a fim de avaliar a eficiência de diferentes materiais como eletrodos. Zaggout e Ghalwa (2008), investigaram a remoção do *o*-nitrofenol, empregando o NaCl como eletrólito de suporte e o eletrodo modificado de óxido de chumbo em um substrato de titânio afim de investigar a oxidação química do poluente. Tian e colaboradores (2022) avaliaram o eletrólito NaCl na degradação do PNP por eletrocatálise acoplado ao sistema de processos oxidativos avançados.

3.3.1.4 ARRANJOS DE ELETRODOS

O processo de EC pode ser afetado pela configuração dos eletrodos e a distância entre eles. O sistema pode ser composto de apenas um ânodo e um cátodo ou de diversos ânodos e cátodos. A configuração dos eletrodos pode ser classificada como monopolar em paralelo (MP-P), monopolar em série (MP-S) e bipolar em série (BP-S), representado na Figura 3 (MOLLAH *et al.*, 2001).

Na configuração monopolares em conexão paralela (MP-P), todos os cátodos são ligados uns aos outros e conectados à fonte de energia, a mesma coisa ocorre com os ânodos. Com esta configuração, a corrente é dividida entre os eletrodos resultando em uma menor diferença de potencial quando comparados aos eletrodos conectados em série (MOUSSA *et al.*, 2016).

Os eletrodos monopolares em conexões em série (MP-S), possuem uma configuração os dois eletrodos externos são conectados diretamente à fonte de energia e os eletrodos internos são conectados uns aos outros sem uma interconexão com os eletrodos externos. Nesse caso os eletrodos internos serão os eletrodos de sacrifício (MOUSSA *et al.*, 2016).

Os eletrodos bipolares em conexões em série (BP-S), possuem uma configuração aonde os dois eletrodos externos são conectados à fonte externa

de energia formando o circuito externo e os eletrodos internos não possuem nenhuma interconexão. Com o fornecimento de corrente elétrica nos eletrodos principais (externos), ocorre a polarização no lado adjacente aos eletrodos internos e carrega uma carga oposta à carga do eletrodo vizinho. Os dois eletrodos externos são conhecidos por serem monopolares e os eletrodos internos são bipolares e são os de sacrifício (MOUSSA *et al.*, 2016).

Os eletrodos monopolares comparados aos bipolares exigem uma baixa tensão e alta corrente, os bipolares necessitam de uma alta tensão e uma corrente mais baixa. Não é possível definir qual tipo de arranjo é mais eficiente, entretanto ao ser comparado o custo benefício devido ao consumo de energia elétrica, os monopolares podem ser atrativos, pois oferecem uma a alta remoção de poluentes com menor consumo de energia (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Figura 3 – Arranjos de eletrodos em células de EC: (a) monopolar em paralelo, (b) monopolar em série e (c) bipolar em série.



Fonte: Adaptado de HAKIZIMANA et al., (2017).

3.4 SUBPRODUTOS DA DEGRADAÇÃO DO PARA-NITROFENOL

Diversos pesquisadores estudaram a degradação do PNP e os subprodutos da reação. Jiang *et al.,* (2010), esquematizaram duas possíveis rotas de reação para degradação do PNP e concluíram que a redução do poluente acontece principalmente no cátodo onde ele é reduzido a *p*-

aminofenol (PAP) e consequentemente é oxidado pelos radicais hidroxila no bulk da solução levando a formação da quinonaimina (QNI), a partir da geração do PAP. No ânodo ocorre simultaneamente a oxidação do PNP levando a formação dos subprodutos hidroquinona (HQN) e benzoquinona (BQN), os quais permanecem em equilíbrio. Esta rota simplificada de reações proposta por Jiang *et al.*, (2010), apresentada na Figura 4, é uma suposição de que seja a mais provável que ocorra, por processo eletroquímico, e esta suposição resulta da análise de alguns artigos que reportam algumas reações deste mecanismo (SALAVAGIONE *et al.*, 2004; FIESER; THOMPSON, 1939; YUAN, *et al.*, 2006; STEWART *et al.*, 2018; SERRÀ *et al.*, 2020; MOLDOVAN *et al.*, 2017; MEIJIDE *et al.*, 2017; LERNER, 2011).

Figura 4 – Possível rota de degradação do PNP.



Fonte: Adaptado de Jiang et al., (2010).

A literatura aborda várias técnicas aplicadas para a identificação dos subprodutos de degradação do PNP, incluindo métodos eletroanalíticos, como a voltametria cíclica (JIANG *et al.*, 2010) e a voltametria de pulso diferencial, técnicas espectrofotométricas (PEREIRA *et al.*, 2021; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; MOHAMMADI-AGHDAM, 2008), também são utilizadas técnicas

cromatográficas, como a cromatografia gasosa (AHN *et al.,* 2007) e a cromatografia líquida de alta eficiência (ALBARRÁN; MENDOZA; RODRÍGUEZ, 2022; JIANG *et al.,* 2010; DUBOIS *et al.,* 2021; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; MOHAMMADI-AGHDAM, 2008).

3.4.1 PARA-AMINOFENOL

O PAP também nomeado de 4-aminofenol ou 4-hidroxianilina, é um composto químico de formula molecular C₆H₇NO, sua estrutura é composta por um grupo hidroxila (OH⁻) ligada ao anel benzênico e um agrupamento amina (-NH₂) na posição *para*, usualmente é comercializado em forma de pó branco. Inicialmente foi utilizado na produção de diversos corantes comerciais, especialmente na fabricação de corantes azoicos (DE SOUZA *et al.*, 2020a). Com o passar das décadas foram encontradas diversas aplicações, como precursor e intermediário em diferentes áreas, na indústria fotográfica foi empregado na produção de reveladores para filmes preto e branco, na indústria petroquímica é empregado como aditivos de petróleo (HE *et al.*, 2007). Na indústria farmacêutica é utilizado na fabricação de analgésicos e antipiréticos, como o paracetamol e a fenacetina. A fenacetina foi usada no passado como analgésico, mas posteriormente foi retirada do mercado devido à preocupação com a sua toxicidade (CLISSOLD, 1986).

O PAP é o principal produto da degradação hidrolítica do paracetamol, que é considerado um dos analgésicos e antipirético mais comercializados e consumidos em todo o mundo. Para evitar os efeitos nocivos da ingestão do composto, a sua presença no medicamento é limitada a 50 mg pelas agências reguladoras de medicamentos, como a Food and Drug Administration (FDA) e a Agência Europeia de Medicamentos (EMEA), o que equivalente a 25 µg de PAP por 500 mg de paracetamol (RAO KHANDAVILLI *et al.*, 2020, BLOOMFIELD, 2002).

A produção mundial de PAP esteve subindo em média 5% por ano desde 1994, visto isso, como consequência o resíduo desse composto pode

ser encontrado em diferentes efluentes industriais e o volume de efluentes gerados nessas industriais também aumentaram (XU *et al.*, 2005).

A exposição a este composto pode acarretar em efeitos tóxicos e alergênicos na pele, sistema respiratório e causar irritação nos olhos (KHAN; HAMAYUN; AHMED, 2006). É considerada uma substância nefrotóxica e a sua ingestão também pode causar efeitos teratogênicos (BLOOMFIELD, 2002).

De acordo US EPA (2005) não há informações disponíveis para determinar o potencial carcinogênico do PAP em seres humanos nem em animais. Embora os testes realizados em animais tenham resultados negativos, os testes de genotoxicidade indicam que esse composto pode ter potencial para causar alguns danos ao DNA.

Diferente do PNP o PAP não está listado na lista de poluentes prioritários de US EPA (SERRÀ *et al.,* 2020). Comparado aos outros compostos nitro aromáticos, é considerado menos tóxico e pode ser mineralizado mais facilmente (GUO *et al.,* 2016).

3.4.2 QUINONAIMINA

A quinonaimina é um composto químico que possui em sua estrutura um átomo de oxigênio com uma ligação dupla ligada ao anel benzênico e um agrupamento amina (-NH₂) na posição *para*. As propriedades e aplicações desses compostos podem variar dependendo dos substituintes e da estrutura química geral. Essa substância é empregada frequentemente como intermediário na síntese de corantes. Sua estrutura conjugada permite a absorção de luz em uma faixa específica do espectro, conferindo cor aos produtos finais (KIM; LEE; CHANG, 2015).

Não há informações disponíveis na literatura sobre o processamento e transporte dessa substância no meio ambiente, e os potenciais efeitos que podem causar em animais e seres humanos após exposição prolongada. São necessários estudos adicionais para investigar o verdadeiro impacto e ação desse composto em seres humanos e no meio ambiente em geral (SOUZA *et al.*, 2020).
3.4.3 PARA-BENZOQUINONA

A benzoquin-1,4-ona também chamada de *para*-benzoquinona ou ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona, é um composto orgânico aromático de fórmula molecular $C_6H_4O_2$, comercializado como um sólido cristalino de cor amarelada com odor pungente e irritante. Seu principal uso se dá na produção da HQN (IARC, 1999; CAN; BAYRAMOGLU 2010).

A BQN é a estrutura básica das quinonas, as quais estão presentes em organismos vivos, como artrópodes, bactérias e plantas, desempenhando um papel importante em processos biológicos essenciais, como a respiração celular e a fosforilação oxidativa. Os compostos desta classe possuem propriedades farmacológicas, tais atividades importantes como anticoagulantes, antineoplásico, antibiótico, antitumoral, antimalárico (ABRAHAM et al., 2011).

Sua principal aplicação se dá na síntese da HQN, de corantes, inseticidas e fungicidas, indústria de polímeros e farmacêutica. Também é empregado como tonalizador e intensificador na indústria fotográfica e como agente bronzeador na indústria do couro (CAN; BAYRAMOGLU 2010).

Esta substância é conhecida por ser prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, podendo causar diversos efeitos indesejáveis, como a formação de micronúcleos, alteração do DNA e nas proteínas, bem como a troca de cromátides-irmãs. A exposição prolongada pode causar irritação na pele, olhos e no trato respiratório (CAN; BAYRAMOGLU 2010, NICOMEL *et al.*, 2022). Ele é um composto de origem antropogênica sendo um subproduto da degradação oxidativa de derivados do benzeno e de outros produtos químicos industriais, e por isso é encontrado frequentemente em efluentes industriais (NICOMEL *et al.*, 2022).

Não há informações disponíveis na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, sobre a carcinogenicidade dessa substância em seres humanos (NICOMEL *et al.*, 2022).

3.4.4 HIDROQUINONA

A HQN também conhecida como benzeno-1,4-diol, 1-4 dihidroxibenzeno, hidroquinol ou quinol é um composto orgânico aromático de formula molecular $C_6H_6O_2$, que possui dois agrupamentos hidroxila ligados ao anel aromático na posição *para*. Este composto ocorre naturalmente nas folhas de várias plantas como bearberry, cranberry, cowberry, e algumas variedades de pêras e também é produzido sinteticamente para seu uso industrial (HUDNALL, 2012).

Sua principal aplicação é na indústria de cosmético utilizado como um creme clareador, mas também está presente em tintas de cabelos, fragrâncias e inibidor de polimerização, e é usado em baixas concentrações em antioxidantes. Na indústria fotográfica é empregado como agente redutor para produções fotográficas (D'ORSI METSAVAHT, 2017; DECAPRIO 1999). Seu uso como antioxidante se deve a sua capacidade de formar um radical estável, o radical semibenzoquinona (2), que é formada pela perda de um elétron da HQN (1). E com a perda de um segundo elétron forma-se a BQN (3) apresentado na Figura 5 (HUDNALL, 2012; SONG, BUETTNER, 2010).

Figura 5 – Mecanismo de obtenção da BQN partindo da HQN.



Fonte: Adaptado HUNDALL (2012), SONG; BUETTNER, (2010).

A propriedade clareadora deste composto foi notada em 1936, em torno de 1950 a substância era comercializada como protetor solar. A HQN atua na inibição da enzima tirosinase, que é responsável pela produção de melanina na pele. Na última década a falta de pesquisas e testes que estejam de acordo com as legislações dos Estados Unidos e os riscos causados pelo uso excessivo dessa substância tem sido uma grande preocupação, visto que tem se notado ocorrência de ocronose na população negra da África do Sul já nos Estados Unidos a ocorrência de ocronose é bem menos frequente. Uma explicação para esse fenômeno se dá devido ao fato de que a HQN em concentrações superiores a 8% pode ser encontrada em formulações OTC (over the counter), fora dos Estados Unidos (D'ORSI METSAVAHT, 2017).

A toxicidade da HQN foi analisada em várias espécies de animais, e os resultados apontaram que esse composto afeta os órgãos e os processos celulares. O Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos, relata que a HQN é classificada como tendo teor de carcinogenicidade, devido ao resultado de pesquisas realizadas em animais, baseado em adenomas renais em ratos machos. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classifica a HQN como grupo 3, o que significa que a sua carcinogenicidade em seres humanos não é determinada. A Conferência Americana de Higienistas Industriais de Governamentais (ACGIH) classifica o HQN como "A3", isto é, carcinogênico em estudos com animais, mas relevância não conhecida em humanos (DECAPRIO 1999).

4. METODOLOGIA

No presente capítulo são descritos com detalhes o aparato experimental, padrões e reagentes químicos utilizados nos ensaios. Na sequência são apresentadas as metodologias dos experimentos utilizadas para avaliar a cinética de degradação do poluente e a quantificação dos subprodutos da degradação, além dos métodos analíticos relativos à medição de cada espécie a ser investigada.

4.1 APARATO EXPERIMENTAL

Os experimentos de EC foram realizados em um reator cilíndrico de vidro encamisado, para controle da temperatura da solução de trabalho em 25 °C sendo acoplado para isso um banho ultratermostatizado (SL152/10, Solab, Piracicaba, SP). Para manter a solução eletrolítica homogênea, foi garantida agitação com auxílio de barra magnética revestida em PTFE e agitador magnético (XY-011, Oxylab, São Leopoldo, RS). A solução eletrolítica recebeu borbulhamento de ar atmosférico com auxílio de um compressor de ar (SC3500, Boyu, Huanggang, China), e um difusor poroso de vidro, localizado na base do reator, a uma vazão constante de 3,2 L min⁻¹, conforme apresentado na Figura 4. Para garantir a concentração constante de oxigênio requerida na solução eletrolítica por sua supersaturação, durante os ensaios foi feito borbulhamento contínuo de ar atmosférico a partir de 15 minutos antes do início dos ensaios.

Foi utilizado um par de eletrodos de ferro como cátodo e ânodo, distantes 1 cm entre si, com dimensões de 3,8 cm x 18 cm x 0,2 cm. A área submersa dos eletrodos era 9 cm de altura e 3,8 cm de largura, sendo a área total submersa 34,2 cm². Estes estavam arranjados em paralelo e modo monopolar, conectados a uma fonte de corrente contínua (MPS-3005A, 30 V, 5 A, Minipa, São Paulo, SP). Antes de cada reutilização, os eletrodos de ferro recebiam polimento na superfície com lixa d'água (3M) de gramatura 240, após ficarem imersos em solução de ácido clorídrico 10% (v/v) por 15 minutos e após enxágue com água destilada para remover impurezas e por final eram secos com papel absorvente.

Figura 6 – Aparato experimental para degradação do PNP, com fornecimento de oxigênio.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 PADRÕES E REAGENTES

Os padrões e reagentes de grau analítico foram utilizados sem purificação prévia. São eles o *para*-nitrofenol (CAS 100-02-7) (pureza \geq 98%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA), *para*-aminofenol (CAS 123-30-8) (pureza \geq 99%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA), *para*-benzoquinona (CAS 106-51-4) (pureza \geq 98%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA), hidroquinona (CAS 123-31-9) (pureza \geq 99%) Neon (Suzano, SP, Brazil) ácido fórmico (CAS 64-18-6) (pureza 85%) Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brazil), acetonitrila (CAS 75-05-8) (pureza \geq 98%) Riedel-de Haën (Muskegon, MI, USA), hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2) (pureza \geq 98%) Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brazil), cloreto de potássio (CAS 7447-40-7) (pureza \geq 99%)

Êxodo Cientifica (Sumaré, SP, Brazil), cloreto de sódio (CAS 7647-14-5) (pureza ≥ 99%) Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brazil), biftalato de potássio (CAS 877-24-7) (pureza ≥ 99%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA) carbonato de sódio (CAS 497-19-8) (pureza ≥ 99%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA) bicarbonato de sódio (CAS 144-55-8) (pureza ≥ 99%) Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA), além de água destilada e água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), para preparo de soluções.

4.3 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Para os ensaios de EC eram preparados volumes de 250 mL de efluente sintético, com concentrações iniciais de 15 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ ou 5 mg L⁻¹ de PNP em água destilada. Antes de iniciar o experimento foi adicionado 1 g L⁻¹ de cloreto de sódio como eletrólito. O pH foi sempre ajustado para 5 antes de iniciar cada experimento, com auxílio das soluções de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Os ensaios foram conduzidos em reator aberto e à pressão atmosférica.

Antes do início dos experimentos o efluente sintético contendo o PNP e o cloreto de sódio permaneciam em dissolução por 1 hora com auxílio de agitação magnética a 1300 rpm. Após esta hora o pH era ajustado para 5,0. Este sistema era constantemente mantido a 25 °C e perfeitamente homogeneizado pela agitação magnética. Na seqüência era fornecido o oxigênio na solução eletrolítica por 15 minutos, com a bomba de ar atmosférico para supersaturação do meio. Depois de transcorrido o tempo de 15 minutos, os eletrodos eram imersos no efluente sintético e somente neste momento era fornecida corrente elétrica, mantendo a mesma contínua e constante durante todo o ensaio em 0,1 ou 0,2 A. O tempo total de eletrólise era de 180 minutos.

Alguns dos parâmetros iniciais utilizados no trabalho como o pH inicial da reação, concentração inicial do poluente, tempo total de eletrólise e concentração de eletrólito (NaCl) adicionado ao sistema eletrolítico foram seguidos conforme descrito por Pereira *et al.* (2021), em uma pesquisa anterior a esta para degradação de PNP.

4.4 DETERMINAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO

A determinação do pH da solução aquosa durante o ensaio de EC foi realizada por leitura direta, em duplicata, com pHmetro comercial (PH-221, Lutron, Taipei, Taiwan). Para esta tomada de leitura, em tempos prédeterminados a corrente era interrompida pontualmente e o eletrodo do pHmetro era inserido na solução eletrolítica.

4.4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A concentração de oxigênio dissolvido da solução eletrolítica foi determinada com auxílio do medidor de oxigênio dissolvido (AZ-8403, AZ Instrument Corp, Taichung, Taiwan), com leituras feitas em duplicata nos tempos pré-determinados. Durante a leitura, o sistema continuou recebendo O₂ e a agitação foi mantida constante, a corrente então foi interrompida e os eletrodos foram retirados do reator para que o medidor de oxigênio dissolvido pudesse ser inserido na solução de trabalho. Imediatamente após a tomada de leitura do O₂, os eletrodos eram imersos novamente na solução eletrolítica e a corrente era novamente fornecida para a continuação do ensaio.

4.4.2 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO PNP E SUBPRODUTOS

É importante esclarecer que o PNP e os subprodutos HQN e BQN foram as únicas espécies detectadas por cromatografia líquida. Porém, considerando que apenas aproximadamente 10% do poluente foi convertido nos subprodutos reportados acima e assumindo desprezível a remoção de carbono orgânico total (COT) (uma hipótese que será demonstrada consistente a partir dos resultados de COT reportados no próximo capítulo), subprodutos adicionais deveriam estar presentes para manter constante o número de moles de carbono com o avanço da reação.

Com base em evidências da literatura (ver seção 3.4), o PAP e a QNI seriam os prováveis subprodutos orgânicos não detectados. Estas espécies,

em particular, foram quantificadas por espectrofotometria como demonstrado na seção "4.4.2.3 Análise espectrofotométrica".

4.4.2.1 PREPARO DA AMOSTRA

Durante os experimentos cinéticos de EC, volumes de 2 mL de amostras eram coletadas com auxílio de uma seringa em tempos pré-determinados (0, 1, 3, 5, 7, 10, 12, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos), sendo imediatamente filtradas com membrana de acetato de celulose (0,45 µm, Millipore, Carrigtwohill, CK, Irlanda). Estas alíquotas filtradas eram na sequência usadas nas análises cromatográficas ou espectrofotométricas para acompanhamento da evolução da degradação do PNP e a formação dos seus subprodutos.

4.4.2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA HPLC DAD

As análises por cromatografia líquida foram realizadas no Laboratório de Análise de Resíduos e Contaminantes (LARCO), situado na FURG, campus Santo Antônio da Patrulha. O método com as condições cromatográficas foi desenvolvido e adaptado a partir da metodologia proposta por Jiang *et al.* (2010).

Análises foram realizadas em duplicata em um cromatógrafo comercial com arranjos de diodos (HPLC-DAD Series 200, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Uma coluna cromatográfica C8 foi empregada para separação das espécies (Supelco Sigma-Aldrich, LC-8-DB, 250 x 4,6 mm, 5 µm).

A fase móvel consistiu em acetronitrila (eluente A) e uma solução aquosa de ácido fórmico 0,1% (eluente B), ambos de grau HPLC, na proporção de 30:70. A eluição foi realizada em modo isocrático a um fluxo de 0,6 mL min⁻ ¹. O volume da amostra injetada no cromatógrafo líquido foi de 20 µL, enquanto que o tempo total de eluição foi de 30 minutos. Os picos cromatográficos nos tempos de retenção de 12,7 min, 7,3 min e 5,9 min foram associados a presença de PNP, BQN e HQN, respectivamente.

As áreas geradas em função da absorbância destas espécies em seus respectivos comprimentos de onda de máxima absorbância no pH da fase móvel (PNP: 317 nm; BQN: 245 nm; HQN: 220 nm) foram determinadas para o cálculo das concentrações destes compostos. O procedimento de cálculo em questão demandou a preparação de curvas de calibração (área do pico versus concentração) nas faixas de concentração de 0,1 a 40 mg L⁻¹ para o PNP e HQN, e 0,1 a 2,5 mg L⁻¹ para a BQN.

O limite de quantificação (LOQ) é estabelecido como a concentração mínima em que o analito pode ser quantificado com a precisão e exatidão aceitáveis, conforme estabelecidos pelo INMETRO (INMETRO, 2020). Esse valor foi definido a partir da curva analítica, onde os níveis de recuperação e desvio padrão relativo dos compostos em análise atendem os critérios aceitáveis de precisão e exatidão.

O limite de detecção (LOD) é definido como a mais baixa concentração de um analito que pode ser detectada, mesmo que não seja possível quantificá-la com precisão. É o ponto em que o sinal analítico se difere do ruido de fundo, podendo ser identificado como um sinal real, embora não seja possível determinar com precisão sua quantidade (INMETRO, 2020). O valor do limite de detecção do método foi definido a partir do valor do LOQ dividido por 3,33.

4.4.2.3 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA

Como anteriormente mencionado, medidas espectrofotométricas foram feitas com o propósito de quantificar as concentrações de PAP e QNI na mistura reacional. De modo a validar os resultados obtidos por esta metodologia, as concentrações de PNP também foram determinadas espectrofotometricamente e comparadas com os resultados análogos resultantes das análises cromatográficas. A amostragem foi feita como especificado na seção "Preparo da Amostra", mas com algumas particularidades. Em especial, ressalta-se que a aeração foi desligada por 10 s antes de serem coletadas as alíquotas removidas nos diferentes tempos de reação, de modo a garantir que estivessem sujeitas as mesmas concentrações de oxigênio dissolvido. É também conveniente mencionar que as amostras previamente filtradas foram diluídas na proporção de 2:8 com solução tampão com pH 12,3. A solução tampão consistiu de 50 mL de solução de KCI 0,2 M e 25,6 mL de solução de NaOH 0,2 M, segundo metodologia de DE LLOYD (2000).

As leituras de absorbância envolvidas nas estimativas de concentrações de PNP, PAP e QNI foram realizadas em duplicata em espectrofotômetro comercial de varredura (UV-1800PC, Pró-Análise, Porto Alegre). Os espectros foram obtidos entre os comprimentos de onda de 190 e 600 nm, sendo utilizado cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os espectros de varredura UV-Vis para cada amostra são apresentados no Apêndice A.

Os espectros evidenciaram a formação de um produto com banda em 254 nm e bandas típicas de uma espécie intermediária em 310 nm. O primeiro produto foi associado a presença de QNI por razões que serão detalhadas no capítulo de "Resultados e Discussões", enquanto que o segundo estava presente no comprimento de onda de máxima absorbância do PAP no pH da alíquota (12,3) e por esta razão assumiu-se ser característico da presença de PAP.

Neste contexto, aplicou-se a lei de Beer-Lambert multicomponente para determinação das concentrações de QNI, PAP e PNP a partir de leituras de absorbância nos comprimentos de onda de 254 nm (associado a presença de QNI), de 310 nm (de máxima absorbância de PAP) e de 400 nm (de máxima absorbância de PNP):

$$A_{254}/\ell = \varepsilon_{PNP,254}[PNP] + \varepsilon_{HQN,254}[HQN] + \varepsilon_{BQN,254}[BQN] + \varepsilon_{PAP,254}[PAP] + \varepsilon_{ONI,254}[QNI]$$
(4.1)

$$A_{310}/\ell = \varepsilon_{PNP,310} [PNP] + \varepsilon_{HQN,310} [HQN] + \varepsilon_{BQN,310} [BQN] + \varepsilon_{PAP,310} [PAP] + \varepsilon_{QNI,310} [QNI]$$

$$(4.2)$$

$$A_{400}/\ell = \varepsilon_{PNP,400} [PNP] + \varepsilon_{HQN,400} [HQN] + \varepsilon_{BQN,400} [BQN] + \varepsilon_{PAP,400} [PAP] + \varepsilon_{QNI,400} [QNI]$$
(4.3)

No sistema linear acima, $\varepsilon_{i,\lambda}$ é a absortividade molar da *i*-ésima espécie (PNP, HQN, BQN, PAP e QNI) no comprimento de onda λ (254, 310 e 400 nm), A_{λ} é a absorbância da amostra em λ , ℓ é o caminho ótico na cubeta (cm) e os termos entre colchetes representam as concentrações dos compostos orgânicos presentes no meio reacional.

O sistema dado pelas Equações (4.1) a (4.3) foi resolvido pelo método de Gauss, envolvendo concentrações conhecidas de HQN e BQN determinadas por cromatografia. Com exceção das absortividades molares de QNI, as demais absortividades molares requeridas para a solução do sistema foram estimadas a partir de curvas de concentração de soluções padrão em pH 12,3 em função da absorbância nos referidos comprimentos de onda. As curvas de calibração foram feitas em duplicata.

No caso particular das absortividades molares da QNI em 254 e 310 nm, estas foram ajustadas de modo que as somas das concentrações de QNI e PAP obtidas por solução das Equações (4.1) e (4.2) reproduzissem as somas calculadas das concentrações destas espécies dados por um balanço material de átomos de carbono no volume reacional (Equação 4.4). O balanço em questão postula que o número de moles de carbono alimentados e o número de moles de carbono em diferentes tempos de reação são iguais.

$$[PAP] + [QNI] = [PNP]_0 - \{[PNP] + [HQN] + [BQN]\}$$

$$(4.4)$$

No ajuste das absortividades molares de QNI foram utilizados resultados de absorbância das alíquotas nos comprimentos de onda especificados e de concentração de PNP, HQN e BQN medidos por cromatografia em dois independentes ensaios eletroquímicos conduzidos a 0,1 A em uma concentração inicial de PNP de 15 mg L⁻¹. O método Simplex de otimização foi empregado de modo a minimizar a soma das diferenças ao quadrado entre os resultados experimentais (Equações 4.1 e 4.2) e calculados (Equação 4.4) de soma de concentrações de PAP e QNI. A absortividade molar da QNI em 400 nm foi posteriormente determinada a partir da Equação (4.3).

4.4.2.4 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM SÉRIE

As análises por espectrometria de massas foram realizadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), situado na FURG, campus Rio Grande.

Amostras foram analisadas no Espectrômetro de Massas Micromass® Quattro Micro[™] API (Waters, Wimslow, Cheshire, Inglaterra), com ionização por Eletrospray; sistema de aquisição de dados através do software MassLynx 4.0 (Waters, Wimslow, Cheshire, Inglaterra), a fim de confirmar os subprodutos da degradação do PNP, em particular o PAP e a quinonaimina, seguindo a metodologia de De Souza *et al.* (2020).

As amostras foram monitoradas no modo MS-MS, com ionização no modo positivo ([M+H]⁺). As análises foram realizadas por infusão direta no espectrômetro de massas usando uma seringa com a vazão de 10 μ L min⁻¹. Os parâmetros de ionização foram: capilar 4,5 kV, temperatura da fonte 100 °C, temperatura de dessolvatação 450 °C, voltagem do cone 30 V e energia de colisão 13 eV. Foi realizada análise no modo *full scan* na faixa entre 100 e 450 *m*/*z* e os fragmentos característicos dos íons 108 e 110 *m*/*z* foram monitorados no modo daughter scan de 50 a 120 *m*/*z*.

4.4.2.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A determinação de carbono orgânico total foi realizada em um analisador de COT comercial (TOC-L CPN, Shimadzu, Duisburg, NW, Alemanha). As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, seguindo-se a metodologia padrão ISO 8245 (1999). O limite de detecção do analisador utilizado é de 4 μ g L⁻¹ para carbono inorgânico e 50 μ g L⁻¹ para carbono total.

A análise empregada revela a concentração de Carbono Total (CT) e de Carbono Inorgânico Total (CIT). A concentração de COT é a diferença entre as concentrações de CT e CIT das amostras. Esta determinação indica o grau de mineralização dos compostos presentes em uma solução. A técnica fundamenta-se na oxidação catalítica de compostos orgânicos a elevadas temperaturas (em tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e na determinação de CO₂ por espectroscopia na região do infravermelho.

A concentração de carbono orgânico demandou uma curva de calibração construída com soluções padrão de biftalato de potássio no intervalo de 1 a 50 mg L⁻¹. O mesmo procedimento foi necessário para cálculo das concentrações de carbono inorgânico, mas envolvendo soluções padrão de Na₂CO₃ e NaHCO₃ entre 1 e 50 mg L⁻¹.

No presente capítulo, as diferentes respostas experimentais presentemente obtidas de forma a caracterizar o sistema reacional examinado serão apresentadas e discutidas na mesma següência em que foram reportadas as metodologias de medidas destas variáveis no capítulo anterior. Em particular, inicialmente é apresentado e discutido o comportamento cinético da solução eletrolítica em termos de pH e oxigênio dissolvido. Posteriormente, o capítulo trata da cinética de consumo/produção de reagentes e produtos, espécie por espécie na seqüência PNP, HQN, BQN, PAP e QNI, nas diferentes condições experimentais investigadas (i.e., [PNP]₀=15 mg L⁻¹ em *l*=0,1 A; [PNP]₀=15 mg L⁻¹ em /=0,2 A; [PNP]₀=10 mg L⁻¹ em /=0,1 A; [PNP]₀=5 mg L⁻¹ em I=0,1 A). As últimas duas seções do capítulo versam sobre os resultados de espectrometria de massa e concentração de carbono orgânico total, respectivamente.

5.1 VARIAÇÃO DO pH EM FUNÇÃO DO TEMPO

Na Figura 7 são apresentadas as variações de pH da solução eletrolítica em função do tempo. Os resultados de ensaios independentes demonstram um aumento do pH de 5 para 6.67±0.08 no final dos experimentos. Este incremento do pH com o avanço das reações (de superfície, bulk e de precipitação de oxihidróxidos metálicos) em sistemas não tamponados é característico de sistemas eletroquímicos (CAN; BAYRAMOGLU, 2010). As principais reações envolvidas na geração de íons hidroxila e/ou consumo de íons hidrônio, invariavelmente responsáveis por este incremento do pH (KOBYA *et al.,* 2006; SUGAI *et al.,* 2023), são as de eletrólise da água no ânodo (reação R3 da Tabela 2) e no cátodo (reação R5), e de eletroredução do oxigênio no cátodo (R7).

Figura 7 – Variação do pH da solução eletrolítica em função do tempo a 0,1A, concentração inicial de PNP de 1,08x10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5 e concentração de NaCl de 1 g L⁻¹. Triângulos vazados e triângulos em cinza representam valores medidas em ensaios independentes.



O monitoramento do pH em estudos de sistemas eletroquímicos de tratamento de efluentes não é apenas importante devido a necessidade de que o efluente tratado apresente pH próximo ao neutro, mas principalmente devido ao efeito que causa na degradação das espécies poluentes a serem removidas. Por exemplo, em um trabalho realizado para remoção de benzoquinona por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, as soluções a serem tratadas foram tamponadas em diferentes pHs a fim de avaliar a que apresentaria eficiência ótima de remoção (CAN; BAYRAMOGLU 2010). Neste caso em especial, observou-se que soluções em pH próximo ao neutro (5,5; 6,5 e 7,5) foram aquelas em que o poluente foi mais eficientemente consumido (CAN; BAYRAMOGLU 2010).

Uma preocupação adicional relacionada ao monitoramento e controle de pH em EC é o impacto que causa na geração de lama. Tipicamente, deseja-se que o pH do sistema se mantenha neutro ou ácido a fim de evitar a formação de oxihidróxidos de ferro responsáveis pelo lodo, mas que também contribui para passivação e consumo dos eletrodos (HAKIZIMANA *et al.,* 2017). Este

aspecto da EC é estreitamente relacionado à maior solubilidade dos hidróxido ferroso e hidróxido férrico em pH ácido.

5.2 DETERMINAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO

A Figura 8 apresenta a concentração de oxigênio dissolvido ([OD]) na solução eletrolítica nos diferentes tempos reacionais. Os resultados evidenciam uma concentração aproximadamente constante de 7,58–8,01 mg L⁻¹, o que indica rápida saturação do meio com O₂ devido ao borbulhamento com ar atmosférico. Os resultados reportados acima são coerentes com dados da literatura (8,6 mg L⁻¹) (FIORUCCI; BENEDETTI, 2005) e com valores estimados pela lei de Henry de solubilidade de O₂ em água na temperatura (*T*=25+273,15 K) e pressão do ensaio (*P*~1 atm) (8,064 mg L⁻¹) (Equação 5.1) (NIST, 2023).

$$[OD] = 0.21P \left\{ 38.4 \exp\left[1500 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \right\}$$
(5.1)

Figura 8 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 1,08x10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos vazados e losangos em cinza, dados experimentais medidos.



É importante recordar que esta suplementação de oxigênio no sistema foi feita por borbulhamento constante da solução com ar atmosférico alimentado em um difusor localizado abaixo do cátodo. Este procedimento foi adotado na expectativa de se reduzir as resistências ao transporte de massa entre as fases de modo a incrementar as eventuais taxas de formação de peróxido de hidrogênio *in situ* por eletroredução do oxigênio. No caso desta reação ocorrer, dada a disponibilidade de íons ferrosos devido a oxidação de ferro metálico no ânodo, haveria a formação de radicais hidroxila via reações Fenton (Reações R7, R8 e R9 da Tabela 2) (NIDHEESH *et al.*, 2020). Estes radicais, por conseqüência, contribuiriam para que o poluente e os subprodutos orgânicos pudessem ser mineralizados.

Esta expectativa quanto a formação de radicais hidroxila no sistema reacional sob investigação foi gerada em função de evidências experimentais reportadas na literatura em sistemas eletroquímicos operando com diferentes tipos de eletrodos. Por exemplo, Kumar et al (2015), investigaram o mecanismo de degradação do PNP por EC com eletrodo Ti/RuO₂ em atmosfera oxidativa. Estudando o efeito de várias condições operacionais, como concentração de PNP, densidade de corrente aplicada e pH inicial, os pesquisadores observaram remoções de DQO de 98,87% e de COT de 81,92% na melhor condição de operação ($i=168,9 \text{ A m}^{-2}$, pH₀=5,5, [eletrólito]=300 mg L⁻¹). De qualquer forma, cabe destacar que a seletividade das reações de eletroredução de O₂ para peróxido de hidrogênio e para água são fortemente dependentes do cátodo empregado.

5.3 DEGRADAÇÃO DO PNP E QUANTIFICAÇÃO DOS SUBPRODUTOS

Na Figura 9 são apresentados os cromatogramas de uma amostra da mistura reacional antes e após o término da reação em uma das condições investigadas. Em tempos de residência de 12,7-14 min observa-se que a intensidade do pico associado ao PNP no tempo zero de reação é bem maior do que no tempo final, evidenciando a degradação do PNP. O limite de

quantificação das análises cromatográficas foi estabelecido como 0,1 mg/L e o limite de detecção como 0,03 mg/L.

Figura 9 – Cromatogramas do PNP (a) no tempo inicial (b) e final da eletrólise de 10800 s. Condição de operação: corrente de 0,1 A, concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5 e NaCl 1 g L⁻¹.



As Figuras 5.4 e 5.5 confirmam o abatimento do poluente investigado em ambas as correntes elétricas de 0,1 e 0,2 A. Nos dois casos, a remoção de PNP do meio reacional ocorreu em velocidades similares, irreversivelmente e quase que completa em tempos de aproximadamente 4800 s.

Figura 10 – Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos).



Figura 11 – Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos).



Entretanto, convém destacar que uma análise comparativa mais detalhada das concentração reportadas nestas figuras nas diferentes correntes, em particular entre os tempos de reação de aproximadamente 2400 e 3600 s, revela um ligeiro incremento da cinética de desaparecimento de PNP quando a corrente é aumentada de 0,1 para 0,2 A. Este comportamento evidencia que dentre os possíveis caminhos de reação indicados na Figura 4, pelo menos um deles envolve a reação na superfície como etapa lenta, pois somente as reações de transferência de elétrons no eletrodo são dependentes da corrente elétrica.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam o consumo do poluente quando a concentração inicial do PNP foi variada, mantendo-se constante a corrente elétrica de 0,1 A.

Figura 12 – Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos).



Neste caso, pode-se verificar que o comportamento de consumo do poluente se repete, visto que a quantidade de elétrons disponíveis no sistema é a mesma. Como na presente análise desconsidera-se a possibilidade de que o número de sítios ativos do eletrodo possa ser afetado pela concentração do poluente, uma comparação entre as curvas cinéticas nas diferentes concentrações iniciais de PNP de 15 mg L⁻¹ (Figura 5.4), 10 mg L⁻¹ (Figura 12) e 5 mg L⁻¹ (Figura 13) apenas evidencia que quanto menor a concentração inicial de PNP, menor o tempo de reação para completa remoção do poluente do meio reacional. Por exemplo, uma comparação entre as Figuras (12) e (13) indica que no caso da primeira o tempo para total remoção foi de aproximadamente 4800 s, enquanto na segunda este tempo foi reduzido para valores inferiores a 3600 s.

Figura 13 – Consumo de PNP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $3,6\times10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Resultados cinéticos obtidos em duplicata de experimento medidos por cromatografia (triângulos) e espectrofotometria (losangos).



Os dados apresentados na seqüência a fim demonstrar a cinética de formação de HQN como subproduto da reação de eletroredução do PNP seguem a mesma lógica de apresentação das figuras anteriores relativas ao consumo de PNP. A Figura 14 apresenta os cromatogramas das amostras coletadas nos tempos de 720 s e 10800 s em uma das condições investigadas. As demais reportam dados dos experimentos mantendo a corrente em 0,1 A (Figuras 5.9) e 0,2 A (Figura 16) na concentração inicial de 15 mg L⁻¹, e posteriormente aqueles nas diferentes concentrações iniciais de PNP de 10 (Figura 17) e 5 mg L⁻¹ (Figura 18) em correntes idênticas de 0,1 A.

Nos cromatogramas da Figura 14 é possível identificar o pico correspondente à HQN que surge aproximadamente no tempo de 5,9 min. A Figura 14a apresenta o cromatograma da amostra coletada no tempo 720 s e a Figura 14b apresenta o cromatograma da amostra coletada no tempo de 10800 s. Ao comparar os cromatogramas podemos observar que na Figura 14a o pico da HQN é quase imperceptível, enquanto na Figura 14b ele se torna notavelmente visível.

Em acordo com o mecanismo de reação proposto por Jiang *et al.* (2010), os resultados indicam a ocorrência de reações redox, de superfície ou não, que resultam na produção de HQN a partir do PNP. Um aspecto interessante a ser notado é que a cinética de formação de HQN é influenciada pela mudança de corrente elétrica.

Figura 14 – Cromatogramas da HQN (a) no tempo de 720 s (b) e no tempo final da eletrolise de 10800 s, corrente de 0,1 A, concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5 e concentração de NaCl de 1 g L⁻¹.



Figura 15 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 16 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 17 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 18 – Cinética de formação de HQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $3,6\times10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Ainda no que se refere ao efeito da corrente na velocidade de produção de HQN, observa-se que o aumento da corrente fornecida ao sistema gera mais elétrons disponíveis no cátodo e favorece a taxa de formação de HQN. Este notável efeito da corrente, embora não seja inesperado, indica que o caminho de reação que consome PNP para formar HQN é aquele que envolve a eletroredução de PNP na superfície como etapa lenta.

Pelas razões já discutidas, quando foi mantida a mesma corrente elétrica e apenas alterada a concentração inicial de PNP, não observou-se diferença perceptível nas taxas de produção de HQN ou na concentração de HQN no equilíbrio (comparar inclinações e platôs nas curvas reportadas nas Figuras 5.9, 5.11 e 5.12).

Na Figura 19 são apresentados os cromatogramas referentes à BQN das amostras coletadas nos tempos de 60 s (Figura 19a) e 10800 s (Figura 19b. Ao analisar os cromatogramas, podemos concluir que ao longo da eletrólise a concentração da BQN aumentou à medida que o PNP foi degradado. O pico referente a BQN pode ser observado no tempo de aproximadamente 7,3 min.

Figura 19 – Cromatogramas da BQN (a) no tempo de 60 s (b) e no tempo final da eletrolise de 10800 s, corrente de 0,1 A, concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH₀ 5, e concentração de NaCl de 1 g L⁻¹.



As Figuras 5.14 e 5.15 reportam a cinética da formação do subproduto BQN nos experimentos com concentração inicial de 15 mg L⁻¹ e correntes de 0,1 A e 0,2 A, respectivamente. As Figuras 5.14, 5.16 e 5.17 demonstram a cinética da formação do subproduto quando a concentração inicial de PNP foi alterada como já indicado mantendo-se a corrente em 0,1 A.

Novamente, é possível notar que a formação de BQN é sensivelmente influenciada por mudanças na corrente elétrica. Visto que é notório que o BQN é resultante da oxidação de HQN (ver Figura 5) (HUDNALL, 2012; JIANG *et al.,* 2010; SONG, BUETTNER, 2010), as razões para este comportamento são idênticas as reportadas para explicar o efeito da corrente sobre a produção de HQN.

Em comparação com as concentrações de HQN nos mesmos tempos e condições de operação, as concentrações de BQN são maiores, independente da corrente aplicada e da concentração inicial de PNP. Este fato indica que a reação reversível de oxidação de HQN para BQN está deslocada no sentido de formar produtos. Esta oxidação pode ser atribuída ao ganho de elétrons do oxigênio para formar o ânion óxido O²⁻, ou ao ganho de elétrons do peróxido de hidrogênio eventualmente formado por eletroredução do oxigênio no cátodo, ou a presença de radicais oxidantes produzidos por reações Fenton.

Uma análise dos resultados cinéticos de formação de BQN em diferentes concentrações iniciais de PNP leva as mesmas conclusões apresentadas em análise análoga envolvendo HQN. Em suma, não há evidência concreta de alteração da cinética de formação de BQN em função da redução ou aumento deste fator.

Figura 20 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 21 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 22 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Figura 23 – Cinética de formação de BQN em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de 3.6×10^{-5} (5 mg L⁻¹), pH₀ 5, NaCl 1 g L⁻¹. Triângulos: resultados experimentais medidos por cromatografia líquida, em duplicata de experimento.



Os dados cinéticos de formação de PAP e de QNI são apresentados na seqüência. É relevante recordar que estas espécies não foram identificadas por cromatografia, mas foram sim identificadas e quantificadas por

espectrofotometria aplicando a Lei de Beer-Lambert multicomponente envolvendo os valores de absortividade molar de PNP, HQN, BQN, PAP e QNI reportados na Tabela 4.

Espécie	Absortividade molar ($\epsilon_{i,\lambda}$) (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
	em λ =254 nm	em λ =310 nm	em λ =400 nm
pNP	3299	1109	18911
pHQN	5902	5169	1401
pBQN	4799	3583	1142
рАР	5119	3651	987
pQNI	21550±1969*	670±336*	0

Tabela 4. Absortividade molar de reagentes e produtos orgânicos envolvidos no presente sistema reacional.

*incerteza da absortividade molar para α =0.05 e v=25.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam a cinética da formação do subproduto PAP quando parte-se da concentração inicial de 15 mg L⁻¹ e consideram-se as corrente de 0,1 A e 0,2 A, respectivamente. As Figuras 5.18, 5.20 e 5.21 exibem os dados cinéticos referentes ao mesmo subproduto nas concentrações iniciais de PNP iguais a 15 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹ em corrente constante de 0,1 A. Em todos estes casos é possível notar a rápida formação de PAP, seguido de um declínio gradual de concentração desta espécie, o que é um comportamento típico de uma espécie intermediária. Nesta situação, em concordância com a literatura (JIANG *et al.,* 2010; PEREIRA *et al.,* 2021), assume-se que PAP é formado a partir do PNP por eletroredução, e em seguida é convertido em QNI devido ao meio oxidativo gerado em função da presença de oxigênio, H₂O₂ e/ou radicais oxidantes.

De fato, a rápida oxidação do PAP para QNI é uma explicação plausível para sua ausência nos cromatogramas, visto a presença de oxigênio residual entre o tempo de remoção das alíquotas e o de injeção da amostra no HPLC. Este fator deve ser pontuado pois a análise cromatográfica de cada amostra demorava em torno de 20 minutos. **Figura 24** – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 25 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 26 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 27 – Cinética de formação de PAP em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $3,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



No que se refere ao efeito da corrente sobre a cinética de formação e produção de PAP, considerando as incertezas dos dados e as pequenas diferenças observadas nos perfis nas correntes examinadas de 0.1 e 0,2 A, não é possível afirmar que há um efeito deste fator. Em caso de ulterior confirmação desta premissa, poder-se-ia confirmar que o caminho de eletroredução do PNP que conduz a formação de PAP é independente da reação de ganho de elétrons por parte do PNP na superfície do cátodo. Em relação aos perfis nas diferentes concentrações iniciais de PNP (Figuras 5.18, 5.20 e 5.21), estes parecem indicar uma redução do pico de formação de PAP com o decréscimo da quantidade de PNP inicialmente alimentada no reator.

As Figuras 5.22 e 5.23 ilustram a cinética da formação do subproduto QNI com uma concentração inicial de PNP de 15 mg L⁻¹ em corrente de 0,1 A e 0,2 A. Nas Figuras 5.22, 5.24 e 5.25, por sua vez, observam-se os dados cinéticos de QNI em diferentes concentrações iniciais de PNP, mantendo-se a corrente em 0,1 A.

Figura 28 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 29 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,2 A e concentração inicial de PNP de 1,08×10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 30 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



Figura 31 – Cinética de formação de QNI em função do tempo na corrente de 0,1 A e concentração inicial de PNP de $3,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹. Losangos: resultados experimentais determinados por espectrofotometria envolvendo a lei de Beer-Lambert multicomponente; barras de erro: incerteza das concentrações estimadas a partir da incerteza da absortividade molar da QNI com 95% de probabilidade.



No que se refere ao conjunto de dados relativos à QNI é digno de nota a redução da inclinação da curva cinética à medida que o PAP é consumido, o que resulta em um perfil aproximadamente plano de concentração em tempos longos. Outro aspecto interessante nestes perfis reportados nas Figuras 5.22 a 5.25 é a ligeira redução das concentrações de QNI, indicando que uma pequena fração desta espécie pode estar sendo convertida por hidrólise em BQN, como indicado em diferentes fontes bibliográficas (ex., JIANG *et al.,* 2010).

Em geral, os resultados cinéticos apresentados nesta seção validam o mecanismo de remoção de PNP sugerido na literatura (JIANG *et al.,* 2010), e indicam que a rota preferencial de consumo de PNP é aquela que gera PAP, visto que apenas aproximadamente 10% do PNP foi convertido nos subprodutos BQN e HQN, enquanto os 90% restantes geraram PAP e QNI.

5.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA

Para confirmar a formação dos subprodutos PAP e QNI, uma amostra obtida no tempo de 1200 s de reação (pico de formação de PAP) na concentração inicial de PNP de 15 mg L⁻¹ e corrente igual a 0,1 foi analisada por espectrometria de massa utilizando o modo de varredura completa ("full scan"), abrangendo a faixa entre 100 e 450 *m/z*. O espectro resultante pode ser observado na Figura 32, onde é possível identificar a presença de fragmentos com *m/z* igual a 108 e 110 associados aos subprodutos QNI e PAP, respectivamente.





A Figura 33 apresenta o espectro MS/MS do íon de *m/z* 108, e revela a presença dos íons de *m/z* 80,1 que se propõe ser relativo à perda de CO, *m/z* 54,1 correlacionado à perda C_3H_2O e *m/z* 53 que corresponde a perda de C_3H_5N .



Figura 33 – Espectro MS/MS do íon 108.

A Figura 34, a qual reporta o espectro MS/MS do íon de m/z 110, indica a presença dos íons de m/z 92,9 referente a perda de água, m/z 93,1 correlacionado à perda de NH₂ e m/z 82,1 corresponde a perda de C₁H₂O.

Assim como neste estudo (envolvendo diferentes fases móveis, colunas e condições cromatográficas distintas), existem exemplos na literatura que revelam a dificuldade de identificação do PAP por cromatografia líquida, o que acredita-se que possa ser explicado pelos resultados obtidos demonstrando a rápida oxidação desta espécie. Por exemplo, Yuan et al. (2006) conduziram uma investigação sobre a degradação do PNP através do método de eletro-Fenton, empregando um cátodo de grafite e um ânodo de platina. Durante a pesquisa os intermediários HQN e o BQN foram identificação do subproduto PAP não foi viável devido à sua baixa solubilidade na fase móvel adotada que consistia de CH₂Cl₂.



Figura 34 – Espectro MS/MS do íon 110.

5.5 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A capacidade de mineralização do poluente pelo processo de EC foi investigada pela determinação de carbono orgânico total (COT), e os resultados são apresentados na Figura 35.

As medições foram feitas em alíquotas de uma solução eletrolítica contendo 15 mg L⁻¹ de PNP, em pH₀ 5 e com 1 g L⁻¹ de NaCl, no tempo inicial e após 180 minutos de ensaio de eletrocoagulação em 0,1 A, sendo ambas previamente filtradas.

Os resultados de COT indicados na Figura 35 confirmam a usual baixa remoção de COT na degradação de PNP por EC com eletrodos de ferro, e validam a hipótese inicialmente adotada neste trabalho para quantificar corretamente as concentrações de PAP e QNI por espectrofotometria, isto é, de que o número de moles de carbono orgânico total foi mantido constante com o avanço da reação.
Figura 35 – Dados do carbono orgânico total (COT) antes (barra clara com incerteza dada pela barra de erro para ν =1 e α =0.028) e após a EC (barra escura com incerteza dada pela barra de erro para ν =5 e α =0.028) aplicando 0,1 A e concentração inicial de PNP de 1,08×10⁻⁴ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, e 1 g L⁻¹ de NaCl.



6. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados no presente trabalho validaram o potencial de aplicação de processos de EC com eletrodos de ferro para a remoção de PNP de solução aquosa. Os experimentos em diferentes correntes e concentrações iniciais de PNP não revelaram efeito importante destes fatores sobre a cinética de consumo de PNP.

Foi possível identificar e quantificar os subprodutos da degradação do PNP, BQN e HQN através de cromatografia líquida. Os subprodutos PAP e QNI foram identificados por espectrofotometria e quantificados empregando a Beer-Lambert multicomponente. Cerca de 10% do PNP foi transformado em BQN e HQN e os 90% restantes convertidos em PAP e QNI.

Espectros de massa confirmaram a presença PAP e QNI no meio reacional. A análise de carbono orgânico total revelou mineralização desprezível do poluente original e seus subprodutos gerados por eletroredução no cátodo e reações de oxidação promovidas pelo borbulhamento constante do meio reacional com ar atmosférico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, I.; JOSHI, R.; PARDASANI, P.; PARDASANI, R.T. Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, n.3, p.385-421, 2011. https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000300002

ARORA, P. K.; SRIVASTAVA, A.; SINGH, V. P. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. **Journal of Hazardous Materials**, v.266, n.9, p.42-59, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.011

ATSDR. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) 2023. Toxicological Profile for Nitrophenols. Atlanta. GA: US Department of Health and Human Services.

BARRERA-DÍAZ, C. E.; CAÑIZARES, P.; MORALES, F. J. F.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v.58, n.3, p.256-275, 2014. Doi: https://doi.org/10.29356/jmcs.v58i3.133

BHATTI, Z. I.; TODA, H.; FURUKAWA, K. P-nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens. **Water Reserch**, v.36, n.5, p.1135-1142, 2002. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00292-5

BLOOMFIELD, M. S. A sensitive and rapid assay for 4-aminophenol in paracetamol drug and tablet formulation, by flow injection analysis with spectrophotometric detection. **Talanta**, v.580, p.1301-1310, 2002. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00421-6

BOEHNCKE, A.; KOENNECKER, G.; MANGELSDORF, I.; WIBBERTMANN, A. Concise international chemical assessment, document 20 Mononitrophenols. World Health Organization, Geneva, 2000.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **American Chemical Society**, v.109, p.6570-6631, 2009. https://doi.org/10.1021/cr900136g

CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.173, p.731–736, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.146

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation** and **Purification Technology**, v.38, n.1, p.11-41, 2004. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006

CHENG, W.; JIANG, L.; QUAN, X.; CHENG, C.; HUANG, X.; CHENG, Z.; YANG, L. Ozonation process intensification of p-nitrophenol by in-situ separation of hydroxyl radical scavengers and microbubbles. **Water Science and Technology**, v.80, p.25–36, 2019. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2019.227

CLISSOLD, S. P. Paracetamol and Phenacetin. **ADIS Drug Information Services**, v.32, p.46-59, 1986. https://doi.org/10.2165/00003495-198600324-00005

DARBAN, A. K.; SHAHEDI, A.; TAGHIPOUR, F.; JAMSHIDI-ZANJANI, A. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v.22, p.154-169, 2020. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009

DE LLOYD, D. Preparation of pH buffer solutions. 2000. Disponível em: http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html Acesso em: 04 set. 2023.

DE SOUZA, J. C.; DA SILVA, B. F.; MORALES, D. A.; UMBUZEIRO, G.A.; ZANONI, M.V.B. Assessment of *p*-aminophenol oxidation by simulating the process of hair dyeing and occurrence in hair salon wastewater and drinking water from treatment plant. **Journal of Hazardous Materials.** v.387, 122000, 2020a. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.122000

DE SOUZA, P. A. L.; CAMACHO, F. G.; SILVA, I. R. A.; 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, 2020b. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124665

DECAPRIO, A. P. The Toxicology of Hydroquinone — Relevance to Occupational and Environmental Exposure. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 29, n.3, p.283–330, 1999. https://doi.org/10.1080/10408449991349221

DEHGHANI, M.; SERESHT, S. S.; TAGHIZADEH, M. M. Optimization of organic compounds removal from wastewater by electrocoagulation. **Hormozgan Medical Journal**, v.19, n.1, p.59–65, 2015.

DEKA, P.; BHATTACHARJEE, D.; SARMAH, P.; DEKA, R. C.; BHARALI, P. Catalytic reduction of water contaminant "4-nitrophenol" over manganese oxide supported Ni nanoparticles. **Trends in Asian Water Environmental Science and Technology**, p.35-48, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39259-2_3

D'ORSI METSAVAHT. L. Hidroquinona: vilã ou heroína? **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v.9, n.3, p.201-203, 2017. http://dx.doi.org/10.5935/scd1984-8773.20179301

DU, J.; CHE, D.; LI, X.; GUO, W.; REN, N. Factors affecting p-nitrophenol removal by microscale zero-valent iron coupling with weak magnetic field (WMF). **Royal Society of Chemistry**, n.7, p.18231-18237, 2017. http://dx.doi.org/10.1039/C7RA02002C.

DUBOIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; ALVES, A. S. P.; MADEIRA, L. M. UV/Visbased persulphate activation for p-nitrophenol degradation. **Catalysts**, v.11, n.480, p.1-15, 2021. https://doi.org/10.3390/catal11040480

EL-ASHTOUKHY, E-S. Z.; EL-TAWEEL, Y. A.; ABDELWAHAB, O.; NASSEF, E. M. Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compoundsby electrocoagulation using a fixed bed. **International Journal of Electrochemical Science**, v.8, p.1534-1550, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14117-4

FAYAD, N. The application of electrocoagulation process for wastewater treatment and for the separation and purification of biological media. Chemical and Process Engineering. Université Clermont Auvergne. (Doctoral dissertation) (2017).

FIESER, L. F.; THOMPSON, H. T. Oxidation-Reduction Potentials of Substituted Quinoneanils and Indoanilines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n.2, p.376–383, 1939. doi:10.1021/ja01871a043.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**. v.22, p.10–16, 2005.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.801, p.267-299, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047

GHERNAOUT, D.; ALGHAMDI, A.; GHERNAOUT, B. Electrocoagulation process: A mechanistic review at the dawn of its modeling. **Journal of Environmental Science and Allied Research**, v.2, n.1, p.51-67, 2019. http://dx.doi.org/10.29199/2637-7063/esar-201019

GUO, P.; TANG, L.; TANG, J.; ZENG, G.; HUANG, B.; DONG, H.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; DENG, Y.; MA, L.; TAN, S. Catalytic reduction–adsorption for removal of p-nitrophenol and its conversion p-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on oxidized mesoporous carbon. Journal of Colloid and Interface Science, v.469, n.1, p.78–85, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.063.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **The Royal Society**, 1934. https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221

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. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011.

HARRISON, M. A. J.; BARRA, S.; BORGHESI, D.; VIONE, D.; ARSENE, C.; OLARIU, R. I. Nitrated phenols in the atmosphere: a review. **Atmospheric Environment**, v.39, n.2, p.231–248, 2005. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.044

HE, Z.; SONG, S.; YING, H.; XU, L.; CHEN, J. p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.14, p.568-574, 2007. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.002

HUANG, B.; SUN, Z.; SUN, G. Recent progress in cathodic reduction-enabled organic electrosynthesis: Trends, challenges, and opportunities. **eScience**, v.2, n.3, p.243-277, 2022. https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.04.006

HUDNALL, P. M. Hydroquinone. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 2012. doi:10.1002/14356007.a13_499

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2020.

International Agency for Research on Cancer. Preamble [Internet]. Lyon 1999. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Disponível em:

https://monographs.iarc.who.int/wpcontent/uploads/2018/06/mono71.pdf

ISO 8245. International Standardization for Organization – Water Quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), 1999.

JIANG, P.; ZHOU, J.; ZHANG, A.; ZHONG, Y. Electrochemical degradation of p-nitrophenol with different processes. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.4, p.500-506, 2010. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60140-6

JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes. **Separation and Purification Technology**, v.98, n.19, p.102-108, 2012. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.005 KABDASLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; TUNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v.1, n.1, p.1-44, 2012. https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390

KHAN, S. A.; HAMAYUN, M.; AHMED, S. Degradation of 4-aminophenol by newly isolated Pseudomonas sp. strain ST-4. **Enzyme and Microbial Technology,** v.38, p.10–13, 2006. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.08.045

KIM, H. Y.; LEE, H. J.; CHANG, S-K. Reaction-based colorimetric signaling of Cu²⁺ ions by oxidative coupling of phenols with 4-aminoantipyrine. **Talanta**, v.132, p. 625-629, 2015. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.048

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal Of Hazardous Materials**, v.132, n.2-3, p.183-188, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.084.

KUMAR, S.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C. Electo-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v.263, p.135-143, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.051.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation. **Environmental Science & Technology**, v.43, n.10, p-3853–3859, 2009. https://doi.org/doi:10.1021/es8036669

LERNER, L. Identity of a Purple Dye Formed by Peroxidic Oxidation ofp-Aminophenol at Low pH. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.115, n.35, p.9901–9910, 2011. doi:10.1021/jp2045806.

LEUNG, K. T.; MOORE, M.; LEE, H.; TREVORS, J. T. Effect of carbono starvation n p-nitrophenol degradation by a Moraxella strain in buffer and river water. **FEMS Microbiology Ecology,** v.51, p.237-245, 2005. https://dx.doi.org/10.1016/j.femsec.2004.08.007

LIU, H.; ZHAO, X.; QU, J. Electrocoagulation in water treatment. **In: Comninellis**, p.245-262, 2010. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8_10

MATAVOS-ARAMYAN, S.; MOUSSAVI, M. Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control – A review. International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources, v.2, n.4, p.115-132, 2017. https://dx.doi.org/10.19080/IJESNR.2017.02.555594 MEIJIDE, J.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. p -Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design. **Chemosphere**, v.185, p.726–736, 2017. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.067

MICHALOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols -Sources and toxicity. **Polish** Journalof Environmental Studies, v.16, n.3, p.347-362, 2007.

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

MOLDOVAN, Z.; POPA, D. E.; DAVID, I. G.; BULEANDRA, M.; BADEA, I. A. A Derivative Spectrometric Method for Hydroquinone Determination in the Presence of Kojic Acid, Glycolic Acid, and Ascorbic Acid. **Journal of Spectroscopy**, p.1–9, 2017. doi:10.1155/2017/6929520

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.114, p.199–210, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) – Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, n.1, p.29-41, 2001. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5

MORADI, M.; VASSEGHIAN, Y.; ARABZADE, H.; KHANEGHAH, A. M. Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: A comprehensive review of operational parameters and future outlook. **Chemosphere**, v.263, 2021.

MOUSSA, D. T.; EL-NASS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, p.1-18, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032

P.: HANGARTER, C. M.: Y.: MULCHANDANI, LEI, CHEN. W.: MULCHANDANI, A. Amperometric microbial biosensor for p-nitrophenol using Moraxella sp.-modified paste electrode. Biosensors and carbon **Bioelectronics**, v.21, p.523-527, 2005. https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.11.011

NAYIR, T. Y.; DINC, O.; KARA, S.; AKYOL, A.; DIMOGLO, A. Laundry wastewater treatment by peroxi-coagulation. **Desalination and Water Treatment**, v.182, p.98-108, 2020. https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25188

NGAH, W. S. W; FATINATHAN, S. Chitosan flakes and chitosan–GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. **Science Direct**, v.277, p.214-222, 2006. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.093

NICOMEL, N. R.; LI, L. Y.; MOHAMED, B. A.; RAMIM, S. S. Adsorption of pbenzoquinone at low concentrations from aqueous media using biosolid-based activated carbono. **Journal of Environmental Management**, v.316, p-1-10, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115263

NIDHEESH, P. V.; SYAM BABU, D.; DASGUPTA, B.; BEHARA, P.; RAMASWAMY, B.; SURESH KUMAR, M. Treatment of arsenite contaminated water by electrochemical advanced oxidation processes. **ChemElectroChem**, 2020. doi:10.1002/celc.202000549.

NIST-National Institute of Standards and Technology. **NIST Chemistry WebBook, SRD69**, 2023. https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782447&Mask=10.

NWABANNE, J. T.; IGWEGBE, C. A.; OKPO, S. O. Removal of copper, nickel, and chromium from simulated wastewater using electrocoagulation technique, **International Conference Proceedings: Faculty Of Engineering, Unizik**, p. 448-458, 2018.

ODEN, M. K.; SARI-ERKAN, H. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance. **Process Safety and Environmental Protection**, p.1-32, 2018. doi: https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.001

OSIN, O. A.; YU, T.; CAI, X.; JIANG, Y.; PENG, G.; CHENG, X.; LI, R.; QIN, Y.; LIN, S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol by C, N-TiO₂: Degradation efficiency vs. embryonic toxicity of the resulting compounds. **Frontiers in Chemistry**, v.6, p.1-9, 2018. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00192

PALÁCIOS, S. M.; PASTORIZA, M. C.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N. Tratamento de efluentes de cromagem por eletrocoagulação com eletrodo de aço inoxidável e eletrodo misto de aço inoxidável e alumínio. **Engevista**, v.15, n.3, p.248-254, 2013. https://doi.org/10.22409/engevista.v15i3.438

PEREIRA, T. C.; ZANOELO, E. F.; PASSIG, F. H.; BENINCÁ, C.; DE CARVALHO, K. Q. Reduction of *p*-nitrophenol in an airlift electrochemical reactor with iron electrodes. Journal of Environmental Chemical Engineering, v.9, n.3, 1052239, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105223.

PATNAIK, P.; KHOURY, J. N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. **Water research**, v.38, n.1, p.206-210, 2004. https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.022

RAO KHANDAVILLI, U. B.; KESHAVARZ, L.; SKOREPOVÁ, E.; STEENDAM, R. R. E.; FRAWLEY, P. J. Organic Salts of Pharmaceutical Impurity paminophenol. **Molecules**, v.25, n.8, p.1-10, 2020. https://doi.org/10.3390/molecules25081910

REN, Y.; ZHOU, J.; PAN, Z.; LAI. B.; YUAN. D. Rapid removal of ultra-high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by microwaveenhanced Fe/Cu bimetallic particle (MW-Fe/Cu) system. **Enviromental Technology**, v.40, n.2, p.1-32, 2017. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1385647

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

SALAVAGIONE, H. J.; ARIAS, J.; GARCÉS, P.; MORALLÓN, E.; BARBERO, C. VÁZQUEZ, J. L. Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.565, n.2, p.375–383, 2004 doi:10.1016/j.jelechem.2003.11.005

SASSON, B. M.; CALMANO, W.; ADIN, A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p.704-709, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.057

SERRÀ, A.; ARTAL, R.; POZO, M.; GARCIA-AMORÓS, J.; GÓMEZ, E. Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol. **Catalysts**, n.10, v.458, p.1-12, 2020. https://doi.org/10.3390/catal10040458

SONG, Y.; BUETTNER, G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. **Free Radical Biology & Medicine**, v.49, p.919-962, 2010 doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009.

SOUZA, J. C.; SILVA, B. F.; MORALES, D. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Assessment of p-aminophenol oxidation by simulating the process of hair dyeing and occurrence in hair salon wastewater and drinking water from treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v.387, p.1-10, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.122000

STEWART, S. M.; HOFSTETTER, T. B.; JOSHI, P.; GORSKI, C. A. Linking Thermodynamics to Pollutant Reduction Kinetics by Fe²⁺ Bound to Iron Oxides. **Environmental Science & Technology**, v.52 n.10, p.5600–5609, 2018. doi:10.1021/acs.est.8b00481

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, p.1-14, 2023. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140129

SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**, v.349, p.71-79, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.022.

TECHIENO, F. M. M.; TONLE, I. K. p-Nitrophenol determination and remediation: an overview. **Reviews in Analytical Chemistry**, p.1-26, 2018. https://doi.org/10.1515/revac-2017-0019.

THIRUMALRAJ, B.; RAJKUMAR, C. CHEN, S-M, LIN, K-Y. Determination of 4nitrophenol in water by use of a screen-printed carbon electrode modified with chitosan-crafted ZnO nanoneedles. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v.499, p.83-92, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.088.

TIAN, L.; ZHU, M.; ZHANG, L-S.; ZHOU, L-J.; FAN, J-P.; WU, D-S.; ZOU, J-P. New insights on the role of NaCl electrolyte for degradation of organic pollutants in the system of electrocatalysis coupled with advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n.3, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107414

US EPA – United States Environmental Protection Agency: Initial listo f hazardous air pollutants with modification. Disponível em: https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications. Acessado em Janeiro de 2023.

US EPA – United States Environmental Protection Agency: 4-Nitrophenol. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100ZBFF.txt. Acessado em Janeiro de 2023.

US EPA – United States Environmental Protection Agency: Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for p-Aminophenol Disponível em: https://cfpub.epa.gov/ncea/pprtv/documents/Aminophenolp.pdf. Acessado em Junho de 2023.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.1-7, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.081

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v.8, p.125-131, 1975. https://doi.org/10.1021/ar50088a003

WU, Z.; YUAN, X.; ZHONG, H.; WANG, H.; ZENG, G.; CHEN, X.; WANG, H.; ZHANG, L.; SHAO, J. Enhanced adsorptive removal of *p*-nitrophenol from water by aluminum metal–organic framework/reduced graphene oxide composite. **Scientific Reports**, v.6, n.1, p.1-13, 2016. http://dx.doi.org/10.1038/srep25638.

XU, L.; XU, X.; CAO, G.; LIU, S.; DUAN, Z.; SONG, S.; SONG, M.; ZHANG, M. Optimization and assessment of Fe– electrocoagulation for the removal of potentially toxic metals from real smelting wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.218, p.129-138, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.049

XU, H.; DUAN, C-F.; ZHANG, Z-F.; CHEN, J-Y.; LAI, C-Z.; LIAN, M.; LIU, L-J.; CUI, H. Flow injection determination of p-aminophenol at trace level using inhibited luminol–dimethylsulfoxide–NaOH–EDTA chemiluminescence. **Water Research** n.39, p.396–402, 2005. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.09.030

YUAN, S.; TIAN, M.; CUI, Y.; LIN, L.; LU, X. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-fenton methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.573-580, 2006. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.069

ZAGGOUT, F. R.; GHALWA, N. A. Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode. **Journal of Environmental Management**, v.86, p.291-296, 2008. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.033

ZHANG, J.; LI, J.; MA, C.; YI, L; GU, T.; WANG, J. High-efficiency and energysaving alternating pulse current electrocoagulation to remove polyvinyl alcohol in wastewater. **Royal Society of Chemistry Advances**, v.11, p.40085-40099, 2021 https://doi.org/10.1039/D1RA08093H.

Apêndice A

Espectros de varredura UV-Vis utilizadas na validação da quantificação do PAP e QNI através da lei de Beer-Lambert multicomponente.

Figura A1 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,1 A.



Figura A2 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] $1,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (15 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,2 A.



Figura A3 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] 7,2x10⁻⁵ mol L⁻¹ (10 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,1 A. 5 - 1



Figura A4 – Espectro de varredura UV-Vis utilizado na validação do método espectrofotométrico. [PNP] $3,6x10^{-5}$ mol L⁻¹ (5 mg L⁻¹), pH_o 5, NaCl 1 g L⁻¹ corrente de 0,1 A.

