UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Eletrodos de difusão gasosa modificados com tecido de carbono:
um estudo comparativo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio
e remoção eletroquímica do inseticida clorpirifós**

Bruno Mathias de Moraes

Orientador: Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos – SP
2019

BRUNO MATHIAS DE MORAES

Eletrodos de difusão gasosa modificados com tecido de carbono:
um estudo comparativo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio e
remoção eletroquímica do inseticida clorpirifós

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Química Analítica e Inorgânica.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos – SP

2019

*Dedico este trabalho aos meus amados pais
Édison e Rosângela*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço todos que me acompanharam durante a realização deste trabalho, especialmente ao Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA) pelo acolhimento e ajuda quando eu mais precisei;
- Ao Prof. Dr. Marcos Lanza, pela oportunidade, orientação e ensinamentos;
- Aos técnicos Guto e Bene por toda a ajuda;
- Aos funcionários do Instituto de Química de São Carlos e da Universidade de São Paulo;
- A minha amada, Carol, pessoa que mais me ajudou e conviveu comigo nesses últimos anos;
- Aos amigos de Uberaba e São Paulo – em especial: Beto, Xuxa, Rafinha, Jô, Sam, Calota, Aline, Bruno e Rafael.
- As amizades feitas em São Carlos, em especial: Renan, Vitor, Max, Paulo, Kronka e Guilherme;
- A minha família por todo o apoio durante esses anos;
- As agências de fomento: CNPq/Capes/Fapesp.

RESUMO

A contaminação dos corpos aquáticos por poluentes persistentes orgânicos é preocupante e reflexo do desenvolvimento industrial. Esses poluentes, mesmo em baixas concentrações, podem acumular-se nas espécies ocasionando danos à saúde, principalmente daquelas espécies no topo na cadeia alimentar. Infelizmente, os métodos clássicos de tratamento de água são ineficazes na destruição desses poluentes, sendo então urgente o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias que consigam remediar este problema. Os processos oxidativos avançados (POA) englobam todas as técnicas que utilizam o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), forte agente oxidante, para degradação desses poluentes. Uma das maneiras de gerar o radical hidroxila é utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Assim, é possível o uso de reatores ou células de bancada equipadas com eletrodos de difusão gasosa (EDG) que gerem o H_2O_2 in situ via redução do oxigênio (RRO) e os radicais hidroxila. Este trabalho fez um estudo comparativo para avaliar a eletrossíntese do H_2O_2 em EDG com tecido de carbono (EDG-TC), e aplicá-los na remoção eletroquímica de uma emulsão comercial contendo o inseticida clorpirifós (CP). Foram empregados diferentes processos eletroquímicos: oxidação química (H_2O_2), eletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Constatou-se que os EDG-TC, em comparação com os EDG sem o tecido, tiveram um melhor desempenho nos processos onde foram aplicadas mais corrente (50, 75 e 100 mA cm^{-2}), obtendo uma melhora entre 15 e 40 % na eletrossíntese do H_2O_2 e também, nas constantes de velocidade, as quais consideraram os primeiros 15 minutos de eletrólise. Com relação a emulsão comercial de clorpirifós, verificou-se uma remoção de mais de 20 % em todos os processos executados utilizando o EDG-TC. Quanto aos melhores resultados obtidos na remoção do CP, obteve-se a remoção de 89,91 % em 90 minutos de experimento aplicando o processo fotoeletro-Fenton e sua remoção completa em 4 horas de experimento usando o mesmo processo. Além disso, os testes mostraram a mineralização de 60 % da matéria orgânica após 6 horas de experimento, o que significa um custo energético de 0,41 kW h g^{-1} . Por fim, associam-se os resultados do EDG-TC a minimização da queda ôhmica proporcionada pelo tecido de carbono, assim como, a maior disponibilidade de sítios ativos para a RRO.

ABSTRACT

Water pollution by persistent organic pollutants is an issue of concern and is related to industrial growth. These pollutants, even in low concentrations, can build-up in species causing health effects, especially on those at the rank of the food chain. Unfortunately, classical water treatment has already been proven ineffective in destroying these pollutants and so then, there is an urgent demand to development of technologies able to solve this problem. The Advanced Oxidation Process (AOP) embrace those techniques which employ the strong oxidizing agent hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) to degrade a contaminant. Hydroxyl radical is synthesized by several ways, i.e, by reactions using the hydrogen peroxide (H_2O_2). This work made a comparative study using a carbon-cloth gas diffusion electrode (CC-GDE) to evaluate the electrosynthesis of H_2O_2 and to degrade a commercial emulsion of the herbicide chlorpyrifos (CP). These procedures employed different electrochemical process as chemical oxidation by H_2O_2 , electro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) and photoelectron-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Therefore, the CC-GDE compared with usual GDE had a better performance in higher currents process (50, 75 and 100 mA cm^{-2}) meaning an improvement between 15 and 40% of the H_2O_2 electrosynthesis, as well as in its rate constant in the first 15 minutes of electrolysis. Concerning the chlorpyrifos commercial emulsion it was verified a removal of more than 20 % in all process carried out by the CC-GDE. The best results achieved were the 89.91 % CP removal in 90 minutes performing the photoelectron-Fenton process and the whole removal in 4 hours of procedure. Moreover, the tests show that occurred 60 % of organic matter mineralization within 6 hours of experiment, which means energy cost of 0.41 kW h g^{-1} . At last, these results obtained by the CC-GDE is interpreted by an ohmic fall minimization and a large availability of active sites due the carbon cloth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da molécula de clorpirifós, massa molecular 350,59	15
Figura 2. Sistemas comuns de POA.....	19
Figura 3. Auto-oxidação da antraquinona.....	23
Figura 4. Modelos dos mecanismos de adsorção da molécula de O ₂	24
Figura 5. Prensa hidráulica utilizada para a confecção dos eletrodos.....	30
Figura 6. Célula eletroquímica de bancada utilizada nos experimentos	31
Figura 7. Emulsão comercial do inseticida clorpirifós.	33
Figura 8. Eletrodos de difusão gasosa sem o tecido de carbono (foto superior) e com o tecido de carbono (foto inferior)	36
Figura 9. Disposição das partes dos eletrodos de difusão gasosa.....	37
Figura 10. Eletrólises realizadas aplicando diferentes densidades de corrente (10, 25, 50, 75 e 100 mA cm ⁻²) utilizando (a) EDG e (b) EDG com tecido de carbono. Todos os experimentos foram executados com controle de temperatura a 20 °C, pressurização de O ₂ 0,2 bar, volume total de 250,0 mL de 0,1 K ₂ SO ₄ em pH 3,0 ajustado com H ₂ SO ₄ e agitação constante.....	38
Figura 11. Comparação da eletrogeração final de H ₂ O ₂ entre os EDG em todas as densidades de corrente	39
Figura 12. Constantes cinéticas calculadas pelo coeficiente angular das retas obtidas pelos gráficos de concentração vs tempo nos primeiros 15 minutos de eletrólise em diferentes densidades de corrente.	40
Figura 13. Eficiência energética (eixo direito) e concentração de H ₂ O ₂ (eixo esquerdo) em diferentes densidades de corrente utilizando (a) EDG e (b) EDG-TC	41
Figura 14. Perfil cromatográfico obtido através de solução do CP 50,0 mg L ⁻¹ preparada a partir do padrão analítico.	42
Figura 15. Curva analítica referente ao clorpirifós realizada com padrão analítico..	43
Figura 16. Espectros na região UV-Vis obtidos utilizando o EDG sem tecido de carbono aplicando os processos (a) eletroquímico, (b) eletro-Fenton e (c) fotoeletro-Fenton. Solução contendo aproximadamente 50 mg L ⁻¹ de CP em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com diluição em metanol.....	44

Figura 17. Espectros na região UV-Vis obtidos utilizando o EDG com tecido de carbono aplicando os processos (a) eletroquímico, (b) eletro-Fenton e (c) fotoeletro-Fenton. Solução contendo aproximadamente 50 mg L ⁻¹ de CP em K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com diluição em metanol	45
Figura 18. Degradação do inseticida CP aplicando os processos eletro-Fenton nos tempos 0, 30, 60 e 90 min.	46
Figura 19. Cromatogramas das degradações do CP utilizando EDG sem tecido de carbono nos processos (a) oxidação eletroquímica (H ₂ O ₂) e (b) fotoeletro-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV). Densidade de corrente 50 mA cm ⁻² , tempo de degradação: 0, 30, 60 e 90 min.....	48
Figura 20. Cromatogramas das degradações do CP utilizando EDG com tecido de carbono nos processos (a) oxidação eletroquímica (H ₂ O ₂) e (b) fotoeletro-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV). Densidade de corrente 50 mA cm ⁻² , tempo de degradação: 0, 30, 60 e 90 min.....	49
Figura 21. Soma das áreas dos picos 3,4 e 5 em relação aos 20 primeiros minutos de experimento nos processos de oxidação química (H ₂ O ₂), eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton	50
Figura 22. Concentração de CP vs tempo de eletrólise. Condições do experimento: densidade de corrente 50 mA cm ⁻² , K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,0 ajustado com H ₂ SO ₄ , temperatura 20 °C e agitação constante	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Agrotóxicos químicos mais comercializados no Brasil, 2013	13
Tabela 2. Anexos A, B e C definidos na Convenção de Estocolmo (2017) sobre POP.....	17
Tabela 3. Potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes	18
Tabela 4. Marcas comerciais de nanopartículas de carbono	26
Tabela 5. Taxa de remoção da concentração do CP nos diferentes processos eletroquímicos após 90 minutos de degradação	46
Tabela 6. Remoção de COT ao final das degradações nos diferentes processos eletroquímicos aplicados.....	52
Tabela 7. Consumo energético das degradações exaustivas ($t = 6h$).....	53

ABREVIATURAS

CE – Consumo Energético

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT – Carbono Orgânico Total

CP – Clorpirifós

DDB – Diamante Dopado com Boro

DL₅₀ - Dose Letal

EDG – Eletrodos de Difusão Gasosa

EDG-TC – Eletrodos de Difusão Gasosa com tecido de carbono

EE – Eficiência Energética

PEOA - Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados

PTFE – Politetrafluoretileno

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

RRO – Reação de Redução do Oxigênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Clorpirifós	14
1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes	15
1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	17
1.4 Processo Fenton e foto-Fenton	20
1.5 Reações envolvendo o H ₂ O ₂	20
1.5.1 Síntese por antraquinona	21
1.5.2 Eletrocatalise da reação de redução do oxigênio (RRO)	23
1.6 Eletrodos de difusão gasosa: modificadores orgânicos, inorgânicos, organometálicos e novas possibilidades	25
2. OBJETIVOS	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa (40% - PTFE)	29
3.1.1 Limpeza das telas metálicas	29
3.1.2 Preparação da suspensão com o Carbono Printex 6L	29
3.1.3 Adição do politetrafluoretileno à suspensão e filtração da suspensão	29
3.1.4 Confeção dos EDG	30
3.2 Célula eletroquímica de bancada	31
3.3 Eletrólises utilizando diferentes densidades de corrente	31
3.4 Quantificação do Peróxido de Hidrogênio	32
3.5 Cálculo da eficiência energética (EE)	32
3.6 Degradação do inseticida comercial Clorpirifós	32
3.6.1 Preparo das soluções	32
3.6.2 Condições e processos eletroquímicos utilizados	33
3.6.3 Cálculo do consumo energético	34
3.6.4 Procedimento analítico	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Eletrodos de difusão gasosa.....	36
4.2 Eletrólises em diferentes densidades de corrente.....	37
4.3 Cinética da reação de formação do H_2O_2	39
4.4 Eficiência energética	40
4.5 Degradação eletroquímica do inseticida clorpirifós	42
5. CONCLUSÃO.....	54
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	55
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	56

1. INTRODUÇÃO

O acúmulo de compostos quimicamente estáveis, conhecidos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) é reflexo de nosso desenvolvimento industrial e tecnológico. Os pesticidas representam um dos principais exemplares desses poluentes, que se acumulam no meio ambiente tornando-se um risco para os seres vivos. Cabe a comunidade científica soluções coerentes que atuem na prevenção e remediação do problema.

Esses produtos agrícolas quando aplicados, mesmo seguindo as regulações dos órgãos responsáveis, têm apenas uma minoria aproveitada para sua função de fato, enquanto que sua maior parte dispersa para o solo, água e ar, sendo também detectados nos alimentos para consumo humano e consequentemente nos organismos vivos. Os pesticidas, por exemplo, podem acumular-se no meio ambiente em concentrações inaceitáveis.¹ A União Européia (UE) considera, em relação à potabilidade da água para o consumo humano, uma concentração de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada agrotóxico e de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o conjunto de agrotóxicos encontrados.²

O Brasil é recordista no consumo desses produtos, a Tabela 1 mostra os agrotóxicos mais consumidos no país. Se levarmos em conta apenas os dez produtos mais vendidos temos o valor de mais de 750 milhões e 900 mil quilogramas de agrotóxicos comercializados no Brasil apenas em 2013.

Tabela 1: Agrotóxicos químicos mais comercializados no Brasil, 2013.

Agrotóxicos químicos	Total (kg) 2013
Glifosato (glicina substituída)*	411.343.703,0
Atrazina (triazina)	57.303.387,8
2,4-D (ácido ariloxialcanoico)**	52.914.148,6
Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)	50.500.762,7
Acefato (organofosforado)	42.472.574,4
Metomil (metilcarbamato de oxima)	41.420.919,3
Clorpirifós (organofosforado)	36.821.042,7
Dicloreto de paraquate (bipiridílio)	27.680.287,1
Carbendazim (benzimidazol)	17.824.758,9
Ametrina (triazina)	12.645.078,67

Fonte: Ministério da Saúde (2016).³

Alguns desses produtos, como por exemplo, a atrazina e a ametrina, ambas presentes na lista dos dez mais consumidos em 2013, pertencem à classe das s-triazinas e, apesar desses herbicidas serem banidos pela UE devido seus efeitos já estudados em organismos vivos,⁴ eles ainda são usados no Brasil e em outros países.

Outra classe de produtos são os compostos chamados de organofosforados. Dentre eles, destaca-se o glifosato, herbicida mais comercializado no Brasil, o acefato e o clorpirifós. Todos esses citados são encontrados na lista dos 10 mais vendidos do país no ano de 2013. Assim como os produtos da classe das s-triazinas, os organofosforados despertam o interesse da comunidade científica, por exemplo, na realização de pesquisas relacionadas aos danos que esses compostos podem fazer na saúde dos seres vivos.

Neste contexto, são necessários estudos para entender e avaliar o acúmulo desses produtos, assim como sua degradação através de tratamentos eficientes e factíveis para a realidade atual. Infelizmente, os métodos convencionais para remediação de águas, como a cloração e a ozonização, são ineficientes na remoção desses compostos.⁵ Portanto, outras tecnologias têm sido desenvolvidas e aprimoradas nos últimos anos. Destacam-se entre elas, os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOA), como por exemplo, o processo eletro-Fenton, baseado na eletrocatalise e/ou fotocatalise para a eletrogeração *in situ* do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e, a partir deste, a obtenção do radical hidroxila (HO•), espécies capazes de mineralizar os poluentes orgânicos, incluindo os POP.⁶

1.1 Clorpirifós

O clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato), designado de CP, cuja estrutura pode ser vista na Figura 1, pertence a classe dos inseticidas e é comumente usado nas plantações de batata, café, cevada, feijão, maçã, milho, soja, trigo, entre outros.⁷ Como já dito antes, o clorpirifós é um dos mais agrotóxicos mais vendidos no Brasil, encontrando-se na sétima posição segundo o último relatório do Ministério da Saúde divulgado em 2013.³

Figura 1: Estrutura da molécula de clorpirifós, massa molecular 350,59.

Fonte: Ismail et al. (2013)⁸

Segundo pesquisas, o CP e outros inseticidas, por serem compostos projetados para ter um efeito biológico prejudicial ao crescimento, ao desenvolvimento e reprodução dos organismos vivos podem trazer efeitos nocivos não só as pragas, mas também a todos os seres vivos, incluindo os seres humanos.⁹

Um dos parâmetros que pode ser avaliado em relação à toxicidade do composto é a dose letal (DL₅₀) oral, medida que mostra a quantidade de um composto ativo de uma substância tóxica necessária para matar 50% dos animais testados. O CP apresenta uma DL₅₀ oral em ratos fêmeas entre 50 mg kg⁻¹ e 300 mg kg⁻¹,¹⁰ este valor representa uma quantidade muito maior do que, por exemplo, nos valores encontrados em estudos com anfetamina (30 mg kg⁻¹) e em nicotina, que apresenta DL₅₀ oral em ratos de 50 mg kg⁻¹.¹¹ Uma nota técnica divulgado pelo Ministério da Saúde¹², avalia a toxicidade desses ingredientes ativos em seres humanos, constatando que o mesmo pode levar a desordens nos pulmões, no sistema nervoso central e problemas auto-imunes.

Assim como o clorpirifós, há outros milhares de compostos que preocupam e chamam a atenção da comunidade científica devido seu acúmulo no meio ambiente. Estes poluentes foram chamadas de poluentes orgânicos persistentes (POP).

1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA)¹³, os POP são substâncias químicas utilizadas como pesticidas para fins industriais ou aquelas liberadas de forma não intencional em atividades antropogênicas. Como essas substâncias são difíceis de serem degradadas, elas são capazes de se acumularem nos tecidos adiposos de organismos vivos, representando um risco para a saúde humana e para

o meio ambiente. Recentemente, uma pesquisa envolvendo ursos polares constatou o acúmulo dos POP e os relacionou com a cadeia alimentar. Assim, as concentrações nos ursos polares foram 100 vezes maiores que as encontradas nas focas.¹⁴ Vale ressaltar que os recém-nascidos estão ainda mais expostos a estes poluentes, principalmente devido ao leite materno contaminado. Com os seres humanos, o problema é o mesmo, pois somos a última espécie da cadeia alimentar. A detecção desses poluentes em lugares aonde não há atividade humana causa uma séria reflexão sobre a extensão do problema, além de confirmar um prognóstico preocupante sobre a saúde dos seres humanos, sobretudo das novas gerações, se medidas cautelosas não forem tomadas.

Uma das providências tomadas sobre o assunto ocorreu na convenção de Estocolmo realizada em 2017, aonde foram acrescentadas várias substâncias em uma lista, dividida em 3 anexos: Anexo A – POP para ser eliminados; Anexo B – POP com usos restritos (mas com a perspectiva de serem eliminados); e Anexo C – POP produzidos não intencionalmente.¹³ A Tabela 2 mostra as substâncias presentes nesses anexos.

Tabela 2: Anexos A, B e C definidos na Convenção de Estocolmo (2017) sobre POP

ANEXO A	ANEXO B	ANEXO C
<p>Agrotóxicos: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Clordecone, Heptacloro, Hexaclorobenzeno (HCB), Alfa Hexaclorociclohexano (alfa HCH), Beta hexaclorociclohexano (beta HCH), Lindano, Mirex (dodecacloro), Pentaclorobenzeno (PeCB), Endossulfam, Toxafeno, Pentaclorofenol e seus sais e ésteres</p> <p>Químicos de uso industrial: Bifenilas Policloradas (PCB), Hexabromobifenil (HBB), Éter Hexabromodifenílico e Éter Heptabromodifenílico (C OctaBDE), Hexaclorobenzeno (HCB), Éter Tetrabromodifenílico e Éter Pentabromodifenílico (C PentaBDE), Hexabromociclododecano (HBCD), Hexaclorobutadieno (HCBD), Naftalenos Policlorados, Éter Decabromodifenílico (C DecaBDE) e as Parafinas Cloradas e Cadeia Curta (SCCP).</p>	<p>Agrotóxico: DDT</p> <p>Químicos de uso industrial: Ácido Perfluorooctano Sulfônico (PFOS), seus sais e Fluoreto de Perfluorooctano Sulfonila (PFOSF)</p>	<p>Dibenzo-p-Dioxinas Policloradas e Dibenzofuranos (PCDD/PCDF), o Hexaclorobenzeno (HCB), as Bifenilas Policloradas (PCBs), o Pentaclorobenzeno (PeCB), Hexaclorobutadieno (HCBD) e os Naftalenos Policlorados</p>

Fonte: Ministério do Meio Ambiente¹³

1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Atualmente, para o tratamento de água e efluentes, a cloração e a ozonização estão entre os métodos físico-químicos mais utilizados.⁵ Apesar desses agentes oxidantes reduzirem drasticamente a incidência de doenças transmitidas pela água, ambos não conseguem destruir os POP. Além disso, a cloração ainda colabora com a formação de subprodutos potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano,^{15,16} como, por exemplo, os chamados trihalometanos (THM), principalmente o triclorometano, o bromodiclorometano, o dibromoclorometano e o tribromometano, relacionados com carcinomas.¹⁷

Dito isso, entre outras tecnologias desenvolvidas, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais incluem todos os procedimentos que utilizam

o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) como espécie oxidante visando à degradação de poluentes em fase aquosa. A Tabela 3 mostra os potenciais padrões de redução de algumas espécies oxidantes incluindo os citados anteriormente, cloro e ozônio.

Tabela 3 - Potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes

Espécie	E° (V)
Flúor, F	+3,06
Radical Hidroxila ($\text{HO}^\bullet$)	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2^\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: Adaptação de Araújo et al., 2016.¹⁸

Percebe-se que o radical hidroxila é um agente oxidante mais forte e devido ao seu alto poder oxidante, ele é capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes não tratadas pelos métodos convencionais.¹⁹ Outra importante diferença dos POA em relação aos outros tipos de tratamentos físicos-químicos e biológicos é que nesses tratamentos muitas vezes ocorre a formação de lodo ou simplesmente a transferência de fase do poluente.²⁰ Nos POA é possível que haja a destruição do poluente, ou seja, a mineralização total, transformando-o em CO_2 , água e íons inorgânicos ou uma mineralização parcial onde também haverá a formação de subprodutos, geralmente menos tóxicos.

Os diferentes processos para a geração do radical hidroxila caracteriza uma alta versatilidade dos POA, o que faz com que as operações possam ser customizadas de acordo com as necessidades de cada tratamento.²¹ A Figura 2 mostra os sistemas comuns de POA.

Figura 2 - Sistemas comuns de POA

Processos Oxidativos Avançados	
Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	
O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV) Fotoelétro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Foto-Fenton	
Sem irradiação	
O ₃ /OH ⁻	Oxidação anódica
O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /catalisador
Processo Fenton	Elétro-Fenton

Fonte: Adaptação de Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014).²²

Os processos que usam eletricidade para geração do radical hidroxila podem ser chamados de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA). A degradação eletroquímica de um poluente utilizando PEOA pode ocorrer diretamente (processo de oxidação anódica) ou indiretamente (processo eletro-Fenton), sendo que na oxidação anódica a destruição do poluente ocorre pela transferência de elétrons na superfície do eletrodo, enquanto que nos processos eletro-Fenton, a degradação do poluente ocorre por meio da formação do radical hidroxila *in situ* via reação Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), que pode migrar da superfície do eletrodo e reagir no seio da solução.¹⁸

Neste contexto, o peróxido de hidrogênio, H₂O₂, mostra-se como uma excelente opção no tratamento de efluentes porque além de ser barato e ambientalmente correto (decompõe-se em água e oxigênio), é um composto que pode ser ativado via metais de transição, por exemplo, o ferro (H₂O₂/Fe²⁺), ou utilizando ozônio (H₂O₂/O₃) e até mesmo luz ultravioleta (H₂O₂/UV), para formação de HO[•]. A eletrossíntese do H₂O₂, apesar de estar distante de ser viável

industrialmente, possibilita sua geração *in situ* e consequentemente a construção de reatores que podem ser usados na remediação de águas.²³

1.4 Processo Fenton e foto-Fenton

A reação Fenton (eq. 1) gera a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e a formação do radical hidroxila (HO•), que pode oxidar compostos orgânicos (RH ou R) por abstração do átomo de hidrogênio (R•) ou por adição de hidroxila (•ROH).²⁴

Os íons férricos formados podem decompor H₂O₂ cataliticamente a H₂O e O₂, cujos passos são dependentes do pH como pode ser visto nas equações 2-5.²⁵

Além disso, o radical hidroxila pode reagir com peróxido de hidrogênio para produzir outros radicais ou podem reagir entre si para formarem peróxido de hidrogênio como mostram as equações 8-9.²⁶

É sabido também que a degradação pode apresentar resultados melhores devido à presença de luz ultravioleta (UV) porque a fotólise dos complexos de Fe³⁺, [Fe(OH)]²⁺, permite a regeneração de Fe²⁺, como mostrado na equação 10.²⁷ Este procedimento, chamado foto-Fenton, pode utilizar radiação UVA (λ = 315 – 400 nm), UVB (λ = 285 – 315 nm) e UVC (λ > 285 nm), embora a intensidade e o comprimento de onda da radiação tenham grande influência na taxa de degradação dos poluentes.²⁸

1.5 Reações envolvendo o H₂O₂

Reconhecido em 1818 pelo químico Francês Louis Jacques Thénard, o peróxido de hidrogênio é um agente oxidante versátil que possui alto potencial de

oxidação em qualquer pH ($E^{\circ} = 1,763 \text{ V}$ no pH 0, $E^{\circ} = 0,878 \text{ V}$ no pH 14).²⁹ Suas reações dependem do tipo de substrato e podem ser resumidas nas equações 11-15.

Dentre os vários processos que o peróxido de hidrogênio participa, sua principal atividade é no branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e celulose, atividade responsável por 40% de seu consumo, que em 2015, atingiu junto com suas outras atividades, o consumo de 5,5 milhões de toneladas.³⁰ Além da sua utilização na indústria têxtil, outras aplicações como em áreas envolvidas com alimentos, medicamentos e monitoramento de processos, contribuem para este alto valor.³¹

Neste texto destacaram-se dois processos para geração do H_2O_2 : a síntese por antraquinona e a eletrossíntese do H_2O_2 utilizando a reação de redução do oxigênio.

1.5.1 Síntese por antraquinona

A geração de peróxido de hidrogênio é feita quase que exclusivamente pelo processo por antraquinona, também conhecido como auto-oxidação por antraquinona. Este processo criado no final da década de 30 por Riedl e Pfeleiderer (1939)³² teve sua primeira planta industrial no início da década de 50 e hoje representa 95% da produção mundial de peróxido de hidrogênio.³⁰ As principais reações envolvendo o processo por antraquinona são mostradas na Figura 3, onde temos primeiro as reações de hidrogenação gerando alquilantraquinona (AHQ) e tetrahydroantrahidroquinona (THAHQ) e depois suas oxidações gerando o peróxido de hidrogênio. Após retirar o H_2O_2 da fase orgânica, produz-se uma solução geralmente de 30% (m/m), que pode ser destilada para retirada de impurezas e atingir concentrações maiores que 70% (m/m).²⁹

Figura 3 - Auto-oxidação da antraquinona

Fonte: adaptado de Campos-Martin; Blanco-Brieva; Fierro (2006).²⁹

O processo por antraquinona exige uma ampla estrutura, gerando um custo energético alto. Assim como vários outros produtos químicos, o peróxido de hidrogênio é produzido em larga escala e depois transportado para outras diversas localidades para ser aplicado, o que representa custos no transporte e riscos de acidentes, devido ao fato do produto ser inflamável quando concentrado.³³ Mesmo assim, o processo por antraquinona é viável economicamente na produção de concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 70%, intensificando esses riscos.

Porém, muitas de suas aplicações necessitam de uma concentração abaixo ou muito abaixo de 9% (m/m), como por exemplo, no tratamento de água, onde as concentrações podem ser menores que 0,1%.³⁴

1.5.2 Eletrocatalise da reação de redução do oxigênio (RRO)

Uma alternativa para a produção de peróxido de hidrogênio é através da eletrocatalise da reação de redução do oxigênio (RRO) utilizando, por exemplo, eletrodos de grafite ou eletrodos de difusão gasosa. Apesar da complexidade da RRO, por conter várias etapas individuais, dois processos são bem conhecidos em meio ácido: a produção de água via mecanismo 4-elétrons (eq.16) e a produção de peróxido de hidrogênio via mecanismo 2-elétrons (eq.17).³⁵

1. Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons:

2. Mecanismo peróxido ou mecanismo 2-elétrons:

sendo que o H_2O_2 pode ser reduzido em uma etapa posterior (eq. 18):

ou sofrer decomposição química (eq. 19):

A geração catódica de H_2O_2 baseia-se na redução de moléculas de oxigênio e atualmente há uma preferência no uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG), pois devido à estrutura porosa desses eletrodos, é possível pressurizar o gás oxigênio de tal modo que a chegada do gás seja ilimitada na interface eletrodo/eletrólito. Isto significa que a reação não dependerá do transporte de massa do seu reagente, ao contrário de outros eletrodos que dependeriam da baixa solubilidade do O_2 em meio aquoso.^{36, 37}

Entre as vantagens apresentadas pela geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio está à possibilidade de utilização de pequenas plantas ou reatores a

temperatura ambiente, requerendo baixo custo de investimento e permitindo uma produção localizada perto do local de consumo,³⁸ ou seja, é possível que em determinadas aplicações, a produção de peróxido de hidrogênio seja feita *in loco* (onde um reator eletrolítico produz e concentra para uso descontínuo) ou até mesmo *in situ* (onde uma solução contendo um composto orgânico a ser oxidado percola continuamente um reator, no qual o peróxido de hidrogênio é simultaneamente eletrogerado).³⁹

Para entender melhor o mecanismo de adsorção da molécula de O₂ na superfície do substrato, a Figura 4 apresenta modelos (Griffith, Pauling e Ponte) que explicam os possíveis caminhos dessa reação.

Figura 4: Modelos dos mecanismos de adsorção da molécula de O₂

Fonte: adaptado de Conway et al., 1983.⁴⁰

Percebe-se que apenas no modelo de Pauling onde há um átomo de oxigênio ligado ao substrato, ocorre a formação do peróxido de hidrogênio. Portanto, essa interação entre a molécula de O₂ e o substrato está diretamente relacionada com o mecanismo que a RRO irá seguir. Apesar de o esquema mostrar um sítio metálico como substrato, no caso de materiais carbonáceos, há uma interação do oxigênio com carbonos vizinhos de grupos carbonilas. Ultimamente, o carbono tem sido uma excelente opção na confecção desses

eletrodos, pois além de ter um baixo custo é um ótimo substrato para a eletrogeração de H_2O_2 .

1.6 Eletrodos de difusão gasosa: modificadores orgânicos, inorgânicos, organometálicos e novas possibilidades

Na procura de materiais para serem utilizados na eletrogeração do H_2O_2 , já foram testados diversos metais como Ti ,⁴¹ Ag ,⁴² Pt-Hg ,⁴³ Pd-Hg ,³³ entre outros. Entretanto, o carbono é comumente o material escolhido por apresentar os melhores resultados e vantagens como alta estabilidade, condutividade, resistência, não-toxicidade e baixo custo.⁴⁴

Os EDG são feitos à base de carbono e misturados com uma quantidade de politetrafluoretileno (PTFE), proporcionando ao material uma característica mais hidrofóbica e consequentemente acentuando algumas características e vantagens, como, por exemplo, um maior tempo de vida útil e uma menor possibilidade de vazamento. Esses eletrodos são caracterizados por uma fase tripla: gasosa, líquida e sólida, que estão associadas respectivamente ao gás oxigênio, à solução eletrolítica e a massa do carbono. Essas características agregadas ao material utilizado no substrato são importantes para a eletrogeração de H_2O_2 durante a RRO.⁴⁵ A Tabela 4 mostra algumas marcas comerciais de carbono e algumas de suas propriedades.

Tabela 4 – Marcas comerciais de nanopartículas de carbono

Nome do produto	Descrição	Fornecedor	Superfície específica BET (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio do poro (nm)	Tamanho médio da partícula (nm)
Vulcan	Carbono amorfo	Cabot	240	2	50
Printex L6	Carbono amorfo	Degussa	150	-	23
HSAG300	Grafite de alta área superficial	ACS Material	1000	3,9 - 5,5	500-5000
GNP500	Nanopartículas grafitizadas	Sigma Aldrich	100	6,4	50

Fonte: Adaptado de Sakthivel e Drillet (2018)⁴⁶ e PRINTEX R... (2018).⁴⁷

Pesquisas recentes que visam melhorar a atividade eletrocatalítica dos EDG à base de carbono e consequentemente as degradações dos poluentes orgânicos estudam vários modificadores. Esses reagentes foram misturados às massas de carbono visando ou o aumento da eletrogeração do H₂O₂ e/ou também o deslocamento da faixa de potencial para valores mais próximos de zero, diminuindo assim o consumo energético do processo. Entre esses catalisadores, estão os modificadores inorgânicos como o dióxido de manganês (MnO₂), trióxido de tungstênio (WO₃), dióxido de zircônio (ZrO₂), vanádio (V), entre outros.⁴⁸⁻⁵² Há também os compostos orgânicos, como por exemplo, da classe das quinonas,^{53,54} e compostos organometálicos como as porfirinas e as ftalocianinas.⁵⁵

Em relação à natureza do eletrodo, a presença de grupos funcionais e uma maior área superficial costuma favorecer a eletrogeração de H₂O₂ devido ao maior número de sítios ativos disponíveis para a redução do O₂.⁵⁶ Assim sendo, recentemente há uma nova estratégia onde têm sido incorporados aos EDG materiais feitos de carbono que possuem maior área superficial, como por exemplo, tecidos finos, feltros e esponjas. Existe também a possibilidade de se realizar um tratamento nesses materiais, adicionando grupos funcionais como álcoois, carbonilas, aldeídos, entre outros, que possuem papel importante na RRO via 2-elétrons, assim como, aumentar suas áreas superficiais.⁵⁶⁻⁵⁷

O Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA), onde esta pesquisa foi realizada, tem contribuído extensivamente nas pesquisas relacionadas aos modificadores inorgânicos, orgânicos e organometálicos. Entretanto, ainda não havia sido estudada a incorporação de um tecido de carbono nos eletrodos de difusão gasosa feitos pelo grupo. Esta pesquisa visa colaborar com mais essa possibilidade no tratamento dado a esses eletrodos visando uma maior eletrogeração de H_2O_2 e também o deslocamento da faixa de potencial para valores mais próximos de zero, diminuindo assim, o gasto energético nos processos eletroquímicos usados para remoção de poluentes orgânicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi confeccionar eletrodos de difusão gasosa com e sem tecido de carbono para a realização de um estudo comparativo sobre a eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio em diferentes densidades de corrente. Posteriormente, estes eletrodos foram usados na remoção eletroquímica de uma emulsão comercial do inseticida clorpirifós aplicando-se os processos de oxidação química (H_2O_2), eletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa (40% - PTFE)

3.1.1 Limpeza das telas metálicas

Para reutilização das telas metálicas utilizadas nas pesquisas é feita uma limpeza para remoção do carbono das telas. Para tal, primeiro removeu-se o máximo de carbono possível delas com o auxílio de uma espátula de metal. Após isso, as telas foram deixadas cobertas com álcool isopropílico por 10 minutos no ultrassom. Em seguida, em ambiente externo ao laboratório, foi usada uma lavadora de alta pressão para facilitar a remoção das camadas de carbono mais difíceis de limpar. Depois, realizou-se uma lavagem com água de torneira e lixou-se (lixa nº320) até a remoção de todo material escuro da superfície da tela.

3.1.2 Preparação da suspensão com o Carbono Printex 6L

Para a preparação da suspensão, uma quantidade de aproximadamente 200 g de carbono Printex 6L foi colocada em um recipiente de vidro e deixada por 24 h em estufa a 120°C. Depois, pesou-se 40,0 g do material em um béquer de 600,0 mL e aos poucos, foram adicionadas 20,0 mL de água ultrapura. Na sequência, foi centralizada a haste de um agitador no béquer e em rotação mínima adicionou-se água ultrapura até que a suspensão atingisse aproximadamente 300,0 mL e ocorresse a formação de uma suspensão homogênea. Quando não havia mais nenhum pó de carbono na superfície da solução, ajustou-se a rotação para 420 rotações por minuto (rpm), permanecendo por mais 30 minutos.

3.1.3 Adição do politetrafluoretileno à suspensão e filtração da suspensão

Para a adição do politetrafluoretileno (PTFE) à suspensão, agitou-se vagarosamente a dispersão de PTFE 60% armazenada em geladeira e pesou-se 44,5 g em um béquer de 50,0 mL. Após isso, adicionou-se água ultrapura até que o béquer atingisse os 50,0 mL e misturou-se a solução usando um bastão de vidro. Em seguida, a solução contendo o PTFE foi adicionada quantitativamente na suspensão de carbono Printex 6L. Após o procedimento, a agitação foi mantida em 420 rpm por mais 80 minutos.

Para filtragem da suspensão foi usado sistema a vácuo utilizando papel filtro qualitativo colocado no funil de Buchner. A suspensão foi filtrada com o auxílio de uma piseta com água ultrapura e transferida para um pote de plástico que foi armazenado em um dessecador.

3.1.4 Confecção dos EDG

Para a confecção dos EDG, transferiu-se a massa de carbono seca deixando-a mais regular possível sobre a superfície de uma tela metálica colocada em um molde de aço. Após isso, colocou-se outra tela metálica por cima da massa e este molde foi levado para uma prensa, mostrada na Figura 5, onde foi aplicada uma temperatura de 11,5 toneladas por 2 horas.

Figura 5: Prensa hidráulica utilizada para a confecção dos eletrodos.

Fonte: autoria própria

Na confecção do EDG com tecido de carbono, usou-se o mesmo procedimento, com exceção da adição de um tecido de carbono por cima da massa e em contato direto com a tela metálica. Este tecido é quimicamente puro e termicamente estável, de 381 μ de espessura da marca Panex® 30, cortado nas mesmas dimensões do eletrodo sem o tecido.

3.2 Célula eletroquímica de bancada

Em uma célula com capacidade de 250,0 mL foram posicionados no mesmo compartimento o EDG (cátodo) de 20 cm² na parte inferior e o contra-eletródo de titânio platinizado (ânodo), além de um agitador mecânico como mostrada na Figura 6. Um banho termostático a 20°C foi acoplado ao sistema.

Figura 6 – Célula eletroquímica de bancada utilizada nos experimentos

Fonte: Autoria Própria

3.3 Eletrólises utilizando diferentes densidades de corrente

Para os experimentos de geração de H₂O₂, foi utilizada uma fonte de alimentação ajustável da marca Instrutherm, modelo FA-2030. Como eletrólito, utilizou-se o sulfato de potássio (K₂SO₄) 0,1 mol L⁻¹ em pH 3,0, ajustado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 50% (v/v). No estudo, foram aplicadas as seguintes densidades de correntes: 10, 25, 50, 75 e 100 mA cm⁻² por 90 minutos mantendo a pressurização do gás oxigênio a 0,2 bar e agitação constante. Antes de cada bateria de experimento foi feita uma ativação do eletrodo utilizando 10 mA cm⁻² e pressurização do gás oxigênio (0,2 bar) por 1h. Para as análises das concentrações de H₂O₂ foram retiradas alíquotas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

3.4 Quantificação do Peróxido de Hidrogênio

A quantificação do H_2O_2 foi realizada utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV mini-1240. Para cada alíquota de 0,5 mL retirada da célula eletroquímica foram adicionados 4,0 mL de solução $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Ressalta-se que as análises foram procedidas imediatamente após os experimentos para evitar qualquer problema relacionado à estabilidade do composto. Na presença de peróxido de hidrogênio há a formação de peroximolibdato, um complexo de cor amarelada, que absorve luz em 350 nm. Assim, a quantificação de peróxido de hidrogênio foi calculada pela equação de Lambert-Beer relacionando a concentração e a absorção de luz da molécula.

3.5 Cálculo da eficiência energética (EE)

Para avaliação da eficiência energética do processo foi utilizada a equação (20):

$$EE(\%) = \frac{n F C(\text{H}_2\text{O}_2) V}{I t} \times 100 \quad (20)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na RRO para produção de H_2O_2 ($n = 2$), F a constante de Faraday ($96,486 \text{ C mol}^{-1}$); $C \text{ H}_2\text{O}_2$ a concentração molar (mol L^{-1}), V o volume do eletrólito (L); I a corrente aplicada (A) e t o tempo da reação (s).

3.6 Degradação do inseticida comercial clorpirifós

3.6.1 Preparo das soluções

Para as degradações utilizou-se 280,0 mL de uma amostra comercial de clorpirifós (CP) (SABRE Dow AgroScience® - 45 m/v), preparadas em concentrações onde o CP variou de 38,2 a 47,9 mg L^{-1} . O eletrólito, assim como nos estudos de geração de H_2O_2 , foi preparado com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 3,0 ajustado com H_2SO_4 . Adicionou-se também 0,15 mmol de sulfato de ferro, FeSO_4 , para as degradações em que foram aplicados os processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton.

A emulsão comercial contendo o clorpirifós assemelha-se com uma pasta de cor branca e viscosa, como pode ser visto na Figura 7. Devido essa viscosidade,

alguns procedimentos foram adotados na tentativa de fazer com que a homogeneização das amostras fosse o mais parecido possível. Assim, o produto foi colocado em banho de ultrassom por 30 minutos e com uma espátula, pesou-se 1 g do produto utilizando um béquer. Posteriormente, foram adicionados 100,0 mL do eletrólito e a solução foi deixada sob agitação constante por 30 minutos. Logo após, para preparar o volume utilizado nas degradações, foram retirados 8,0 mL da solução estoque do produto comercial e transferiu-se para um béquer onde o volume foi completado até 280,0 mL.

Figura 7: Emulsão comercial do inseticida clorpirifós

Fonte: autoria própria

3.6.2 Condições e processos eletroquímicos utilizados

Todas as degradações foram feitas com a mesma fonte de alimentação ajustável da marca Instrutherm, modelo FA-2030 e com a célula eletroquímica de bancada de compartimento único onde foram realizados os estudos de geração de H_2O_2 . Foram utilizados os eletrodos de difusão gasosa e um contra eletrodo de titânio platinizado. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: densidades de corrente de 50 mA.cm^{-2} , agitação constante, temperatura a 20°C e gás O_2 pressurizado a 0,2 bar.

Os processos eletroquímicos aplicados foram: oxidação eletroquímica (H_2O_2), eletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Realizaram-se no mínimo duplicatas para cada processo num tempo de 90 minutos. Por último, foram

feitas duas degradações exaustivas utilizando a melhor condição observada para cada EDG com tempo total de 6 horas.

3.6.3 Cálculo do consumo energético

O cálculo do consumo energético (CE) é um importante parâmetro na avaliação de uma degradação. O gasto energético pode ser relacionado com a quantidade de matéria orgânica removida conforme a equação 21.

$$CE = \frac{E_{cel} i t}{1000 m} \quad (21)$$

Tal que E_{cel} é o potencial médio de célula (V), i é a corrente aplicada (A), t é o tempo de degradação (h) e m é a massa de carbono orgânico total removido (g).

3.6.4 Procedimento analítico

Todos os procedimentos analíticos foram feitos imediatamente após os experimentos para prevenir qualquer tipo de interferência nos resultados.

3.6.4.1 UV/Vis

Para análise qualitativa da degradação do CP, espectros na região do UV/Vis foram registrados utilizando um espectrômetro da Varian Cary 50 Scan na faixa de 200 a 800 nm utilizando uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm. Foram analisadas as alíquotas nos seguintes tempos: 0, 30, 60 e 90 minutos. Nas degradações exaustivas também foram analisadas as amostras nos tempos: 2, 3, 4, 5 e 6 horas de experimento. Antes de cada medida, diluiu-se a alíquota em metanol (1:3) uma vez que o composto é uma emulsão comercial que apresenta turbidez.

3.6.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para análise quantitativa sobre a remoção do CP comercial, utilizou-se um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo 20A com detector UV SPD-20 A. Para a fase estacionária foi usado uma coluna de fase reversa (C_{18} Varian Pursuit 5, 250 x 4,6 mm) e como fase móvel utilizou-se acetonitrila (M.Tedia) / água ultrapura (80:20), fluxo de 0,8 mL min⁻¹, temperatura de forno de 40 °C e comprimento de onda de 289 nm. O tempo de corrida foi de 15,0 minutos e assim como nas análises de UV/Vis, as alíquotas foram diluídas em metanol (1:1).

Para a confirmação e quantificação do CP, foi realizada uma curva analítica utilizando padrão da marca Sigma-Aldrich, Pestanal® com pureza de 99,9%.

3.6.4.3 Carbono Orgânico Total

No final de cada experimento fez-se a determinação da remoção da matéria orgânica utilizando um analisador de carbono orgânico total (COT) modelo TOC-VCPN Shimadzu.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodos de difusão gasosa

A Figura 8 mostra eletrodos de difusão gasosa que foram utilizados no experimento. Apesar da adição do tecido de carbono no eletrodo mostrado na parte inferior da foto, visualmente é difícil perceber qualquer diferença entre os dois.

Figura 8 – Eletrodo de difusão gasosa sem o tecido de carbono (foto superior) e com tecido de carbono (foto inferior)

Fonte: Autoria própria

Ressalta-se que nos experimentos realizados, o EDG com tecido de carbono foi colocado na célula de forma que a interface tecido/tela metálica fique em contato com o eletrólito. A Figura 9 esquematiza a disposição das diferentes partes dos eletrodos. Apesar da massa de carbono ser condutiva, ela contém PTFE, material não condutor. Sendo assim, com a adição do tecido de carbono espera-se minimizar a queda ôhmica no sistema devido a menor resistência na interface composta agora pelo tecido, à tela metálica e o eletrólito.

Figura 9 - Disposição das partes dos eletrodos de difusão gasosa

Fonte: Autoria própria

4.2 Eletrólises em diferentes densidades de corrente

A avaliação da eletrogeração de H_2O_2 utilizando os EDG foi feita através de eletrólises de duração de 90 minutos em diferentes densidades de corrente. A Figura 10 mostra os resultados obtidos.

Percebe-se que enquanto o EDG tem uma maior eletrogeração de H_2O_2 quando aplicadas as densidades de corrente de 25 mA cm^{-2} e 50 mA cm^{-2} , o EDG com tecido de carbono apresenta melhores resultados em densidades de corrente maiores, por exemplo, em 75 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} . O fato da corrente aplicada não ser diretamente proporcional à geração de peróxido de hidrogênio indica que há outros fatores envolvendo a ocorrência da reação de formação via 2-elétrons (eq.17) do que simplesmente a disponibilidade de elétrons. Ressalta-se também que devido à estrutura porosa dos eletrodos não há limitação quanto ao transporte de massa do oxigênio. Sendo assim, considera-se a ocorrência de reações secundárias a reação de interesse, como por exemplo, a formação de água via 4-elétrons (eq. 18) e a própria redução do H_2O_2 a água (eq. 19) em uma etapa posterior a sua formação.

Figura 10 - Eletrólises realizadas aplicando diferentes densidades de corrente (10, 25, 50, 75 e 100 mA cm⁻²) utilizando (a) EDG e (b) EDG com tecido de carbono. Todos os experimentos foram executados com controle de temperatura a 20 °C, pressurização de O₂ a 0,2 bar, volume total de 250,0 mL de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ em pH 3,0 ajustado com H₂SO e agitação constante.

Fonte: autoria própria

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra as concentrações de H_2O_2 após 90 minutos de eletrólise utilizando ambos os eletrodos em todas as densidades de corrente aplicadas.

Figura 11: Comparação da eletrogeração final de H_2O_2 entre os EDG em diferentes densidades de corrente

Fonte: Autoria própria

Percebe-se que nas eletrólises utilizando o EDG sem o tecido de carbono, a concentração do peróxido de hidrogênio diminuiu nas densidades de corrente maiores que 50 mA cm^{-2} , enquanto que há um aumento nessas concentrações quando usado o EDG com tecido de carbono. Este dado corrobora com a hipótese de que a adição do tecido de carbono minimiza a queda ôhmica do sistema ao diminuir a resistência proporcionada pelo PTFE presente na massa de carbono. Além disso, é possível que o tecido de carbono, devido a sua maior área superficial, aumente a disponibilidade de sítios ativos para a RRO.

4.3 Cinética da reação de formação do H_2O_2

Sobre a reação de formação do H_2O_2 podemos dizer que em meio ácido, ou seja, onde há grande disponibilidade de H^+ , a equação de velocidade vai depender do O_2 e da disponibilidade de elétrons. Nos experimentos realizados esses reagentes são fornecidos continuamente, fazendo parte então da própria constante

na equação de velocidade, que pode ser escrita como $v = k_{\text{obs}}$. Assim sendo, a constante de velocidade pode ser calculada pelo coeficiente angular de cada experimento, caracterizando uma reação de pseudo ordem zero. A Figura 12 mostra essas constantes cinéticas calculadas para os primeiros 15 minutos de experimento em todas as densidades de corrente.

Figura 12: Constantes cinéticas calculadas pelo coeficiente angular das retas obtidas pelos gráficos de concentração vs tempo nos primeiros 15 minutos de eletrólise em diferentes densidades de corrente.

Fonte: autoria própria

A diferença das constantes cinéticas pode ser atribuída à adição do tecido de carbono pelos mesmos pontos levantados para explicar a maior eletrogeração de H_2O_2 , ou seja, uma menor queda ôhmica e a maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção das moléculas de O_2 . Nota-se na Figura 12 que as constantes cinéticas seguem o mesmo comportamento visto na Figura 11, onde foi realizada a comparação entre os eletrodos sobre a concentração final após 90 minutos de eletrólise *versus* a densidade de corrente aplicada.

4.4 Eficiência energética

Um dos parâmetros para auxiliar na escolha da melhor condição a ser trabalhada é observando em qual das situações há maior geração de H_2O_2 e maior eficiência energética. Os resultados dos cálculos da eficiência energética são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Eficiência energética (eixo direito) e concentração de H_2O_2 (eixo esquerdo) em diferentes densidades de corrente utilizando (a) EDG e (b) EDG-TC

Fonte: Autoria própria

Nota-se que na Figura 13(a), quando foram aplicados 25 mA cm⁻² de densidade de corrente, gerou-se uma concentração de 310,29 mg L⁻¹ de H_2O_2 e uma eficiência energética de 65,19 %. Quando aplicados 50 mA cm⁻², os eletrodos apresentaram uma eficiência energética e uma eletrogeração de H_2O_2 semelhantes, sendo de 32,72 % e 40,59 % para o EDG sem e com o tecido de carbono respectivamente.

Percebe-se que conforme a densidade de corrente aumenta a eficiência energética diminui. Este dado pode ser mais bem visto no caso onde se obteve a maior concentração de H_2O_2 , quando foi aplicada a maior densidade de corrente no EDG-TC (100 mA cm^{-2}). Neste caso a eficiência energética foi de apenas 22,76 %, apesar da concentração de $433,28 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , mostrando que uma maior porcentagem da corrente aplicada foi direcionada para reações paralelas, como por exemplo, para a formação de água.

4.5 Degradação eletroquímica do inseticida clorpirifós

Antes dos experimentos de degradação do inseticida comercial, a curva analítica do CP foi obtida através de soluções de padrão externo nas concentrações: 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1} . A Figura 14 mostra o perfil cromatográfico do CP ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$). Seu tempo de retenção é 10.747 min.

Figura 14: Perfil cromatográfico obtido através de solução do CP $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, preparada a partir do padrão analítico.

Fonte: autoria própria

A curva analítica é apresentada na Figura 15. A seguinte equação foi obtida para a reta da área do pico *versus* a concentração do analito (mg L^{-1}): $y = 22801,16 x + 24791,46$ ($R^2 = 0,99631$).

Figura 15: Curva analítica referente ao clorpirifós realizada com padrão analítico.

Fonte: autoria própria

Para avaliação dos EDG foi realizado um estudo comparativo da remoção eletroquímica do CP aplicando-se os seguintes processos: eletroquímico (H_2O_2), eletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). As degradações foram feitas utilizando uma emulsão comercial do produto. Sobre a densidade de corrente utilizada nos experimentos, foram usados os resultados obtidos de concentração final de H_2O_2 gerados nos finais das eletrólises, constante cinética nos primeiros 15 minutos e os cálculos da eficiência energética e foi decidido que as degradações seriam feitas aplicando-se 50 mA cm^{-2}

O espectro do CP é caracterizado por uma banda em 295 nm referente ao anel piridínico com substituintes⁵⁸, porém como as amostras foram diluídas em metanol observou-se um pequeno deslocamento no comprimento de onda para 289 nm. As Figuras 16 e 17 mostram informações qualitativas obtidas nos espectros de absorção na região do UV-Vis sobre a remoção eletroquímica do inseticida.

Figura 16: Espectros na região do UV-Vis obtidos utilizando o EDG sem tecido de carbono aplicando os processos (a) eletroquímico, (b) eletro-Fenton e (c) fotoeletro-Fenton. Solução contendo aproximadamente 50 mg L⁻¹ de CP em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

Fonte: autoria própria

Figura 17: Espectros na região do UV-Vis obtidos utilizando o EDG com tecido de carbono aplicando os processos (a) eletroquímico, (b) eletro-Fenton e (c) fotoeletro-Fenton. Solução contendo aproximadamente 50 mg L⁻¹ de CP em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol

Fonte: autoria própria

Observa-se nos espectros UV/Vis obtidos que há um maior decaimento na absorbância quando aplicados os processos que utilizam os íons Fe^{2+} e um decaimento ainda maior quando utilizado o processo fotoeletro-Fenton. A Figura 18 mostra uma sequência de fotografias da célula de bancada nos tempos 0, 30, 60 e 90 minutos quando foi aplicado o processo eletro-Fenton.

Figura 18: Degradação do inseticida aplicando o processo eletro-Fenton nos tempos 0, 30, 60 e 90 minutos

Fonte: autoria própria

A remoção da concentração do CP foi comprovada através das análises de CLAE. A Tabela 5 mostra a porcentagem removida de CP nos diferentes processos eletroquímicos após os 90 minutos de degradação.

Tabela 5: Taxa de remoção da concentração do CP nos diferentes processos eletroquímicos após 90 minutos de degradação.

Processo eletroquímico	Taxa de remoção (%)	
	EDG	EDG-TC
H_2O_2	11,90	27,63
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	37,77	57,61
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	69,72	89,31

Fonte: autoria própria

Quanto aos processos eletroquímicos aplicados, constatou-se uma maior eficiência na degradação do CP na utilização do processo fotoeletro-Fenton, possivelmente devido ao fato da presença da luz ultravioleta regenerar os íons Fe^{2+} gerando assim uma maior quantidade de radicais hidroxilas, como mostrado na equação 10. Sobre o EDG com tecido de carbono, verificou-se que houve uma remoção de aproximadamente 20% maior do CP do que quando utilizado o EDG sem o tecido, o que pode ser explicado pela maior eletrogeração de H_2O_2 e uma cinética um pouco mais rápida apresentada por este eletrodo.

Para elucidar melhor como ocorre a degradação desse produto foram plotados gráficos 3D nos tempos de 0, 30, 60 e 90 minutos para os processos onde ocorre apenas oxidação química pelo H_2O_2 e pelo processo fotoeletro-Fenton. Esses gráficos foram apresentados nas Figuras 19 e 20 e contém uma numeração de 1 a 5 referentes aos picos observados no cromatograma. Nota-se que nos primeiros 30 minutos de experimento quase não há variação da concentração do CP mesmo no processo com a presença de luz UV.

Analisando estes gráficos percebe-se que há uma diminuição brusca dos picos 3, 4 e 5 nos 30 minutos iniciais. Acredita-se que esses picos podem ser associados com conservantes presentes na formulação comercial. Apenas depois da degradação desses compostos é que temos a degradação do CP. Na Figura 18(a), por exemplo, onde se obteve a menor taxa de degradação do CP, ainda é possível observarmos os picos 4 e 5 em 90 minutos de experimento.

Figura 19: Cromatogramas das degradações do CP utilizando EDG sem tecido de carbono nos processos (a) oxidação eletroquímica (H_2O_2) e (b) fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Densidade de corrente 50 mA cm^{-2} , tempo de degradação: 0, 30, 60 e 90 min

Fonte: autoria própria

Figura 20: Cromatogramas das degradações do CP utilizando EDG com tecido de carbono nos processos (a) oxidação eletroquímica (H_2O_2) e (b) fotoeletro-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Densidade de corrente 50 mA cm^{-2} , tempo de degradação: 0, 30, 60 e 90 min

Fonte: autoria própria

Para analisar o decaimento dos picos 3, 4 e 5 foram calculadas suas respectivas áreas integrando os picos dos cromatogramas obtidos. A Figura 21 mostra o gráfico da soma dessas áreas em relação aos 20 primeiros minutos de experimento nos diferentes processos eletroquímicos realizados.

Figura 21: Soma das áreas dos picos 3, 4 e 5 em relação aos 20 primeiros minutos de experimento nos processos de oxidação química (H_2O_2), eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton.

Fonte: autoria própria

Nota-se que o agente oxidante, H_2O_2 , sozinho é o menos eficiente na remoção desses picos nos primeiros minutos de experimento enquanto que no processo fotoeletro-Fenton há a remoção de 47 % da área total desses picos após 20 minutos de experimento. Assim sendo, a presença da luz ultravioleta teve um papel importante na remoção desses compostos e consequentemente na remoção do CP.

Com relação aos picos 1 e 2 observado nos cromatogramas, o pico 1, maioria das vezes, manteve-se constante durante as análises e pode ser relacionado com o volume morto. O pico 2, como observado nas Figuras 19 e 20, podem ser observados após 30 minutos de experimento e estão associados a possíveis intermediários ou subprodutos de degradação formadas durante o processo.

Além das degradações utilizando diferentes processos eletroquímicos em 90 minutos de experimento, foram feitas duas degradações exaustivas de duração de 6 horas, uma com cada eletrodo, aplicando o melhor processo observado, ou seja, o processo fotoeletro-Fenton. Essas degradações foram feitas nas mesmas condições das anteriores. A Figura 22 mostra a remoção do CP em 4 horas de experimento, ou seja, 240 minutos. Neste tempo, percebe-se que o CP já havia sido removido completamente.

Figura 22: Concentração de CP vs. tempo de eletrólise. Condições do experimento: densidade de corrente 50 mA cm⁻², K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0 ajustado com H₂SO₄, temperatura 20 °C e agitação constante

Fonte: autoria própria

Apesar de em ambas as degradações o CP ser removido 100 % após 4 horas de experimento, percebe-se que o eletrodo com tecido de carbono apresentou um decaimento mais rápido até os 90 minutos de experimento.

Por fim, a remoção da matéria orgânica total foi analisada a partir de medidas de carbono orgânico total no início e fim de cada degradação. O carbono orgânico total inicial variou nas amostras entre 622,0 mg L⁻¹ e 477,3 mg L⁻¹. Ressalta-se que essa variação ocorreu mesmo com os procedimentos feitos no preparo da amostra,

como detalhado no item 3.6.1. Assim, a porcentagem relacionada à taxa de conversão do produto a CO₂ foi calculada e apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Remoção de COT ao final das degradações nos diferentes processos eletroquímicos aplicados.

Processo eletroquímico	Remoção de COT (%)	
	EDG	EDG- MT
H ₂ O ₂	7,27	11,28
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	12,78	20,84
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV	18,89	21,24
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV 6 horas de experimento	56,25	57,99

Fonte: autoria própria

A mineralização da emulsão comercial contendo o CP não foi completa, o que significa que houve a formação de subprodutos. O melhor resultado obtido nos experimentos foi à remoção de 57,99% do carbono orgânico total após 6 horas de experimento.

Com relação aos custos do processo, é possível calcular o consumo energético através da equação 21 mostrada no item 3.6.3. Como as degradações foram feitas utilizando a mesma densidade de corrente, a pouca variação no consumo energético ocorreu devido ao potencial de célula médio. Os valores do consumo energético nos experimentos de 6 horas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Consumo energético das degradações exaustivas (t = 6h)

Processo eletroquímico	EDG		EDG-MT	
	E _{cel} (V)	CE (kW h g ⁻¹)	E _{cel} (V)	CE (kW h g ⁻¹)
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV 6 horas de experimento	6,48	0,47	5,91	0,41

Fonte: autoria própria

Estes valores podem ser comparados com uma pesquisa realizada por Alves (2014)⁵⁸, onde o mesmo produto comercial foi degradado utilizando eletrodos de diamante dopados com boro e obteve-se na mesma densidade de corrente (50 mA cm⁻²) o consumo energético de 0,35 kW h g⁻¹ para remoção de 71,5 % de carbono orgânico total. Apesar do valor abaixo dos calculados nessa pesquisa, ressalta-se que os eletrodos de difusão gasosa são confeccionados com materiais de baixo custo, diferentemente dos eletrodos de diamante. Sendo assim, os processos realizados nesta pesquisa, principalmente, o fotoeletro-Fenton, oferece uma opção viável para o tratamento de efluentes, mesmo em casos de produtos comerciais com uma concentração alta de matéria orgânica.

5. CONCLUSÃO

Primeiramente, concluiu-se que é possível a construção dos EDG utilizando o tecido de carbono sem dificuldades utilizando o método desenvolvido pelo grupo. Com relação aos resultados das eletrólises, notou-se um melhor desempenho do EDG-TC na eletrogeração de H_2O_2 , nas densidades de corrente 50, 75 e 100 mA cm^{-2} . Nessas densidades, as concentrações obtidas *in situ* de H_2O_2 foram respectivamente 15, 30 e 40% maiores que as obtidas utilizando o eletrodo sem o tecido de carbono. Este mesmo comportamento foi observado na eletrogeração *in situ* de H_2O_2 nos primeiros 15 minutos de experimento, significando uma melhor cinética nas densidades de corrente igual ou acima de 50 mA cm^{-2} para o EDG-TC. Com relação às eficiências energéticas calculadas, observam-se os melhores valores entre 40 % (50 mA cm^{-2} – EDG-TC) e 65% (25 mA cm^{-2} – EDG), que apesar de ser bons valores, indica que ainda é possível conseguir melhores resultados.

Sobre a remoção eletroquímica do CP verificou-se que o processo fotoeletro-Fenton obteve os melhores resultados removendo até 89,91% do composto em 90 minutos de experimento. Com relação aos eletrodos com tecido de carbono, em todos os processos eletroquímicos aplicados, houve uma remoção maior que 20% do composto em relação aos EDG sem tecido. Além disso, observou-se que para a remoção completa do CP utilizando a técnica fotoeletro-Fenton, foram necessárias 4 horas de experimento, com ou sem tecido.

A respeito da remoção da matéria orgânica, novamente a presença da luz ultravioleta no processo eletro-Fenton teve um papel importante, visto que em 6 horas de experimento foi possível a remoção de aproximadamente 60% do carbono orgânico total. Por fim, cálculos mostraram que o processo teve um consumo energético de 0,41 kW h g^{-1} , valor razoável para a remoção de um produto comercial com alta concentração de matéria orgânica refratária.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

A confecção dos eletrodos de difusão gasosa com o tecido de carbono possibilita outras opções para os trabalhos desenvolvidos sobre as modificações desses eletrodos, como por exemplo, a adição dos modificadores no tecido ao invés de misturá-los na massa do carbono. Isto resultaria em uma economia no uso dos reagentes e facilitaria ter sobre o tecido, uma melhor distribuição física desses modificadores.

Sobre a formulação do inseticida clorpirifós, pretende-se identificar os outros compostos presentes no produto, assim como os subprodutos ou intermediários gerados durante a degradação com o auxílio de outras técnicas analíticas como, por exemplo, a espectrometria de massas. Fazendo isso, é possível que possa se elucidar as rotas de degradação desse composto e de outros presentes na formulação.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 MORILLO, E.; VILLAVERDE, J.. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 586, p.576-597, maio 2017.
- 2 SPADOTTO, Cláudio Aparecido; GOMES, Marco Antonio Ferreira. **Riscos de contaminação**. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_42_210200792814.html>. Acesso em: 02 jan. 2019.
- 3 Ministério da Saúde. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília: Ministério da Saúde, 2016.
- 4 Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). **Ametrina**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/a11.pdf/06ee492f-745b-4da9-ae2d-a24bd84ae8e9>>. Acesso em: 12 mar. 2018.
- 5 POZZO, Anna da; PETRUCCI, Elisabetta; MERLI, Carlo. Electrogenation of hydrogen peroxide in seawater and application to disinfection. **Journal Of Applied Electrochemistry**, [s.l.], v. 38, n. 7, p.997-1003, 6 mar. 2008. Springer Nature.
- 6 PINHEIRO, Victor S. et al. Ceria high aspect ratio nanostructures supported on carbon for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 259, p.865-872, jan. 2018. Elsevier BV.
- 7 AGROLINK. **Bula Clorpirifós Fersol 480 EC**. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/clorpirifos-fersol-480-ec_3337.html>. Acesso em: 05 dez. 2018.
- 8 ISMAIL, M. et al. Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution. **Chemosphere**, [s.l.], v. 93, n. 4, p.645-651, out. 2013. Elsevier BV.
- 9 BBC Brasil. **De envenenamento a desorientação durante o voo, como os agrotóxicos afetam pássaros e abelhas**. Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2018/08/20/de-envenenamento-a-desorientacao-durante-o-voo-como-os-agrotoxicos-afetam-passaros-e-abelhas.ghtml>>. Acesso em: 05 jan. 2019.
- 10 Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. **PYRINEX 480 EC**. Disponível em: http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/PYRINEX_480_EC.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2019.
- 11 LACHENMEIER, Dirk W.; REHM, Jürgen. Comparative risk assessment of alcohol, tobacco, cannabis and other illicit drugs using the margin of exposure approach. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1-10, 30 jan. 2015. Springer Nature.
- 12 Ministério da Saúde. **Nota técnica – Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo forato**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117791/Nota%2BT%25C3%25A9cnica%2Bdo%2Bforato.pdf/334e0033-9b09-40a5-b060-1a1b11550718>>. Acesso em: 01 dez. 2018.
- 13 Ministério do Meio Ambiente. **Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo>>. Acesso em: 08 nov. 2018)

- 14 VILLA, Sara et al. Risk of POP mixtures on the Arctic food chain. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 36, n. 5, p.1181-1192, 5 jan. 2017. Wiley.
- 15 JEONG, C. H. et al. Occurrence and Toxicity of Disinfection Byproducts in European Drinking Waters in Relation with the HIWATE Epidemiology Study. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 21, p. 12120-12128, Nov 2012.
- 16 JYOTI, K.; PANDIT, A. Ozone and cavitation for water disinfection. **Biochemical Engineering Journal**, v. 18, n. 1, p. 9-19, APR 2004.
- 17 MEYER, Sheila T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 10, p.99-110, mar. 1994.
- 18 ARAUJO, Karla Santos de et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.387-401, 15abr. 2016.
- 19 PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
- 20 AYOUB, K. et al. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 10-28, Jun 15 2010.
- 21 CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, Jan 15 2016.
- 22 FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014.
- 23 PAN, Zhangweihao et al. In-situ electrosynthesis of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: A novel strategy for graphite felt activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 237, p.392-400, dez. 2018.
- 24 FLOTRON, V. et al. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**, v. 59, n. 10, p. 1427-1437, Jun 2005.
- 25 NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundaments and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, Mar-Apr 2007.
- 26 ABBAS, Iqbal; ZAHEER, Shoeb. Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: a Review. **American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics**, Georgia, v. 7, p.189-191, 2014.
- 27 ZHANG, Z. et al. Fabrication of graphene@graphite-based gas diffusion electrode for improving H₂O₂ generation in Electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 112-120, Jan 10 2018.

- 28 BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, Dec 2009.
- 29 CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 42, p. 6962-6984, 2006.
- 30 YANG, Sungeun et al. Toward the Decentralized Electrochemical Production of H₂O₂: A Focus on the Catalysis. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.4064-4081, 28 mar. 2018.
- 31 MATTOS, I. et al. Hydrogen peroxide: Importance and determination. **Quimica Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, MAY-JUN 2003.
- 32 Hans-joachim Riedl; Georg Pfeleiderer. **Production of Hydrogen Peroxide**. US n° 2,158,525, 3 out. 1936, 16 maio 1939
- 33 VERDAGUER-CASADEVALL, A. et al. Trends in the Electrochemical Synthesis of H₂O₂: Enhancing Activity and Selectivity by Electrocatalytic Site Engineering. **Nano Letters**, v. 14, n. 3, p. 1603-1608, Mar 2014.
- 34 YOUNG, M. N. et al. Tailoring Microbial Electrochemical Cells for Production of Hydrogen Peroxide at High Concentrations and Efficiencies. **Chemsuschem**, v. 9, n. 23, p. 3345-3352, Dec 2016.
- 35 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Quimica Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, Jul-Aug 2005.
- 36 ROCHA, R. S. et al. Development and evaluation of gas diffusion electrodes (GDE) for generation of H₂O₂ in situ and their application in the degradation of reactive blue 19 dye. **Quimica Nova**, v. 35, n. 10, p. 1961-1996, 2012.
- 37 BEATI, A. et al. Study of the ranitide degradation by H₂O₂ electrogenerated/fenton in a electrochemical reactor with gas diffusion electrode. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.
- 38 PEREZ, J. F. et al. Improving the Efficiency of Carbon Cloth for the Electrogeneration of H₂O₂: Role of Polytetrafluoroethylene and Carbon Black Loading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 44, p. 12588-12595, Nov 2017.
- 39 RAGNINI, C. A. R.; IGLIA, R. A.; BERTAZZOLI, R. Considerations on the hydrogen peroxide electrogeneration. **Quimica Nova**, v. 24, n. 2, p. 252-256, Mar-Apr 2001.
- 40 CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O. M.; YEAGER, E.; KHAM, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Springer, 1983
- 41 YANG, K. S.; MUL, G.; MOULIJN, J. A. Electrochemical generation of hydrogen peroxide using surface area-enhanced Ti-mesh electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 22, p. 6304-6309, Jun 30 2007
- 42 BLIZANAC, B. B.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 6, p. 2264-2271, Jan 20 2007.

- 43 SIAHROSTAMI, S. et al. Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design (vol 12, pg 1137-1143, 2013). **Nature Materials**, v. 13, n. 1, p. 97-97, Jan 2014.
- 44 OLOMAN, C.; WATKINSON, A. P. Electroreduction of oxygen to hydrogen-peroxide on fluidized cathodes. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 53, n. 3, p. 268-273, 1975.
- 45 PEREZ, T. et al. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in a filter-press flow cell using graphite felt as air-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 812, p. 54-58, Mar 1 2018.
- 46 SAKTHIVEL, M.; DRILLET, J. F. An extensive study about influence of the carbon support morphology on Pt activity and stability for oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 231, p. 62-72, 2018.
- 47 PRINTEX R L **Powder - MCF**, Conductive Carbon Black for Coatings & Polymers. Disponível em: <<http://www.thecarycompany.com/carbon-black-printex-l-powder-24w219>>. Acesso em: 02 jun. 2018.
- 48 AVEIRO, L. R. et al. Carbon-supported MnO₂ nanoflowers: Introducing oxygen vacancies for optimized volcano-type electrocatalytic activities towards H₂O₂ generation. **Electrochimica Acta**, v. 268, p. 101-110, Apr 1 2018.
- 49 PAZ, Edson C. et al. Evaluation of H₂O₂ electrogeneration and decolorization of Orange II azo dye using tungsten oxide nanoparticle-modified carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 232, p.436-445, 2018.
- 50 CARNEIRO, J. F. et al. Synthesis and Characterization of ZrO₂/C as Electrocatalyst for Oxygen Reduction to H₂O₂. **Electrocatalysis**, v. 8, n. 3, p. 189-195, May 2017.
- 51 ANTONIN, V. S. et al. W@Au Nanostructures Modifying Carbon as Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 713-720, Mar 2017.
- 52 SIMAS, P. S. et al. Carbon Modified with Vanadium Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. **Electrocatalysis**, v. 8, n. 4, p. 311-320, Jul 2017.
- 53 FORTI, J. C. et al. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylantraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, Mar 15 2007.
- 54 SARAPUU, A. et al. Electrocatalysis of oxygen reduction by quinones adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 22, p. 6376-6382, Sep 1 2010.
- 55 CHEN, R. et al. Unraveling Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on Carbon-Supported Fe-Phthalocyanine and Co-Phthalocyanine Catalysts in Alkaline Solutions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 48, p. 20689-20697, Dec 3 2009.
- 56 GARCIA-RODRIGUEZ, Orlando et al. Mineralization of electronic wastewater by electro-Fenton with an enhanced graphene-based gas diffusion cathode. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 276, p.12-20, jun. 2018. Elsevier BV.

57 GARCIA-RODRIGUEZ, Orlando. et al. Electrocatalytic Activity of Three Carbon Materials for the In-situ Production of Hydrogen Peroxide and Its Application to the Electro-Fenton Heterogeneous Process. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 14, n.4, p. 843-850, Aug 2016.

58 ALVES, Suellen Aparecida. **Remoção eletroquímica dos inseticidas organofosforados metil paration e clorpirifós utilizando eletrodos de diamante dopado com boro**. 2014. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.