Fernando Lindo Silva

Estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos de difusão gasosa modificados com 9,10-fenantraquinona para aplicação no tratamento de efluentes contendo os antibióticos amoxicilina e ampicilina

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza

São Carlos

2018

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

Tese de doutorado

Estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos
de difusão gasosa modificados com 9,10-fenantraquinona para
aplicação no tratamento de efluentes contendo os antibióticos
amoxicilina e ampicilina

Fernando Lindo Silva

Orientador: Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos
2018

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente ao Professor Marcos pela orientação e paciência nesses quase oito anos de trabalho;
- Aos meus pais, Valmir e Maria, que sempre apoiaram minhas decisões, lutaram pelos meus sonhos e nunca mediram esforços para que minha formação fosse completa, mesmo estando longe;
- Ao meu irmão, Filipe, pelo carinho e conversas jogadas fora;
- Aos meus avós, primos, primas, tios e tias, pelas orações e por acreditarem no meu trabalho.
- A todos meus amigos do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Ambientais pelo apoio e ajuda durante a realização de experimentos e discussões científicas;
- Aos técnicos Guto e Benê, por todo o apoio prestado durante o trabalho;
- Ao Matheus Kronka, meu primeiro orientando e meu orgulho, por toda a grande ajuda dentro deste trabalho;
- Ao Paulo Junior e Leandro Trevellin por todo o companheirismo dentro e fora do laboratório;
- Às minhas queridas do ritmo 'ragatanga': Veva, Thaís e Lorena, pela terapia em grupo e risadas!
- Aos ex-membros do GPEA: Jussara, Robson e Pimpão, pela contribuição nas discussões e pela amizade;
- Aos amigos de longa data, que acompanharam o início de toda essa jornada em 2007 e que me dão forças até hoje: Gabi, Buru (Fernando), Nadia e Perdigo (Gabriel)
- Aos amigos bragantinos de muitos e muitos anos, que sempre me acompanharam, mesmo com a enorme distância e nunca se importaram em ser diferentes dos demais: Tássia, Flávia, Camila, Felipe, Cindy, Imoto, Larissa;
- Ao meu querido cardume, por me mostrarem, todos os dias, que está tudo bem em ser a gente mesmo, que preconceito é única e exclusivamente falta de conhecimento e que é possível se divertir com muito pouco quando se tem as melhores pessoas ao seu lado: Adrian, Alysson, Paulete, Buru; aos companheiros 'vidas' de carnaval: Du e Wesley e à minha cúpula capricorniana: Fabio e Leandro.

- Ao meu amigo Leonardo Botelho, por ser muitas vezes meu confidente, pelo companheirismo, pela companhia no melhor carnaval da vida e por me ajudar com formatações e referências;
- Aos Professores Romeu e Joelma, Ana e Janice por estarem presentes na minha banca de qualificação, me orientando quando necessário;
- À Gislei, Dani e Andréia da secretaria da Pós-Graduação, por toda a paciência e apoio em um momento tão complicado;
- Ao meu Professor Manuel Rodrigo, pela supervisão durante o estágio de doutorado no exterior, em seu grupo de pesquisa na Universidad de Castilla-La Mancha, na Espanha;
- Às minhas amigas brasileiras que foram as melhores companhias na Espanha: Dawany e Gabi;
- A mis compañeros de laboratorio y amigos de la Universidad de Castilla-La Mancha por toda la ayuda con mi trabajo y con el nuevo idioma: Mayra, Martin, Julia, Maria, José Fernando, David, Maria José, Javi, Eulalia, Silvia, Sandra, Belen. En especial, a las mejores chicas de España, mis víboras favoritas: Inma, Nuria y Alexandra, muchas gracias por todo;
- Aos meus companheiros de aventuras e risadas por toda a Europa, os queridinhos do 'Felices los 3': Camila e Jorge;
- Aos funcionários do Campus 2, Fabiano e Edivânia;
- Ao Instituto de Química de São Carlos e aos funcionários;
- À todos os membros da banca;
- À FAPESP pela bolsa de doutorado (Processo 2013/16690-6) e pela bolsa BEPE de estágio no exterior (Processo 2016/11672-8)
- E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho, me deixando algum aprendizado e compartilhando comigo momentos importantes.

“Alguns homens vêem as coisas como são,

E dizem ‘por que?’

Eu sonho com as coisas que nunca foram

E digo ‘por que não?’”

“Não há progresso sem mudança.

E, quem não consegue mudar a si mesmo,

Acaba não mudando coisa alguma”

George Bernard Shaw

RESUMO

Fármacos tem sido foco de diversas estudos e pesquisas devido à constatação de sua ocorrência em diversos compartimentos ambientais. Esses compostos, com destaque para os antibióticos, apresentam biodegradação limitada e contínua introdução nos sistemas hídricos devido ao descarte incorreto, eliminação por excreção de parte da dose ingerida e, principalmente, pelo processo de fabricação nas indústrias farmacêuticas. Como as formas convencionais de tratamento têm se mostrado pouco efetivas, a tecnologia eletroquímica associada aos processos oxidativos avançados (POA) têm se mostrado uma maneira eficiente na degradação desses compostos. Em diversos estudos, os eletrodos de difusão gasosa (EDG) são apresentados como uma opção promissora no que diz respeito à eletrogeração de peróxido de hidrogênio, uma das principais fontes de radical hidroxila utilizado nos POA. Nesse aspecto, surgem estudos sobre modificadores que podem atuar como catalisadores nesse processo. Neste trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico de dois modificadores orgânicos suportados em matriz condutora de carbono Printex 6L. Os compostos orgânicos escolhidos, pertencentes a classe das quinonas, foram a 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA) e a 9,10 fenantraquinona (FQA). Os estudos foram realizados em um eletrodo de disco/anel rotatório (RRDE), depositando-se uma microcamada porosa, contendo ou não o modificador, sobre o carbono vítreo deste eletrodo. Através dos resultados de voltametria cíclica e linear pode-se avaliar a geração de peróxido de hidrogênio, que foi superior para as microcamadas com adição dos modificadores. O material com 0,5% (m/m) de FQA mostrou-se o mais eficiente entre todos, com 30% de rendimento a mais quando comparado à matriz Printex e 6% maior quando comparada a mesma quantidade de TBA na produção do peróxido. Estudou-se também a eficiência da FQA para a produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir da reação de redução do oxigênio gasoso (O_2), em eletrodos de difusão gasosa (EDG). Considerando os cinco eletrodos estudados (Printex não modificado e modificado com 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0% de FQA) foi realizada uma avaliação sobre qual eletrodo seria o mais apto a ser utilizado nos trabalhos de degradação dos fármacos. Para isso fez-se a análise da concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerada, o consumo energético e a cinética envolvida no processo. Os resultados mostraram um aumento significativo na produção de peróxido para os eletrodos modificados com 0,5 e 1,0% de FQA. Sendo que o eletrodo sem modificação atingiu um máximo de 215 ppm de H_2O_2 em um potencial de -1,4 V com um consumo energético de 29 kWh kg^{-1} de H_2O_2 . O eletrodo modificado com 0,5% de FQA alcançou 566 pmm de H_2O_2 em um potencial de -1,4 V com um consumo energético de 14 kWh kg^{-1} de H_2O_2 . Estudou-se também a degradação dos antibióticos amoxicilina e ampicilina (AMX e AMP) com anodos condutores comerciais de diamante dopados com boro. A influência da densidade de corrente aplicada (15, 30 e 60 mA cm^{-2}) para o mesmo eletrólito de suporte (3 g / L de Na_2SO_4) e a mesma concentração inicial de antibióticos (100 mg dm^{-3} cada) foi avaliada. A mineralização total dos antibióticos foi atingida. Além disso, o processo foi encontrado para ser mais eficiente na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} . Os resultados demonstram a importância dos processos eletroquímicos mediados na degradação de AMX e AMP. Esta influência foi confirmada por alguns testes em que a eletrólise foi acoplada à radiação UV ou à radiação ultrassônica. O uso de radiação UV resulta em uma degradação menos eficiente, enquanto que o ultrassom melhora um pouco a taxa de mineralização quando comparado ao processo eletrolítico simples.

ABSTRACT

Drugs have been the focus of several studies and researches due to the finding of their occurrence in several environmental compartments. These compounds, especially antibiotics, present limited biodegradation and continuous introduction into water systems because of incorrect disposal, elimination by excretion of part of the ingested dose and, mainly, by the manufacturing process in the pharmaceutical industries. As conventional mode of treatment have been shown to be ineffective, electrochemical technology associated with advanced oxidative processes (POA) has been shown to be an efficient way of degradation of these compounds. In several studies, gas diffusion electrodes (EDG) are presented as a promising option with respect to hydrogen peroxide electrogeneration, one of the main sources of hydroxyl radical used in POAs. In this aspect, studies on modifiers appear that can act as catalysts in this process. In this work the electrochemical behavior of two organic modifiers supported in Printex 6L carbon matrix was studied. The organic compounds chosen, belonging to the class of quinones, were 2-tert-butyl-9,10-anthraquinone (TBA) and 9,10-phenanthraquinone (FQA). The studies were performed on a rotating disk / ring electrode (RRDE), depositing a porous micro-layer, containing or not the modifier, on the glassy carbon of this electrode. Through the results of cyclic and linear voltammetry the generation of hydrogen peroxide can be evaluated, which was superior to the micro-layers with addition of the modifiers. The material with 0.5% (w / w) of FQA was the most efficient of all, with 30% more yield when compared to the Printex matrix and 6% higher when compared to the same amount of TBA in peroxide production . It was also studied the efficiency of the FQA for the production of hydrogen peroxide (H_2O_2) from the reduction reaction of gaseous oxygen (O_2) in gaseous diffusion electrodes (EDG). Considering the five electrodes studied (Printex not modified and modified with 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0% of FQA) an evaluation was made on which electrode would be the most suitable to be used in the degradation works of the drugs. For that, the analysis of the hydrogen peroxide concentration, the energy consumption and the kinetics involved in the process were analyzed. The results showed a significant increase in peroxide production for electrodes modified with 0.5 and 1.0% of FQA. Since the unmodified electrode reached a maximum of 215 ppm of H_2O_2 at a potential of -1.4 V with an energy consumption of 29 kWh kg⁻¹ of H_2O_2 . The electrode modified with 0.5% of FQA reached 566 pmm of H_2O_2 at a potential of -1.4 V with an energetic consumption of 14 kWh kg⁻¹ of H_2O_2 . The degradation of antibiotics amoxicillin and ampicillin (AMX and AMP) with commercial boron-doped diamond conducting anodes was also studied. The influence of the applied current density (15, 30 and 60 mA cm⁻²) for the same support electrolyte (3 g / L Na₂SO₄) and the same initial concentration of antibiotics (100 mg dm⁻³ each) was evaluated. Total mineralization of antibiotics was achieved. In addition, the process was found to be more efficient at current density of 30 mA cm⁻². The results demonstrate the importance of the electrochemical processes mediated in the degradation of AMX and AMP. This influence was confirmed by some tests in which the electrolysis was coupled to UV radiation or to ultrasonic radiation. The use of UV radiation results in less efficient degradation, while ultrasound improves the rate of mineralization somewhat compared to the simple electrolyte process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da (a) amoxicilina e da (b) ampicilina.....	21
Figura 2. Reação de obtenção do peróxido de hidrogênio proposta por Kirchner et al ²⁷	27
Figura 3. Mecanismo da reação de redução do oxigênio molecular em meio ácido	30
Figura 4. Esquema ilustrativo de um RRDE; a) vista lateral e b) vista frontal.....	31
Figura 5. Representação do sistema hidrodinâmico devido à rotação aplicada ao RRDE e do deslocamento periférico da solução ^{36,38}	32
Figura 6. Estrutura molecular da 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA)	34
Figura 7. Estrutura molecular da 9,10-fenantraquinona (FQA).....	34
Figura 8. Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa.....	36
Figura 9. Esquema da Célula Eletroquímica utilizada nos ensaios com RRDE. (A) eletrodo de disco-anel rotatório, (B) e (E) contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O capilar de Luggin é representado pela letra (D) e a placa de vidro sinterizado	41
Figura 10. Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) agitador mecânico; (B) eletrodo de referência (Ag/AgCl); (C) contra eletrodo (tela de platina), (D) eletrodo de trabalho (EDG ou EDGM) e (E) abertura para passagem de gás (oxigênio e nitrogênio). Condições: 400 mL de K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5	43
Figura 11. Imagem do eletrodo de difusão gasosa produzido	44
Figura 12. Prensa utilizada na confecção dos eletrodos	44
Figura 13. Mecanismo de oxirredução em meio ácido da TBA e da FQA, sendo o grupo R = Terc-butil, sendo I = antraquinona e II = hidroquinona	49
Figura 14. Voltametria cíclica em RRDE do carbono vítreo, no intervalo de +0,6 à - 0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,6 V.....	50
Figura 15. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de carbono Printex, no intervalo de potencial de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , Adicionou-se o voltamograma do carbono vítreo para efeito comparativo. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,8 V.....	51
Figura 16. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de carbono Printex, no intervalo de potencial de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,8 V	52

Figura 17. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de Pt/C, no intervalo de potencial de +0,9 a -0,4 V (vs Ag/AgCl), com velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,9 V.....	53
Figura 18. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de TBA, no intervalo de +0,6 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V..	54
Figura 19. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de TBA, no intervalo de 0,0 a -0,5 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s ⁻¹	55
Figura 20. Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre I e II em solução saturada de N ₂ , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O ₂	56
Figura 21. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de FQA, no intervalo de +0,6 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V..	57
Figura 22. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de FQA, no intervalo de 0,0 a -0,5 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s ⁻¹	58
Figura 23. Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre I e II em solução saturada de N ₂ , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O ₂	59
Figura 24. Voltametria cíclica das microcamadas porosas da matriz Printex, sendo comparados os valores de corrente obtidos para as temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, no intervalo de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mVs ⁻¹ . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V	60
Figura 25. Voltametria linear do carbono vítreo em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ . Intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial.....	61
Figura 26. Voltametria linear do carbono vítreo em RRDE, ajustado para os valores de corrente, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ . Intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial	62
Figura 27. Voltametria linear da microcamada porosa da matriz Printex em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ . Intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial	63

- Figura 28.** Voltametria linear da microcamada porosa de Pt/C em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial de $+1,0$ a $-0,3 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial.....64
- Figura 29.** Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex e das diferentes porcentagens de FQA, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial.....65
- Figura 30.** Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio das diferentes porcentagens de FQA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)69
- Figura 31.** Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl).69
- Figura 32.** Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex e das diferentes porcentagens de TBA, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial.....70
- Figura 33.** Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)73
- Figura 34.** Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)73
- Figura 35.** Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial...75
- Figura 36.** Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio na matriz Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)77
- Figura 37.** Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos na matriz Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm , no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl).77
- Figura 38 (a e b).** Voltametria de varredura linear de nitrogênio e oxigênio realizadas com os eletrodos de Matriz Printex (a) e EDGM (FQA 0,5%) (b). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$ e velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$79

Figura 39. Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de Matriz Printex EDG (a). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos.....81

Figura 40. Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de Matriz Printex EDG (a) em célula eletroquímica de bancada.84

Figura 41. Constante cinética global para os 25 primeiros minutos de eletrólise versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com os eletrodos de Matriz Printex (a e b) e EDGM (FQA $0,1\%$) (a) e EDGM (FQA $0,5\%$) (a); e EDGM (FQA $1,0\%$) (b) e EDGM (FQA $2,0\%$) (b) em célula eletroquímica de bancada88

Figura 42. Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de Matriz Printex EDG (a)89

Figura 43. Decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15 , 30 e 60 mA cm^{-2} 94

Figura 44. O decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com a mesma densidade de corrente 30 mA cm^{-2} , utilizando irradiação UV ou ultrassônica (baixa e alta frequência)98

Figura 45. Decaimento relativo da concentração de DQO em função do tempo da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15 , 30 e 60 mA cm^{-2} 99

Figura 46. Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15 , 30 e 60 mA cm^{-2} 101

Figura 47. Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com a mesma densidade de corrente, 30 mA cm^{-2} utilizando radiação UV ou ultrassônica (baixa e alta frequência). 103

Figura 48. Valores de pH e condutividade em função do tempo da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15 , 30 e 60 mA cm^{-2} 105

Figura 49. Concentração de oxidantes em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻² 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de oxidação de alguns agentes oxidantes	24
Tabela 2. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados	25
Tabela 3. Valores para inclinação de reta do gráfico de Koutecký-Levich na rotação de 900 rpm para as diferentes porcentagens de FQA, Printex puro e plantina	66
Tabela 4. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para FQA (%)	68
Tabela 5. Valores do número de elétrons transferidos para FQA	68
Tabela 6. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para TBA (%)	72
Tabela 7. Valores do número de elétrons transferidos para TBA	72
Tabela 8. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para a matriz Printex em diferentes temperaturas (%)	76
Tabela 9. Valores do número de elétrons transferidos para a matriz Printex em diferentes temperaturas	76
Tabela 10. Todas as experiências de degradação realizadas usando o eletrodo de diamante.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

POA: Processos Oxidativos Avançados

H₂O₂: Peróxido de Hidrogênio

COS: Compostos Orgânicos Sintéticos

ETE: Estações de Tratamentos de Esgotos

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

RRDE: Eletrodo Disco-Anel Rotatório

•OH: Radical Hidroxila

TBA: 2-terc-butil-9,10-antraquinona

FQA: 9,10-fenantraquinona

VC: Voltametria Cíclica

VL: Voltametria de varredura linear

TOC: Carbono Orgânico Total

DQO: Demanda Química de Oxigênio

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Água.....	19
2.2	Antibióticos e o meio ambiente	19
2.2.1	Antibióticos betalactâmicos: amoxicilina e ampicilina	20
2.3	Processos eletroquímicos	22
2.3.1	Processos eletroquímicos diretos	22
2.3.2	Processos eletroquímicos indiretos	24
2.4	Processos Oxidativos Avançados	24
2.5	Síntese de peróxido de hidrogênio.....	26
2.6	Geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio.....	27
2.7	Reação de redução do oxigênio (RRO)	29
2.8	Eletrodos de disco/anel rotatório (RRDE)	31
2.9	Adição de compostos à matriz	33
2.9.1	Adição de compostos orgânicos ao carbono	33
2.9.2	Materiais escolhidos como modificadores	33
2.10	Eletrodos de difusão gasosa	35
3	OBJETIVOS	38
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Experimentos em eletrodo de disco/anel rotatório (RRDE)	39
4.1.1	Materiais e reagentes	39
4.1.2	Preparação dos pigmentos catalíticos	39
4.1.3	Preparação da microcamada porosa.....	40
4.1.4	Medidas eletroquímicas utilizando RRDE.....	40
4.2	Experimentos em eletrodo de difusão gasosa (EDG)	42
4.2.1	Célula eletroquímica de bancada	42
4.2.2	Preparação dos eletrodos de difusão gasosa.....	43
4.2.2.1	Preparação da massa catalítica	43
4.2.2.2	Confecção dos eletrodos.....	44
4.2.3	Ensaio de voltametria de varredura linear	45
4.2.4	Ensaio de eletrólise em célula eletroquímica	45
4.2.5	Quantificação do peróxido de hidrogênio	45
4.3	Degradação dos antibióticos	46

4.3.1	Degradação em reator eletroquímico	46
4.3.2	Procedimentos de análise das degradações	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização e estudo dos modificadores utilizando RRDE	48
5.1.1	Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	48
5.1.1.1	Voltametria cíclica: carbono vítreo	50
5.1.1.2	Voltametria cíclica: microcamada da matriz Printex	51
5.1.1.3	Voltametria cíclica: microcamada de Pt/C	52
5.1.1.4	Voltametria cíclica: microcamadas com TBA	53
5.1.1.5	Voltametria cíclica: microcamadas com FQA	56
5.1.1.6	Voltametria cíclica: matriz Printex em diferentes temperaturas.....	59
5.1.2	Estudos de voltametria de varredura linear da RRO	60
5.1.2.1	Voltametria de varredura linear: carbono vítreo	61
5.1.2.2	Voltametria de varredura linear: microcamada da matriz Printex	62
5.1.2.3	Voltametria de varredura linear: microcamada porosa de Pt/C	64
5.1.2.4	Voltametria de varredura linear: microcamadas porosas com FQA ...	65
5.1.2.5	Voltametria de varredura linear: micromadas porosas com TBA	70
5.1.2.6	Voltametria de varredura linear: microcamadas com matriz Printex em diferentes temperaturas.....	74
5.2	A eletrogeração de H ₂ O ₂ in situ utilizando eletrodos de difusão gasosa modificados com FQA.....	78
5.2.1	Voltametria de varredura linear com EDG/EDGM	78
5.2.2	Ensaio de eletrólise a potencial constante	80
5.2.3	Cinética do processo	87
5.2.4	Cálculo do consumo energético.....	89
5.3	Degradação eletroquímica de amoxicilina e ampicilina.....	93
5.3.1	Resultados de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	93
5.3.2	Resultados de carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO)	99
5.3.3	Considerações sobre as degradações	104
5.3.4	Espécies oxidantes.....	106
6	CONCLUSÕES	109
7	REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, assim como o desenvolvimento da sociedade moderna, fez com que a demanda de alimentos, medicamentos e outros produtos tivesse um aumento significativo. Em paralelo, o desenvolvimento tecnológico e industrial para suprir essa necessidade aumentou a interferência do homem no meio ambiente, quer seja na produção e/ou consumo, ou mesmo na extração de recursos naturais.

A consequência direta desse processo de desenvolvimento é o aumento considerável da quantidade dos poluentes gerados. Sendo assim, tanto a pressão financeira e social para desenvolvimento sustentável, bem como a baixa disponibilidade de água em algumas regiões faz necessário investimentos em pesquisas na elaboração de novos e/ou mais eficientes sistemas de tratamento de resíduos.^{1,2}

No ramo da indústria farmacêutica, uma classe de fármacos que merece grande destaque são os antibióticos, devido não somente ao seu grande consumo quanto ao risco à saúde quando ministrado de forma equivocada. Atualmente, grandes quantidades de recursos são destinadas à produção e ao desenvolvimento de novos fármacos e, nesse cenário, a indústria de produtos farmacêuticos ganhou um destaque cada vez maior, tanto no cenário nacional quanto internacional. Como consequência desse constante crescimento, ocorre um agravamento nas questões que tangem a contaminação do meio ambiente por essa classe de substâncias. Parte da concentração ministrada é eliminada de forma natural, e essa quantidade eliminada nos esgotos chega aos corpos d'água, contaminando-os. A contaminação por fármacos de alguns ecossistemas foi apresentada por trabalhos da literatura, identificando esse problema em várias regiões do mundo.³⁻⁴

A fonte de contaminação principal é a produção industrial farmacêutica, englobando desde a pesagem da matéria-prima até a embalagem e o armazenamento do produto final. Apesar dos processos na produção de fármacos passarem constantemente por um processo de otimização, muitos precisam de um tratamento específico antes que o efluente proveniente desta atividade industrial seja descartado.

Dentre as operações que mais geram efluentes estão: lavagem e limpeza das áreas de pesagem e fabricação e também de tanques, reatores e equipamentos.^{1-3,5}

Outra possível fonte de geração de efluente é a inutilização ou descarte de lotes de medicamentos com prazos de validade vencidos. Segundo as Legislações Estadual e Federal, o devido tratamento e destino final dos resíduos e efluentes gerados nas indústrias farmacêuticas são de responsabilidade da empresa, ficando a sua fiscalização a cargo do órgão de controle ambiental estadual.^{6,7}

Os dois processos mais utilizados de tratamento efluentes contendo compostos orgânicos são a oxidação química e digestão biológica. Tratando-se de oxidação química deve-se considerar o alto consumo de produtos altamente oxidantes e o aumento do volume final do efluente tratado, e a ocorrência da formação de compostos organoclorados, de maior toxicidade.³

No caso do tratamento biológico, a presença de algumas substâncias biologicamente ativas, como os antibióticos, podem provocar a mutação e/ou morte do substrato bacteriológico que é responsável pelo processo fermentativo de degradação dos poluentes. A presença de princípios ativos comumente utilizados em antibióticos, quimioterápicos, analgésicos e antiinflamatórios podem tornar este tipo de tratamento ineficaz.³

Todas essas evidências mostram que a contaminação do meio ambiente por substâncias biologicamente ativas é um problema generalizado, pois, na maioria das cidades brasileiras, as técnicas de tratamento de água e esgoto são ineficazes na remoção dessas substâncias e promovem assim, um fator de acúmulo em determinadas regiões. O acúmulo dessas substâncias pode influenciar de maneira negativa o meio ambiente, por exemplo, causando a extinção de algumas espécies a partir da feminilização de determinadas espécies de peixes.³

O desenvolvimento dos processos oxidativos avançados (POA) tem se destacado cada vez mais no tratamento desse tipo de efluente, visto que nesse processo há a mineralização da maioria dos contaminantes orgânicos. Esse processo, que utiliza o radical hidroxila como oxidante, pode degradar inúmeros compostos orgânicos, de uma maneira limpa e não seletiva. A geração do radical hidroxila pode ser processada de diversas maneiras, mas no presente estudo a principal fonte é o peróxido de hidrogênio (H₂O₂).⁸

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água

A água é um dos constituintes inorgânicos essenciais para a manutenção da vida no planeta Terra e está presente em grande quantidade, aproximadamente 1400 milhões de km³. No entanto, desta quantidade total, apenas 0,015% está disponível para consumo humano. Estima-se que de cada 1000 L de água disponível no Planeta, somente 6,15 L é própria para consumo.⁹

O ciclo hidrológico atinge todos os seres vivos visto que está presente em todos os compartimentos ambientais, sendo assim, quando há a contaminação de um corpo d'água por substâncias tóxicas ou organismos patógenos, todos os níveis estão suscetíveis a doenças ou até mesmo a morte. Sendo assim, a conservação da boa qualidade da água é de imprescindível importância para a saúde pública.⁹

A poluição dos recursos hídricos pode ocorrer de diversas maneiras, como por exemplo, pelo descarte descontrolado de esgoto industrial e doméstico ou pela utilização inadequada de insumos agrícolas. Em muitos casos, os contaminantes que são liberados nas águas residuais são os denominados compostos orgânicos sintéticos (COS), os quais podem resistir aos tratamentos convencionais de água e esgoto chegando até os seres vivos. Estima-se que somente 1500 substâncias apresentam dados de ecotoxicidade tabelados, fazendo com que haja uma grande dificuldade na avaliação dos danos que estes poluentes podem causar.⁹

2.2 Antibióticos e o meio ambiente

Os antibióticos estão entre a classe de fármacos mais utilizada na medicina humana e veterinária podendo desempenhar basicamente duas funções: podem atuar como agentes de crescimento em algumas espécies de animais ou, simplesmente, com propósitos terapêuticos.¹⁰

Alguns estudos mostram que muitos antibióticos, principalmente os de uso veterinário, possuem uma significativa persistência em águas superficiais, tanto em

situações anaeróbias como aeróbias. Outros estudos apontam a presença desses compostos em afluentes e efluentes de tratamento de esgotos, em concentrações muito baixas, na escala de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$.¹¹

A maior questão relacionada à presença de antibióticos nos sistemas aquáticos, é que estes podem promover a resistência bacteriana. Esse fator fez com que aumentasse de maneira significativa o número de discussões e estudos relacionados à relevância da eliminação destes compostos em sistemas de tratamento de efluentes.

As indústrias farmacêuticas aparecem como principais contribuintes para a contaminação desses sistemas, visto que, além de participarem com a fabricação dos antibióticos usados em tratamentos de humanos e/ou de animais, descartam resíduos que, futuramente, podem ser encontrados em sistemas naturais de água. Estima-se que cerca de 90% dos antibióticos consumidos por seres humanos e animais, são excretados pela urina e fezes diretamente no sistema de esgotos. Um outro problema identificado é utilização indiscriminada de antibióticos como promotores de crescimento dentro da pecuária, fazendo com que esses compostos sejam utilizados cada vez mais.^{1,12-14}

2.2.1 Antibióticos betalactâmicos: amoxicilina e ampicilina

Os antibióticos de origem natural e seus derivados semi-sintéticos compreendem a maioria dos antibióticos em uso clínico e podem ser classificados em β -lactâmicos (penicilinas, cefalosporinas, carbapeninas, oxapeninas e monobactamas), tetraciclina, aminoglicosídeos, macrolídeos, peptídicos cíclicos (glicopeptídeos, lipodepsipeptídeos), estreptograminas, entre outros (lincosamidas, cloranfenicol, rifamicinas etc). Os antibióticos de origem sintética são classificados em sulfonamidas, fluoroquinolonas e oxazolidinonas

A utilização dos antibióticos betalactâmicos a partir do final da II Guerra Mundial representou uma enorme contribuição para as ciências médicas. Esses medicamentos continuam muito utilizados devido à alta eficiência, ao baixo custo e aos poucos efeitos colaterais. Embora os antibióticos da família dos betalactâmicos possuam grande eficácia no combate à maioria das bactérias patogênicas, ao longo

dos anos de utilização algumas linhagens de bactérias desenvolveram resistência a estes. O desenvolvimento de resistência é uma consequência inevitável da pressão seletiva imposta pelo uso generalizado e disposição inadequada dos antibióticos.

A amoxicilina (AMX) e a ampicilina (AMP) são antibióticos aminopenicilâmicos (dentro da classe das penicilinas) de amplo espectro, amplamente usados na medicina humana e veterinária (Figura 1). Os estudos, referentes a essas moléculas, tem crescido e são decorrentes da sua presença em diferentes compartimentos ambientais. Um monitoramento realizado em Estações de Tratamentos de Esgotos (ETE) localizadas em diferentes regiões da Itália mostram concentrações de amoxicilina, nos efluentes finais, na faixa entre $1,8 \text{ ng L}^{-1}$ a 120 ng L^{-1} . A legislação brasileira ainda não estabelece limites de lançamento de princípios ativos de fármacos, havendo necessidade de estudos para avaliar individualmente cada substância.¹⁵⁻¹⁷

Figura 1. Estrutura da (a) amoxicilina e da (b) ampicilina

Fonte: Elaborado pelo autor

Ambos antibióticos possuem o mesmo alvo: a enzima transpeptidase, assim ocorre a inibição da formação de ligação cruzada entre cadeias de peptidoglicano, impedindo a formação correta da parede celular bacteriana. Enquanto a ampicilina é

mais indicada para tratamento de infecções ligadas ao trato respiratório a amoxicilina tem diversas aplicações nas infecções de pele e tecidos moles; infecção odontogênica; infecção do trato respiratório baixo; infecção urinária e otite

A indústria farmoquímica brasileira não realiza a síntese dos antibióticos betalactâmicos, importando o princípio ativo para sua formulação, de acordo com as características utilizadas pela cadeia consumidora. Este processo gera efluentes com características e volumes variáveis, dependente da demanda produtiva, com baixa biodegradabilidade, por conter compostos biologicamente ativos e tóxicos, que podem promover a inibição da atividade dos sistemas biológicos de tratamento.¹⁵⁻¹⁷

2.3 Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos podem ser considerados uma tecnologia eficiente na remoção de contaminantes orgânicos no tratamento de efluentes e águas. A classificação desses processos está diretamente relacionada à ação do componente eletroquímico ativo na degradação do composto/poluinte. Sendo assim, esses processos podem ser classificados em: processos diretos, quando há a reação entre o substrato e a superfície do eletrodo; e processos indiretos, quando agentes oxidantes são eletrogerados *in situ*, no meio reacional.¹⁸

2.3.1 Processos eletroquímicos diretos

Neste tipo de processo as reações de redução ou oxidação ocorrem na superfície do eletrodo. No entanto, este processo pode apresentar algumas limitações relacionadas ao transporte de massa, que é necessário para transportar o reagente do seio da solução até a interface do eletrodo e também a própria área ativa disponível do eletrodo.

Nos processos eletroquímicos diretos, a degradação de compostos orgânicos ocorre pela reação de oxidação dos mesmos na superfície do eletrodo, caracterizando uma reação anódica. A primeira etapa observada neste sistema (Equação 1) é a

reação de oxidação da água, formando substâncias altamente oxidantes na superfície do eletrodo.^{18,19}

Onde temos que S[] é a superfície do eletrodo ativa e S[•OH_{ads}] a superfície do eletrodo com o radical hidroxila adsorvido.

Nas seguintes etapas, ocorre a oxidação das moléculas orgânicas, chamadas de R, pelas espécies oxidantes adsorvidas no eletrodo, como pode-se observar na Equação 2.

A degradação dos compostos orgânicos em um processo direto, como observado acima, apresenta competição dentro do meio reacional, com a reação de oxidação da água a O₂, fazendo com que o processo tenha uma menor eficiência.^{18,19}

Uma reação geral da oxidação dos compostos orgânicos por processos eletroquímicos diretos é mostrado na Equação 3.

E, em um processo dito como ideal (Equação 4), a mineralização total dos poluentes orgânicos pode ocorrer. Neste processo, toda a carga orgânica R reage com os compostos oxidantes na interface do eletrodo e seria idealmente consumida para a geração de CO₂.

2.3.2 Processos eletroquímicos indiretos

A principal característica dos processos eletroquímicos indiretos é a geração de substâncias com alto poder reativo no seio da solução e que são responsáveis por atuar na degradação dos contaminantes. Um exemplo deste processo é a reação de redução de oxigênio (RRO), que utiliza da molécula de O_2 , em meio ácido, para eletrogerar H_2O_2 *in situ*.^{19,20}

A presença do H_2O_2 no meio reacional é de extrema importância dentro dos mecanismos possíveis para a obtenção do radical hidroxila ($\bullet OH$) no seio da solução, por se tratar da molécula precursora do mesmo. Os mecanismos de obtenção do radical hidroxila podem ocorrer de diversas maneiras dentro do que são chamados de Processos Oxidativos Avançados.

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) envolvem os processos de oxidação que utilizam substâncias de caráter transitório, ou seja, alta reatividade, como por exemplo, o radical hidroxila ($\bullet OH$), um agente oxidante forte (Tabela 1) e pouco seletivo, na mineralização da matéria orgânica, transformando-a preferencialmente em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Todavia, nem todos os compostos iniciais são mineralizados de forma completa, então, o interesse é que os subprodutos gerados sejam menos tóxicos que os compostos iniciais ou até mesmo, biodegradáveis.²¹

Tabela 1. Potencial padrão de oxidação de alguns agentes oxidantes

Agente oxidante	E^0 (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Cloro	1,36

Fonte: BARRERA-DÍAZ, C. p. 256-275, 2014

Existem diversas fontes de geração do radical hidroxila, como por exemplo, reações com oxidantes fortes: ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2); semicondutores: dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO); ou irradiação ultravioleta (UV). Os POA podem ser divididos em duas grandes classes: processos heterogêneos (onde há presença de catalisador) e homogêneos, como apresentado na Tabela 2, adaptado de Huang *et al.*²²

O aspecto que torna o sistema heterogêneos diferente do sistema homogêneo é a utilização de um ou mais catalisadores em fase sólida. Os catalisadores mais comumente usados são: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , que são semicondutores. Dentre eles, o TiO_2 é o fotocatalisador mais ativo para degradar compostos orgânicos presentes em águas.²¹

Tabela 2. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação	Sem Irradiação
	O_3/UV	O_3/H_2O_2
	H_2O_2/UV	O_3/OH^-
	Feixe de elétrons	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)
	Ultrassom	-
	$H_2O_2/$ Ultrassom	-
	UV/ Ultrassom	-
Sistemas Heterogêneos	$TiO_2/O_2/UV$	Eletro-fenton
	$TiO_2/H_2O_2/UV$	-

Fonte: HUANG *et al*, 1993

Nos sistemas homogêneos a degradação pode ocorrer através de dois caminhos: via fotólise direta com irradiação ultravioleta (UV) ou via geração do radical hidroxila.²³ Na fotólise direta, apenas a luz é a fonte de degradação do poluente. Quando comparado aos processos que envolvem a produção do radical hidroxila, a fotólise direta possui uma eficiência menor. Entretanto, com o objetivo de quantificar a contribuição da fotólise em um processo de degradação, quando atuada com processos conjuntos (H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$), faz-se um estudo para a obtenção de um 'branco'.

No segundo caso, o radical hidroxila gerado fica responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A geração do mesmo ocorre devido à presença de oxidantes

fortes, como por exemplo o H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Em outros casos, estes podem ser gerados por oxidação eletroquímica, feixe de elétrons, ultrassom, radiólise e plasma.²⁴

2.5 Síntese de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um produto químico com um amplo espectro de aplicações. Esse composto é utilizado atualmente em diversos setores: em alimentos e bebidas, em produtos de uso pessoal e cosméticos, na higiene pessoal em sabões e detergentes, na produção ou na etapa de branqueamento do papel, na síntese de plásticos e polímeros de uso geral, em desinfetantes de uso médico-hospitalares e como tecnologia alternativa no tratamento de água e esgoto.

As maiores fornecedoras desse produto no Brasil são as empresas Evonik do Brasil Ltda. e a Peróxidos do Brasil Ltda., com produção nacional superior a 100 mil toneladas desse composto por ano pela Evonik Degussa do Brasil Ltda.²⁵

A primeira síntese de H_2O_2 em laboratório foi feita pelo pesquisador Louis Jacques Thénard, em 1818.²⁶ Atualmente, a maior parte da produção industrial é uma adaptação dos processos descritos por Kirchner e Vaughan, em 1975.²⁷ No sistema químico de síntese do H_2O_2 na indústria, são utilizados além de O_2 e H_2 pressurizados e altas temperaturas, compostos orgânicos da classe das antraquinonas que atuam como catalisadores em um meio reacional contendo solventes orgânicos. A Figura 2 mostra a reação de obtenção do peróxido de hidrogênio no sistema tradicional descritos por Kirchner e Vaughan.

Figura 2. Reação de obtenção do peróxido de hidrogênio proposta por Kirchner et al²⁷

Fonte: Adaptado de Kirchner et al.

Inicialmente o sistema é mantido em pressão constante com gás H_2 e aquecido na presença de algum catalisador metálico (platina, paládio), esta reação ocorre em presença de um solvente orgânico (benzeno, xileno). Primeiramente ocorre a hidrogenação dos grupamentos quinonas no composto I, dando origem ao um composto que possui grupamentos hidroquinonas (II). Em uma segunda etapa, a partir de um processo de filtração, o catalisador é removido do sistema e o mesmo é pressurizado com gás O_2 , formando H_2O_2 e regenerando o composto inicial (I).

O fim da reação é controlado baseando-se na concentração de H_2O_2 desejada, sendo que uma extração em meio aquoso é realizada subsequentemente. Apesar de ser a metodologia mais utilizada na obtenção do peróxido de hidrogênio, o sistema reacional opera sob altas pressões e temperaturas e, o produto final, ainda deve ser armazenado e transportado, além da realização uma etapa de extração líquido-líquido para que o produto esteja em fase aquosa.

2.6 Geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio

A geração eletroquímica de H_2O_2 in situ tem sido desenvolvida para o tratamento de águas residuais contendo diversas classes de compostos orgânicos

devido ao seu baixo custo e sua alta eficiência, não sendo necessária a adição deste em grandes quantidades em reatores.²⁸

Diversos materiais têm sido estudados para esse tipo de aplicação, como o carbono negro de fumo, nano tubos de carbono, grafeno, ou mesmo alguma combinação de dois ou mais tipos, com o objetivo de potencializar essa eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Alguns estudos de geração do H_2O_2 avaliaram a eficiência de alguns materiais na reação de redução de oxigênio (RRO), em células eletroquímicas, em sistemas homogêneos e heterogêneos, e outros, com a possibilidade de aplicação do peróxido de hidrogênio gerado *in situ*.^{29–34}

O trabalho de Bonakdarpour e colaboradores mostra a eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando compósitos de carbono combinados materiais diferentes, como por exemplo: V, Zn, Ni, Sn, Ce, Ba, Fe, Cu e Co, incorporados ao carbono do tipo Vulcan XC 72 (Cabot Corporation).²⁹ Utilizando eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo e anel de platina e a técnica de microcamada porosa, os autores demonstraram que a amostra com 4% (m/m) de cobalto foi a mais eficiente para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio em meio ácido.

Wang e colaboradores, em 2012, realizaram estudos parecidos aos de Bonakdarpour et al., sobre a eletrogeração do H_2O_2 , em meio aquoso ácido, porém utilizando compostos orgânicos das classes das quinonas, riboflavinas, e um éster Riboflavin-antraquinona 2-carboxilato (RF-AQ), adicionados a matriz de carbono Vulcan XC 72. Esses estudos mostraram uma concentração final de H_2O_2 , em meio ácido, superior a 700 mg L^{-1} utilizando o material de RF-AQ 10% (m/m), superior as amostras com quinonas ou riboflavina. A amostra de Vulcan XC 72 sem modificadores incorporados, gerou 190 mg L^{-1} de H_2O_2 , nas mesmas condições experimentais.³⁴

A utilização de eletrodos tridimensionais no lugar de eletrodos planos pode diminuir a baixa eficiência no processo de geração do H_2O_2 , pois nesse caso não há dependência do transporte de massa. Assim os eletrodos de difusão gasosa (EDG) apresentam-se como uma boa solução, visto que por serem tridimensionais apresentam uma área ativa superior a dos eletrodos planos.

O estudo de Forti et al., feito em 2007, mostra eletrodos de difusão gasosa com e sem adição de 2-etil-antraquinona (EA), para efeito comparativo da eficiência de

eletrogeração do H_2O_2 quando um modificador é adicionado na matriz de carbono do tipo Printex 6L (Evonik Degussa do Brasil, Ltda).³⁰ Em solução eletrolítica ácida, o EDG sem modificador eletrogerou aproximadamente $68,6 \text{ mg L}^{-1}$ em uma hora de experimento, em potencial de $-0,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), já com a adição de 10% (m/m) de EA, as concentrações de peróxido de hidrogênio obtidas foram 10 vezes superiores aos resultados com EDG sem modificação.

No contexto apresentado é de grande importância o estudo de novos materiais que sejam ativos para a reação de redução de oxigênio (RRO), considerando o amplo espectro de aplicações do H_2O_2 que é gerado nesse processo. Dentre os materiais tem-se: compostos orgânicos, compostos organometálicos, metais e óxidos metálicos.

2.7 Reação de redução do oxigênio (RRO)

Existem muitos relatos na literatura que abrangem o estudo da reação de redução do oxigênio (RRO); seja na utilização em células a combustível para geração de energia, como também, nos mecanismos que resultam na formação do seu subproduto: o peróxido de hidrogênio, que é de grande interesse para muitas linhas de pesquisa, como a presente neste trabalho. A esquematização dessa reação pode ser observada na adaptação da Figura 3.³⁵

O mecanismo da RRO demonstrado na figura acima é apresentado para o meio ácido, que será utilizado nesse trabalho. Em meio ácido, diferentemente do meio básico, não ocorre a formação do íon perihidroxila (HO_2^+).

O oxigênio presente em solução está em excesso e, primeiramente, é adsorvido na superfície do eletrodo. Então, existem três sentidos mecanísticos que reação pode assumir. No primeiro caso, em um mecanismo direto via k_1 , envolvendo 4 elétrons, com a formação de H_2O . No segundo caso, há formação de H_2O_2 adsorvido via k_2 , envolvendo 2 elétrons, e consecutivamente formação de H_2O via k_3 (2 elétrons) ou formação do O_2 via k_4 (sentido inverso).³⁶ Todavia, o mecanismo visado neste trabalho é o de formação do H_2O_2 via k_2 , envolvendo 2 elétrons e a desorção do mesmo da superfície do eletrodo para o meio da solução via k_5 (difusão).

Figura 3. Mecanismo da reação de redução do oxigênio molecular em meio ácido

Fonte: Adaptado de WANG, F, p. 4228-4235, 2006

Na presença de O_2 , a RRO ocorre por mecanismos eletroquímicos com os materiais utilizados como matriz, quando se trata da geração do peróxido de hidrogênio. Dentre os materiais mais utilizados os materiais com carbono apresentam-se como uma boa alternativa, pois favorecem a reação no sentido de formação do H_2O_2 , como descrito no trabalho de Yeager et al. (1964).³⁷

A RRO pode variar de acordo com o pH do meio reacional:

Quanto maior a presença de prótons na solução mais favorável é a formação de água, por isso o meio básico é mais favorável a formação do H_2O_2 do que o meio ácido. O número de elétrons que está envolvido na RRO está diretamente relacionado com os diferentes tipos de adsorção da molécula de O_2 ao eletrodo ou a superfície catalítica.

2.8 Eletrodos de disco/anel rotatório (RRDE)

A técnica de eletrodos de disco-anel rotatório (RRDE: “*Rotating Ring Disk Electrode*”) é amplamente utilizada para a detecção, através do anel polarizado em um potencial fixo, da quantidade de peróxido de hidrogênio produzida no eletrodo de disco.^{36,38} Sendo assim, através da técnica do RRDE é possível fazer um estudo mecanístico da RRO, possibilitando um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos nessa reação (envolvendo 2 ou 4 elétrons) na utilização e determinação da melhor quantidade no caso de modificadores conhecidos ou mesmo no desenvolvimento de novos modificadores. O RRDE é representado esquematicamente na Figura 4.³⁹

No estudo eletroquímico utilizando o RRDE, utiliza-se o mecanismo hidrodinâmico que é aplicado no eletrodo de trabalho, ou seja, uma rotação com velocidade constante. Essa rotação constante consegue promover uma renovação das espécies eletroativas na superfície do eletrodo e permite que o produto gerado no disco seja ‘arrastado’ até o anel, onde o mesmo é detectado. O sistema hidrodinâmico obtido quando aplica-se uma rotação ao RRDE está esquematizado na Figura 4.

Figura 4. Esquema ilustrativo de um RRDE; a) vista lateral e b) vista frontal.

Fonte: Elaborado pelo autor

A utilização desse eletrodo se baseia em um mecanismo hidrodinâmico, no qual a espécie a ser reduzida, neste caso O_2 , entra em contato com o disco (eletrodo de trabalho 1), neste que é feita uma varredura em uma determinada faixa de potencial onde ocorre a redução do O_2 . Os produtos gerados nessa etapa são levados até o anel (eletrodo de trabalho 2) através de mecanismos de convecção e difusão. No anel, um potencial fixo é aplicado para que possa detectar o peróxido de hidrogênio gerado no disco por meio da oxidação deste. Com a relação dos dados obtidos de corrente para o disco e para o anel pode-se estabelecer um indicativo de qual etapa da RRO, via 2 ou via 4 elétrons, é favorecida.⁴⁰ O sistema hidrodinâmico observado quando aplica-se uma rotação ao RRDE está demonstrado na Figura 5.

Figura 5. Representação do sistema hidrodinâmico devido à rotação aplicada ao RRDE e do deslocamento periférico da solução^{36,38}

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 5 observa-se que, primeiramente, a solução entra em contato com o disco do eletrodo (onde deposita-se o material/modificador a ser estudado) no qual ocorre a RRO. Os possíveis produtos formados (H_2O e H_2O_2) após a redução do O_2 dissolvido na solução são encaminhados para a região do anel (que situa-se em torno do disco) como mostra as correntes de convecção hidrodinâmica da Figura 8. O anel é polarizado com um potencial fixo com energia suficiente para oxidar o H_2O_2 , regenerando assim o O_2 .

Sendo assim, se durante a RRO houver formação de H_2O_2 registrar-se-á um valor de corrente proporcional à quantidade de H_2O_2 gerado, isso devido à oxidação do mesmo no anel. Caso contrário, ou seja, se ocorrer apenas formação de H_2O como produto, nenhum valor de corrente é registrado. Desta maneira, realizando uma voltametria linear na região do disco, pode-se acompanhar, para diferentes valores de potencial aplicado, qual o produto que é preferencialmente formado na reação de redução do oxigênio.

2.9 Adição de compostos à matriz

Os compostos adicionados a matriz de carbono são denominados modificadores, pois estes modificam a eficiência catalítica dessa matriz. O carbono sem adição desses compostos já é um catalisador para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio e a adição dessas matérias podem potencializar essa eficiência eletrocatalítica

2.9.1 Adição de compostos orgânicos ao carbono

Dentre os grupos de compostos orgânicos estudados, destaca-se a utilização de antraquinonas. Alguns exemplos de estudos recentes^{30,41} mostram, antraquinonas utilizadas para eletrogerar o H_2O_2 . Em ambos os trabalhos, a adição de modificadores foi eficiente para aumentar a geração do peróxido de hidrogênio. Foram utilizados eletrodos de difusão gasosa, modificados com diferentes porcentagens de antraquinonas, comparados entre si e com EDG sem modificador, apenas com a matriz de carbono em cada trabalho.

2.9.2 Materiais escolhidos como modificadores

Levando em consideração a síntese química tradicional do peróxido de hidrogênio na indústria, cabe o estudo da utilização de quinonas na capacidade

eletrocatalítica e na eficiência na geração de H_2O_2 dentro de um sistema eletroquímico. As quinonas, pertencentes à classe das antraquinonas, podem atuar como catalisadores orgânicos e as Figuras 6 e 7 mostram a 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 9,10-fenantraquinona, respectivamente, ambas utilizadas neste trabalho.

Figura 6. Estrutura molecular da 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 7. Estrutura molecular da 9,10-fenantraquinona (FQA)

Fonte: Elaborado pelo autor

Como mostra a literatura, essa classe de compostos é amplamente utilizada como catalisador para a geração de peróxido de hidrogênio, principalmente quando utilizam carbono como matriz suporte. Guin *et al.*⁴², utilizando reação de redução do oxigênio, estudaram o uso de quinonas na eletrogeração de peróxido de hidrogênio em diferentes meios, ácido, neutro e básico, no qual o meio básico apresentou-se mais promissor.

A reação de formação da hidroquinona a partir de uma quinona genérica, denominada como Q, é representada a seguir:

Forti *et al.*³⁰, utilizaram carbono como matriz condutora na geração de H₂O₂ em meio ácido modificando essa matriz com a 2-etil-antraquinona, com a intenção de avaliar a eficiência da atuação desse modificador como catalisador dessa reação. A utilização de quinonas como modificadores/catalisadores mostrou-se promissora, visto que a RRO nestes casos, prioriza a reação envolvendo 2 elétrons e a formação de peróxido. Considerando todos os fatores apresentados, faz-se necessário um estudo mecanístico da RRO em diversos potenciais e a formação do peróxido de hidrogênio nessas condições utilizando-se a 2-terc-butil-9,10-antraquinona e a 9,10-fenantraquinona como modificadores da matriz condutora.

2.10 Eletrodos de difusão gasosa

Estes eletrodos atuam como suporte para as reações eletroquímicas: favorecem o contato entre os reagentes, facilitam a rápida remoção dos produtos provenientes da reação e transportam de maneira facilitada a corrente elétrica do e para o eletrodo.

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) possuem uma estrutura aberta e altamente porosa (com um grande número de canais) interligando duas superfícies distintas, o seio da solução e câmara de gás. Essas características, principalmente no que se refere a porosidade, fazem com que este tipo de eletrodo adsorva e promova, de maneira eficiente, o consumo de gás, visto que ele possui um elevado número de partículas catalíticas que são distribuídas no interior de sua estrutura.⁴³ A Figura 8 mostra uma representação esquemática de um eletrodo de difusão gasosa do tipo EDG.

Os EDG são compostos por três partes distintas: uma matriz condutora, uma fase hidrofóbica e um coletor de corrente elétrica. A construção deste eletrodo necessita de uma matriz condutora, geralmente um pigmento gráfico condutor (pó

de carbono amorfo, contendo ou não um modificador, no caso do presente trabalho, o Printex 6L). Um contato íntimo das partículas catalíticas com a solução (parte hidrofílica) deve existir e, em contrapartida, a parte hidrofóbica impede que a solução passe para o lado da câmara de gás.

Figura 8. Representação esquemática da estrutura de um eletrodo de difusão gasosa

Fonte: Proceedings of the DE NORA S.p.A. – In the 75th Anniversary of its Foundation; Venice 4th, 5th and 6th of May/1998.

Por meio da reação de redução catódica de moléculas de O₂ em meio aquoso, o peróxido de hidrogênio é eletroquimicamente gerado, podendo ser aplicado diretamente no tratamento de soluções contendo poluentes, como compostos orgânicos. Este tipo de eletrodo não sofre limitações impostas pela concentração do gás no meio aquoso e nem pela difusão das moléculas de O₂ do seio da solução até a superfície do eletrodo.

Devido à sua aplicabilidade, ele vem sendo largamente utilizado não só na degradação de antibióticos, como também na degradação de pesticidas e corantes como mostram trabalhos realizados pelo Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais do IQSC da USP.^{44,45}

Em termos gerais, este projeto de pesquisa propõe um estudo da modificação de eletrodos de difusão gasosa com compostos orgânicos redox para incrementar a

eficiência do processo de eletrogeração *in situ* de H_2O_2 . Em paralelo, o estudo da degradação eletroquímica direta dos antibióticos amoxicilina e ampicilina em reator de fluxo com eletrodos de diamante dopado com boro, favorecendo a aquisição de conhecimento no âmbito do GPEA em relação à conjugação dos dois processos de degradação de compostos orgânicos com potencial ecotóxico: a eletrogeração catódica de H_2O_2 em eletrodos do tipo EDG modificados associada à degradação direta em eletrodos de diamante dopado com boro (processo anódico) operando de forma conjunta em reatores eletroquímicos de fluxo.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a modificação de carbono amorfo com compostos orgânicos redox (2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA) e a 9,10-fenantraquinona (FQA)) para a produção de eletrodos de difusão gasosa, com o intuito de incrementar a eficiência do processo de eletrogeração *in situ* de H_2O_2 em meio ácido. Em paralelo, foi estudada a degradação eletroquímica direta dos antibióticos amoxicilina e ampicilina em reator de fluxo com eletrodos comerciais de diamante dopado com boro. Para tanto, foram estabelecidas as seguintes metas:

- Estudar a modificação da matriz condutora (Printex 6L) com os compostos orgânicos redox (2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA) e a 9,10-fenantraquinona (FQA)) utilizando eletrodos de disco/anel rotatório (RRDE) e suas caracterizações por voltametria cíclica e voltametria de varredura linear;

- Avaliar qual composto orgânico redox apresentou melhores resultados referente aos valores de corrente para H_2O_2 e utiliza-lo para confeccionar os eletrodos de difusão gasosa (EDG) com esse material;

- Analisar a melhor porcentagem do modificador no que diz respeito a eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*, em célula de bancada, levando em consideração não apenas a quantidade de H_2O_2 gerada mas também o potencial em que isso ocorre, o consumo energético e a cinética desse processo.

- Realizar a degradação eletroquímica direta dos antibióticos amoxicilina e ampicilina em reator de fluxo com eletrodos de diamante dopado com boro, com o objetivo de, futuramente, conjugar os dois processos de degradação de compostos orgânicos com potencial ecotóxico: a eletrogeração catódica de H_2O_2 em eletrodos do tipo EDG modificados associada à degradação direta em eletrodos de diamante dopado com boro (processo anódico) operando de forma conjunta em reatores eletroquímicos de fluxo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as etapas de desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

4.1 Experimentos em eletrodo de disco/anel rotatório (RRDE)

Nesta seção são apresentadas as metodologias de avaliação da matriz de carbono amorfo modificada com compostos orgânicos redox, bem como a aplicação de técnicas voltamétricas na análise de atividade de cada modificador.

4.1.1 Materiais e reagentes

Como catalisador padrão para eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi utilizado o carbono condutor Printex 6L, da Evonik do Brasil Ltda (denominado apenas como matriz Printex). Esse mesmo material foi utilizado como matriz suporte para os modificadores, no caso o 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA) e a 9,10-fenantraquinona (FQA) ambos com 98% de pureza (Sigma-Aldrich). Como catalisador padrão de eletrogeração de H₂O foi utilizado o Vulcan XE-72 da marca E-TEK com 20% de platina (m/m), que no presente texto será tratado como Pt/C. Ainda utilizou-se álcool isopropílico 99,5% (J. T. Baker), ácido sulfúrico 97,8% (J. T. Baker), sulfato de potássio 99% (Synth), e água ultrapura (Milli-Q, Millipore 18 MΩ.cm).

4.1.2 Preparação dos pigmentos catalíticos

Utilizou-se a mesma metodologia, tanto na preparação do material modificado com TBA, quanto no modificado com FQA. As amostras foram preparadas utilizando-se o carbono Printex 6L como matriz eletrocondutora.

A TBA e a FQA foram dispersas na matriz de carbono Printex, utilizando-se álcool isopropílico como dispersante. As dispersões foram homogeneizadas previamente durante 20 minutos. Ao final deste tempo, o material foi seco em estufa

a 80° C, durante 3 horas. Após a secagem, afim de diminuir o tamanho dos grânulos, o material foi homogeneizado mecanicamente e armazenado em recipientes de vidro âmbar.

Os materiais utilizados foram preparados em diferentes teores (% m/m) em relação à matriz Printex. As porcentagens preparadas foram: 0,1%; 0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0% e 5,0% m/m. As amostras foram preparadas com cada quinona, individualmente, em um total sete amostras com TBA e Printex 6L, sete amostras com FQA e Printex 6L e uma amostra com Printex 6L. A platina suportada em carbono Vulcan XE-72 a 20% (m/m) (Pt/C) foi utilizada como material de referência para RRO envolvendo 4 elétrons.⁴⁶

4.1.3 Preparação da microcamada porosa

As microcamadas porosas contendo os modificadores em estudo foram preparadas conforme a metodologia reportada pelo grupo de pesquisa GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais).⁴⁷

Primeiramente preparou-se dispersões da matriz condutora, contendo ou não as quinonas (modificadores), em água ultrapura em uma proporção de 1,0 mg do material para 1,0 mL de água em um béquero de vidro, colocados em banho ultrassônico (Soni-top 404A, potência máxima de 200 W, da Soni-tech) durante 20 minutos. Ainda com a dispersão no banho, coletou-se 20 µL, depositando-se essa quantidade no disco de carbono vítreo do eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE). A gota formada sobre o eletrodo foi submetida a secagem sob fluxo constante de N₂ com vazão de 1,0 mL min⁻¹ até a obtenção de um filme fino e seco.

4.1.4 Medidas eletroquímicas utilizando RRDE

Realizou-se os experimentos em RRDE em uma célula eletroquímica de três compartimentos, como os eletrodos separados, como mostrado na Figura 9.

Figura 9. Esquema da Célula Eletroquímica utilizada nos ensaios com RRDE. (A) eletrodo de disco-anel rotatório, (B) e (E) contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O capilar de Luggin é representado pela letra (D) e a placa de vidro sinterizado

Fonte: Elaborado pelo autor

O eletrodo de trabalho utilizado foi o RRDE, o contra eletrodo uma placa de platina e o eletrodo de referência Ag/AgCl. Os potenciais descritos nos experimentos estão relacionados ao eletrodo de Ag/AgCl, salvo exceções que serão especificadas. Como eletrólito suporte utilizou-se 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ com pH ajustado para 2,5 com H₂SO₄, num volume total de 150 mL.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com a utilização da técnica de microcamada porosa, como foi descrito na seção 4.1.3, depositada sobre o RRDE da Pine, modelo E7R9 (com 5,61 mm de diâmetro de disco e coeficiente de coleção N = 0,37). Esse eletrodo foi acoplado a um módulo RRDE Pine 616, que por sua vez foi acoplado a um bipotenciostato Autolab PGSTAT-302N.

Antes do início dos experimentos, borbulhava-se gás N₂ durante 20 minutos no eletrólito suporte, após esse tempo, manteve-se o fluxo de N₂ sob a solução, durante as medidas de voltametria cíclica para evitar a presença e dissolução de O₂. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na faixa de potencial de +0,6 a -0,6 V nas velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s⁻¹, para caracterização eletroquímica das microcamdas. Na microcama com Pt/C a faixa de potencial foi de +0,9 a -0,4 V.

Em seguida, borbulhou-se gás O₂ por 40 minutos, afim de saturar a solução de eletrólito com esse gás, mantendo o fluxo de O₂ sob a solução durante as medidas de voltametria linear. Na voltametria linear a faixa de potencial utilizada foi de +0,4 a -0,8

V, com uma velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ com o eletrodo anel de platina polarizado com um potencial fixo de $+1,0 \text{ V}$, para a detecção de H_2O_2 , formado na microcamada. Na microcamada da Pt/C utilizou-se a faixa de potencial $+1,0$ a $-0,3 \text{ V}$. Durante cada medida, o eletrodo de RRDE foi rotacionado à uma velocidade constante, obtendo-se voltamogramas lineares nas velocidades de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm.

4.2 Experimentos em eletrodo de difusão gasosa (EDG)

Nesta seção são apresentadas as metodologias de preparação dos eletrodos de difusão gasosa com e sem modificador, bem como o estudo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio em cada um dos eletrodos.

Os materiais utilizados para a preparação dos eletrodos de difusão gasosas foram os mesmos apresentados no item **4.1.2 Preparação dos pigmentos catalíticos**.

4.2.1 Célula eletroquímica de bancada

Os ensaios de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada de compartimento único. Na célula, mostrada na Figura 10, foram feitos os estudos de voltametria de varredura linear e eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Por meio desses experimentos pôde-se avaliar a influência de potencial aplicado e da porcentagem ideal de cada modificador (TBA ou FQA) na geração de peróxido de hidrogênio. Os experimentos também permitem a obtenção dos valores de corrente e de potencial de célula que serão utilizados no cálculo do gasto energético e posteriormente no custo do processo proposto.

Figura 10. Esquema da célula eletroquímica de bancada: (A) agitador mecânico; (B) eletrodo de referência (Ag/AgCl); (C) contra eletrodo (tela de platina), (D) eletrodo de trabalho (EDG ou EDGM) e (E) abertura para passagem de gás (oxigênio e nitrogênio). Condições: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.2 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa

Os eletrodos de difusão gasosa, modificados ou não, foram preparados em duas etapas, sendo a primeira a preparação da massa catalítica utilizando porcentagens previamente determinadas dos catalisadores (TBA e FQA) e a segunda a confecção do eletrodo.

4.2.2.1 Preparação da massa catalítica

Inicialmente, pesou-se 40 g da matriz Printex, colocando-o em um béquer com água ultrapura. Essa mistura foi agitada mecanicamente por 20 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 16,7 g de poli(tetrafluoretileno) (PTFE, dispersão de 60% comercial, Du Pont do Brasil Ltda.). Após a adição do PTFE a dispersão foi agitada por mais 40 minutos, filtrada à vácuo e seca em estufa à 120°C por 3 horas.

Para a massa dos eletrodos modificados utilizou-se TBA e FQA nas proporções de 0,1%, 0,5%, 1,0% e 2,0% em relação à massa do carbono. Com a massa já seca, pesou-se 8,0 g do material para a confecção do eletrodo. Ao total foram feitos nove eletrodos, sendo um da matriz Printex, quatro modificados com TBA e quatro

modificados com FQA. As porcentagens escolhidas dos modificadores foram as estudadas previamente no eletrodo rotatório de disco e anel (RRDE).

4.2.2.2 Confecção dos eletrodos

A massa catalítica previamente preparada e seca é então pesada (aproximadamente 8,0 g) e colocada entre duas telas metálicas (que servirão como coletores de corrente) e prensada (7,5 ton) durante 2h à 290°C. Ao final desse tempo, o eletrodo (mostrado na Figura 11) é mantido na prensa por 24 horas até ser retirado, garantindo assim o resfriamento total.

Figura 11. Imagem do eletrodo de difusão gasosa produzido

Fonte: Elaborada pelo autor

Para garantir que a perda de calor seja mínima o molde colocado na prensa foi isolado termicamente como mostra a Figura 12.

Figura 12. Prensa utilizada na confecção dos eletrodos

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.3 Ensaios de voltametria de varredura linear

Os ensaios de voltametria de varredura linear foram realizados para cada eletrodo descrito no item anterior. Primeiramente sob o fluxo de 0,2 bar de N₂ gasoso e, em seguida, com O₂ gasoso, respeitando um tempo de 30 minutos a fim de que o eletrólito estivesse saturado de O₂. A faixa de potencial foi de faixa de potencial de -0,5 a -5,0 V vs Ag/AgCl. Todos os ensaios de voltametria de varredura linear foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

4.2.4 Ensaios de eletrólise em célula eletroquímica

Os ensaios de eletrogeração *in situ* de H₂O₂ foram realizados em uma célula eletroquímica de polipropileno de compartimento único, como mostrado na Figura 10, com capacidade de 400 mL. A célula possuía três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG ou EDGM, com as porcentagens de TBA e FQA), o eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra eletrodo, onde utilizou-se uma tela de platina. O eletrólito suporte utilizado foi K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, acidificado com H₂SO₄ até pH = 2,5 e todos os experimentos foram mantidos a temperatura de 20 °C utilizando-se um banho termostático, mantendo também agitação constante via agitação mecânica. Foram realizadas eletrólises em potenciais constantes (-0,4 V ≤ E ≤ -2,4 V vs Ag/AgCl) com O₂ pressurizado a 0,2 Bar, durante o intervalo de tempo de 90 minutos. Todos os ensaios eletroquímicos de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

4.2.5 Quantificação do peróxido de hidrogênio

Para a quantificar o H₂O₂ eletrogerado durante as eletrólises, retirou-se 0,5 mL de amostra do eletrólito, adicionando essa quantidade em 4,0 mL de uma solução de 2,4x10⁻³ mol L⁻¹ de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, previamente preparada e separada em tubos de ensaio. A reação do peróxido de hidrogênio com essa solução

resulta em uma solução de cor amarelada, o complexo peroximolibdato, este que pode ser quantificado com uma curva de calibração em 350 nm. Para as análises das concentrações de H_2O_2 nas amostras utilizou-se um espectrofotômetro Cary 50 da Varian Inc.

4.3 Degradação dos antibióticos

Nesta seção são apresentadas as metodologias utilizadas na etapa de degradação dos antibióticos amoxicilina e ampicilina, sendo que esta etapa foi realizada durante o estágio BEPE (FAPESP Processo 2016/11672-8) junto ao *Grupo Tecnología Electroquímica y ambiental*, sob a supervisão do Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, na Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) em Ciudad Real, na Espanha no período de 01 de Fevereiro de 2017 a 30 de Setembro de 2017.

Todos os reagentes químicos, incluindo sulfato de sódio anidro, cloreto de sódio (usados como eletrólito de base) (Fluka, Espanha), amoxicilina (90% de pureza) e ampicilina (96% de pureza) (Sigma-Aldrich), foram de grau analítico e usados como recebidos. A acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich, Espanha) foi utilizada como a fase móvel. Ácido sulfúrico de grau analítico adquirido da Merck foi usado para ajustar o pH inicial da solução para 2,5. Água deionizada dupla (sistema Millipore Milli-Q, resistividade = 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C) foi usada para preparar todas as soluções.

4.3.1 Degradação em reator eletroquímico

Uma célula eletroquímica de fluxo de compartimento único foi usada para realizar as eletrólises galvanostáticas com 1000 mL de solução, contendo o eletrólito e os dois antibióticos (100 mg dm^{-3} de cada um). A taxa de fluxo foi fixada em 26,4 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$ e a temperatura foi mantida a 25°C. Um eletrodo de diamante dopado com boro (Adamant Technologies) foi usado como ânodo e eletrodo de aço inoxidável como cátodo. Ambos os eletrodos eram circulares (100 mm / diâmetro), com área geométrica de 78 cm^2 . O espaço entre os eletrodos era de aproximadamente 9 mm. As variáveis examinadas na degradação eletroquímica dos antibióticos foram i) o

eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4) mantendo a força iônica a $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, ii) a densidade de corrente aplicada ($15, 30$ e 60 mA cm^{-2}).

Experimentos utilizando irradiação foram realizados usando as mesmas condições dinâmicas de eletrólise. Para isso, ao sistema foi acoplado uma lâmpada UV (lâmpada filtrada Vilber Lourmat, VL-215.MC, com potência de 4 W) e uma fonte de ultrassom (ultrassom UP200S, Hielscher Ultrasonics GmbH, equipada com uma trompa de vidro de titânio 40 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento).

4.3.2 Procedimentos de análise das degradações

A degradação dos antibióticos foi monitorada por análise cromatográfica líquida e considerando o carbono orgânico total (COT). Utilizou-se HPLC (Agilent 1260 series) utilizando coluna analítica Eclipse Plus $35 \mu\text{m}$ C18 para quantificação. A fase móvel consistiu de acetonitrila (A) e água com ácido fosfórico ($\text{pH } 2$) (B) com programação: $0 \text{ min} - 0,5\% \text{ A}$; $6 \text{ min} - 30\% \text{ A}$; $11 \text{ min} - 70\% \text{ A}$; $18 \text{ min} - 0,5\% \text{ A}$, com vazão de $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

O comprimento de onda de detecção utilizado foi de 220 nm e a temperatura do forno mantida a 35°C . A injeção de volume foi ajustada para $20 \mu\text{l}$. A concentração de COT foi monitorada usando um analisador Multi N / C 3100 Analytik Jena. Todas as amostras coletadas da solução eletrolizada foram filtradas usando filtros de nylon de $0,45 \mu\text{m}$ antes da análise. A DQO foi analisada usando kits padrão Spectroquant® em uma faixa de $0\text{-}150 \text{ mg dm}^{-3}$ (Merck).

Estas soluções foram oxidadas por digestão durante 2 h a 150°C num termorreator de bloco ECO 25 (Velp Scientifica). Depois de atingir a temperatura ambiente, a absorbância foi lida a 600 nm em um espectrofotômetro (Hach DR 2000). As medições do pH foram realizadas com um medidor de pH InoLab WTW. Ânions de cloreto (Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^-) foram determinados por cromatografia iônica utilizando um Shimadzu LC-20A equipado com uma coluna Shodex IC I-524A; fase móvel, $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido ftálico a $\text{pH } 4,0$; vazão, $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. O hipoclorito (HClO^-) foi determinado por titulação com $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ As}_2\text{O}_3$ em $\text{NaOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. O peroxossulfato foi quantificado iodo metricamente de acordo com Kolthoff e Carr.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas diferentes etapas de execução do projeto de pesquisa, envolvendo desde a análise eletroquímica dos modificadores orgânicos redox da matriz de carbono amorfo e a sua aplicação na eletrogeração de H_2O_2 in situ, a partir da RRO, até a degradação dos antibióticos amoxicilina e ampicilina em reator de fluxo com eletrodos de diamante dopado com boro.

5.1 Caracterização e estudo dos modificadores utilizando RRDE

Os primeiros resultados demonstrados são referentes a caracterização eletroquímica dos catalisadores estudados utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC). Consecutivamente, os resultados dos estudos da RRO dos modificadores através da voltametria linear (VL). Por fim, os resultados dos cálculos obtidos a partir dos resultados de voltametria linear como eficiência de peróxido e número total de elétrons.

5.1.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

Com o objetivo de analisar a existência de pares redox e se há reversibilidade dos compostos em estudo, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica. O mecanismo de oxirredução da TBA e da FQA foi adaptado^{42,48}, como mostra a Figura 13.

Figura 13. Mecanismo de oxirredução em meio ácido da TBA e da FQA, sendo o grupo R = Terc-butil, sendo I = antraquinona e II = hidroquinona

Fonte: Adaptado de Guin et al. e Bao et al.^{42,48}

Quando o eletrodo de trabalho é polarizado em potenciais mais negativos há a formação da hidroquinona (II) a partir da quinona (I), no caso da TBA, como mostra a proposta de mecanismo da figura acima. Neste mecanismo de oxirredução, o composto I é reduzido em meio ácido, pois há a adição de H⁺ e dois elétrons à ele, gerando o composto II. Nesta etapa ocorre a perda do caráter aromático do composto, o que pode diminuir o deslocamento de densidade eletrônica nos anéis. Pelo contrário, quando o eletrodo é polarizado em potenciais mais positivos, ocorre a oxidação do composto II e a liberação dos hidrogênios e dos dois elétrons, retornando à estrutura I, o que favorece a recuperação do caráter aromático e da estabilidade da molécula.

No caso da FQA também há redução em meio ácido, quando há a adição de H⁺ ao composto e dois elétrons, promovendo a perda do caráter das duplas ligações presentes no anel central desse composto. Quando o eletrodo é polarizado em potenciais mais positivos, a segunda estrutura é oxidada e libera os hidrogênios retirando dois elétrons e retomando a molécula inicial e sua estabilidade.

Realizou-se voltametrias cíclicas utilizando o RRDE na ausência de microcamada porosa (somente sobre o carbono vítreo) e com microcamada porosa composta pela matriz de Printex e a matriz modificada com as porcentagens pré-determinadas de TBA e FQA, para avaliar uma possível contribuição do eletrodo de trabalho e/ou da matriz condutora e modificador escolhidos

5.1.1.1 Voltametria cíclica: carbono vítreo

Aplicou-se a técnica de voltametria cíclica com o objetivo de identificar possíveis pares redox no intervalo de potencial determinado e, também, analisar qualquer contribuição, em valores de corrente, do carbono vítreo do eletrodo de trabalho. Espera-se a não ocorrência de formação de quaisquer pares redox.

O intervalo de potencial na varredura da voltametria cíclica foi de +0,6 a -0,6 V, retornando a +0,6 V (vs Ag/AgCl). O voltamograma é representado na Figura 14.

Figura 14. Voltametria cíclica em RRDE do carbono vítreo, no intervalo de +0,6 à -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,6 V

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 14 mostra que não há presença de nenhum par redox dentro do intervalo de potencial de trabalho, apenas presença de corrente não faradaica. Outra evidência é que, a partir de -0,35 V (vs Ag/AgCl) em direção a potenciais mais negativos, há a redução de H^+ e a formação de $\text{H}_{2(g)}$ na superfície do eletrodo. Com a adição da microcamada porosa na superfície do carbono vítreo, da matriz Printex modificada ou não, espera-se maiores valores de corrente. Isso se deve ao fato de

que um eletrodo poroso possui uma resistividade maior que um eletrodo plano, como consequência dos mecanismos de dessorção e adsorção.⁴⁹

5.1.1.2 Voltametria cíclica: microcamada da matriz Printex

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com o objetivo de avaliar as contribuições da matriz condutora (Printex 6L), no que tange a presença de picos e oxidação/redução e valores de corrente; e como caráter comparativo para os outros materiais estudados. Os valores de corrente obtidos foram apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de carbono Printex, no intervalo de potencial de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, Adicionou-se o voltamograma do carbono vítreo para efeito comparativo. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,8 V

Fonte: Elaborado pelo autor

Como esperado e observado na Figura 15, os valores de corrente da microcamada porosa da matriz Printex foram maiores quando comparados aos valores de corrente do carbono vítreo. Como mencionado anteriormente, o aumento da resistividade do eletrodo após a adição da microcamada, pode causar esse

aumento nos valores de corrente, visto que em um eletrodo plano (carbono vítreo) o eletrólito interage de maneira diferente do que em um eletrodo com mais rugosidade (microcamada porosa).^{45,50}

Ainda que os valores de corrente sejam maiores para a microcamada porosa da matriz Printex, não observa-se a existência de picos de redução ou oxidação. Nota-se, novamente, um discreto aumento de corrente em potenciais mais negativos, a partir de -0,35 V (vs Ag/AgCl), relacionado com a redução de H^+ em solução para $H_{2(g)}$ na superfície do eletrodo.

Figura 16. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de carbono Printex, no intervalo de potencial de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidades de varredura de 10, 50 e 100 $mV s^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,8 V

Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.1.3 Voltametria cíclica: microcamada de Pt/C

Os experimentos de voltametria cíclica para o Pt/C foram realizados na faixa de potencial de +0,9 a -0,4 V. Os valores para as correntes podem ser observados nos voltamogramas da Figura 17.

Figura 17. Voltametria cíclica em RRDE da microcamada porosa de Pt/C, no intervalo de potencial de +0,9 a -0,4 V (vs Ag/AgCl), com velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s⁻¹. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciada em +0,9 V

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 17 mostra um voltamograma da platina suportada em carbono e indica os dois picos de pares redox. Esses picos estão relacionados à adsorção e/ou dessorção de hidrogênio na superfície contendo platina, identificadas na figura como 'oxidação Pt-H' e 'redução Pt-H' na região de 0 a -0,3 V. Observa-se também um pico que indica a formação do óxido de platina (Pt-O), em valores mais positivos de potencial, acima de +0,6 V, e o pico de redução referente a ele em um potencial próximo de +0,4 V, como demonstrado na literatura.⁵¹

5.1.1.4 Voltametria cíclica: microcamadas com TBA

Utilizou-se, novamente, a voltametria cíclica com o objetivo de avaliar o comportamento redox dos materiais de Printex modificados com TBA preparados e também para comparar os valores de corrente referentes a cada porcentagem de TBA pré-determinada.

Os voltamogramas das Figuras 18 e 19 mostram os valores de corrente obtidos para algumas porcentagens de TBA na matriz Printex. Não foram apresentados os voltamogramas de todas as porcentagens de TBA, visto que o objetivo principal era evidenciar a interferência do aumento da quantidade de TBA nos valores de corrente. Para efeito comparativo, incluiu-se também o voltamograma da microcamada porosa com Printex 6L sem o modificador. A Figura 18 mostra o voltamograma da TBA dentro do intervalo de potencial escolhido para o estudo, enquanto que a Figura 19 mostra o intervalo de potencial com a região que apresenta contribuição faradaica.

Figura 18. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de TBA, no intervalo de +0,6 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s⁻¹. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V

Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que nos voltamogramas cíclicos da Figura 18 existem picos de oxidação e redução em todas as amostras modificadas com porcentagens diferentes de TBA. Ainda nota-se que com o aumento da proporção do modificador, maior a amplitude de corrente.

O gráfico ainda mostra que no intervalo de potencial de -0,1 a 0,6 V, região onde não há contribuição faradaica, os valores de corrente obtidos com as diferentes porcentagens de TBA são muito próximos dos valores obtidos para a matriz Printex.

Isso evidencia dois fatos: indica tanto que a resistividade da microcamada porosa é semelhante em todos os casos, quanto reprodutibilidade na preparação da microcamada porosa de cada experimento.

Figura 19. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de TBA, no intervalo de 0,0 a -0,5 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 19, no intervalo de potencial de -0,45 a -0,15 V, mostra a presença de picos no sentido de redução, que pode estar relacionado ao mecanismo de formação das hidroquinonas. Esse mecanismo é apresentado na Figura 20. Já no intervalo de potencial de -0,15 a -0,43 V, no sentido da oxidação, os hidrogênios ligados aos grupos quinona são removidos e há a formação da TBA novamente.^{42,48}

Como a solução do eletrólito é saturada com N_{2(g)}, a concentração de oxigênio presente em solução é extremamente baixa, assim, espera-se que não haja geração de peróxido de hidrogênio, em quantidades detectáveis, nesta etapa do estudo.

Figura 20. Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre I e II em solução saturada de N_2 , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O_2

Fonte: Adaptado de Guin et al. e Bao et al.^{42,48}

5.1.1.5 Voltametria cíclica: microcamadas com FQA

Com o intuito de analisar a capacidade catalítica de outra quinona utilizou-se a FQA. Os materiais com FQA foram preparados na mesma percentagem dos materiais de TBA. A técnica de voltametria cíclica foi novamente utilizada, no mesmo intervalo de potencial de todos os estudos anteriores, para fins comparativos.

Os voltamogramas das Figuras 21 e 22 mostram os valores de corrente obtidos para algumas porcentagens de FQA na matriz Printex. Não foram apresentados os voltamogramas de todas as porcentagens de FQA, visto que o objetivo principal era evidenciar a interferência do aumento da quantidade de FQA nos valores de corrente. Para efeito comparativo, inclui-se também o voltamograma da microcamada porosa com Printex 6L sem o modificador. A Figura 21 mostra o voltamograma da FQA dentro do intervalo de potencial escolhido para o estudo, enquanto que a Figura 22 mostra o intervalo de potencial com a região que apresenta contribuição faradaica.

Observa-se que nos voltamogramas cíclicos da Figura 21 existem picos de oxidação e redução em todas as amostras modificadas com porcentagens diferentes

de FQA. Ainda nota-se que com o aumento da proporção do modificador, maior a amplitude de corrente.

Figura 21. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de FQA, no intervalo de +0,6 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s⁻¹. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico ainda mostra que no intervalo de potencial de 0,3 a 0,6 V, região onde não há contribuição faradaica, os valores de corrente obtidos com as diferentes porcentagens de FQA são muito próximos dos valores para a matriz Printex. Isso indica tanto que a resistividade da microcamada porosa é semelhante quanto reprodutibilidade na preparação da microcamada porosa em cada experimento.

É possível observar também que houve um pequeno aumento nos valores de corrente para os materiais modificados com FQA em relação aos modificados com TBA, de mesma porcentagem.

Figura 22. Voltametria cíclica das microcamadas porosas, sendo comparados os valores de corrente obtidos para os materiais contendo 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0% de FQA, no intervalo de 0,0 a -0,5 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mV s⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 22, no intervalo de potencial de -0,15 a 0,25 V, mostra a presença de picos no sentido de redução, que o mecanismo é apresentado na Figura 23. Já no intervalo de potencial de 0,25 a -0,15 V, no sentido da oxidação, os hidrogênios ligados aos grupos quinona são removidos e há a formação da FQA novamente. Como o eletrólito é saturado com N_{2(g)}, a concentração de oxigênio presente em solução é baixa, sendo assim, espera-se que não haja geração de peróxido de hidrogênio, em quantidades mensuráveis, nesta etapa do estudo.

Os resultados mostram que as quinonas apresentam uma significativa resposta eletroquímica no intervalo de potencial estudado e, que no sentido da varredura de potencial de 0,6 à -0,6 V (vs Ag/AgCl), ocorre a redução das quinonas.

Figura 23. Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre I e II em solução saturada de N_2 , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O_2

Fonte: Adaptado de Guin et al. e Bao et al.^{42,48}

5.1.1.6 Voltametria cíclica: matriz Printex em diferentes temperaturas

Com o objetivo de avaliar o comportamento da matriz Printex em diferentes temperaturas utilizou-se a técnica de voltametria cíclica. Foram realizados experimentos com a microcama porosa contendo apenas a matriz Printex em 20, 25, 30, 35 e 40°C. Os voltamogramas da Figura 24 mostra os valores de corrente obtidos para as diferentes temperaturas na matriz Printex.

A Figura 24 mostra que não há formação de nenhum par redox dentro do intervalo de potencial de trabalho, apenas presença de corrente não faradaica. Outra evidência é que, a partir de -0,35 V (vs Ag/AgCl), há a redução de H^+ em potenciais mais negativos, ocorrendo a formação de $H_{2(g)}$ na superfície do eletrodo. O aumento gradativo de temperatura faz com que a formação de $H_{2(g)}$ aumente também. Observa-se também que esse aumento de temperatura resultasse em um aumento ligeiro nos valores de corrente obtidos.

Figura 24. Voltametria cíclica das microcamadas porosas da matriz Printex, sendo comparados os valores de corrente obtidos para as temperaturas 20, 25, 30, 35 e 40°C, no intervalo de +0,8 a -0,6 V (vs Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10,0 mVs⁻¹. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V

Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.2 Estudos de voltametria de varredura linear da RRO

Nesta etapa, utilizou-se a técnica de voltametria linear para análise das da reação de formação do H₂O₂ em solução saturada com O_{2(g)}, com a matriz Printex em diferentes temperaturas e ela modificada com a TBA e a FQA. Como referência para RRO (Figura 3) via 4 elétrons, utilizou-se platina dispersa em carbono (Pt/C), com 20 % em massa de platina.⁵²

Devido à diferença de área dos eletrodos, observa-se valores diferentes de corrente para o disco e para o anel, onde o disco apresenta valores maiores de corrente por possuir uma área maior que a do anel. Essa diferença de área superficial entre os eletrodos apresenta uma relação, chamada de coeficiente de coleção, que é fornecida pelo fabricante e para esse eletrodo tem valor nominal de N=0,37.

5.1.2.1 Voltametria de varredura linear: carbono vítreo

Na Figura 25 são mostrados os resultados de voltametria linear para o carbono vítreo no intervalo de potencial de estudo de todos os materiais. O objetivo dessa análise é verificar se o carbono vítreo, como substrato, pode ter alguma contribuição faradaica na RRO. Na Figura 26 o gráfico de voltametria linear foi apresentado com os valores de corrente de maneira mais expressiva.

Figura 25. Voltametria linear do carbono vítreo em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se, através das Figuras 25 e 26, que utilizando-se apenas o eletrodo de carbono vítreo, os valores de corrente para a RRO não são expressivos, dentro do intervalo de potencial escolhido para a realização do estudo. No entanto, a Figura 26 mostra que é possível a obtenção de valores maiores de corrente quando em potenciais mais negativos. Pode-se concluir então que, para o intervalo de potencial

escolhido para o estudo do trabalho, a influência do carbono vítreo nos valores de corrente é muito baixa.

Em potenciais mais negativos, além de um custo energético mais elevado, observa-se a formação de $H_{2(g)}$ no eletrodo de trabalho, podendo resultar em interferências nas análises.

Figura 26. Voltametria linear do carbono vítreo em RRDE, ajustado para os valores de corrente, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial de $+0,4$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.2.2 Voltametria de varredura linear: microcamada da matriz Printex

Após a conclusão que não há contribuições significativas para valores de corrente do carbono vítreo, analisou-se a matriz condutora Printex, afim de verificar se a mesma possui influência na geração de peróxido. Os resultados são apresentados na Figura 27. Esta figura é composta por dois gráficos distintos, sendo que o que está acima evidencia as correntes obtidas no anel, e o abaixo, no disco. Os

valores de corrente obtidos no gráfico do disco estão diretamente relacionados à RRO e também, as possíveis reações paralelas que ali ocorrem. Já os valores de corrente obtidos pelo anel, que é polarizado em um potencial fixo de -1,0 V, estão relacionados a reação de redução do peróxido de hidrogênio.

Figura 27. Voltametria linear da microcamada porosa da matriz Printex em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

Com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo de RRDE, nota-se um aumento nos valores de corrente, tanto no disco quanto no anel. Isso se deve ao fato de que o O_2 dissolvido em solução é constantemente repostado na superfície do eletrodo devido ao mecanismo de convecção forçada imposto pela rotação deste eletrodo. No potencial de, aproximadamente, $-0,05 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) inicia-se a geração de peróxido de hidrogênio no disco e a redução do mesmo no anel. Como mostrado no disco, a corrente limite difusional, é alcançada em potenciais próximos a $-0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl).

5.1.2.3 Voltametria de varredura linear: microcamada porosa de Pt/C

Os valores de corrente para a microcamada porosa de Pt/C utilizando a técnica de voltametria linear em RRDE são apresentados na Figura 29.

Figura 28. Voltametria linear da microcamada porosa de Pt/C em RRDE, com diferentes velocidades de rotação do eletrodo e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Intervalo de potencial de +1,0 a -0,3 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 28 pode ser interpretada como a capacidade de catálise da platina no que se refere à geração de H_2O_2 . Pode-se notar que os valores de corrente referentes ao anel são praticamente nulos, quando se comparado à matriz Printex, e isso indica, consecutivamente, que a geração de peróxido de hidrogênio nesse sistema também é insignificante. Na RRO, o mecanismo mais comum na utilização da platina é a geração de H_2O como produto final, envolvendo 4 elétrons.⁵² Portanto, esse material foi utilizado como parâmetro para a reação via 4 elétrons e não gera o produto de interesse do trabalho.

5.1.2.4 Voltametria de varredura linear: microcamadas porosas com FQA

Os valores de corrente obtidos para a microcamada porosa contendo diferentes porcentagens de FQA são apresentados na Figura 29. A figura mostra uma comparação das voltametrias lineares, para as diferentes quantidades de modificador e para a matriz Printex, na velocidade de rotação constante de 900 rpm.

A escolha desse valor de rotação para efeito comparativo foi baseada em alguns possíveis efeitos citados^{49,50} como uma melhora na regeneração de O_2 dissolvido na superfície do eletrodo, quando comparado a rotação de 100 rpm e evitar o arraste do peróxido de hidrogênio gerado para o seio da solução, que pode dificultar sua detecção no anel quando se trabalha em altas rotações, como por exemplo 2500 rpm.

Figura 29. Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex e das diferentes porcentagens de FQA, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico da Figura 29 mostra que os valores de corrente para o disco são próximos, o que pode indicar que as reações também apresentam intensidades próximas mas apenas com essas informações não pode-se explicar qual é a contribuição de cada mecanismo para a reação global. No entanto, quando comparado os valores de corrente obtidos para o anel observa-se uma grande diferença entre as porcentagens de FQA estudadas. Sendo assim, os materiais mais promissores na geração de peróxido de hidrogênio podem ser escolhidos diante a comparação dos valores de corrente no anel, sendo que maiores valores de corrente indicam maior eficiência para geração de peróxido.

Nota-se que todos os materiais contendo o composto orgânico FQA apresentam valores de corrente superiores ao Printex sem modificador, o que indica que, para um mesmo intervalo de potencial, a adição deste material tende em uma maior geração de peróxido quando comparado ao Printex sem modificador. Os melhores resultados observados são para as adições de 0,5 %, seguida da adição de 0,1 % (m/m) de FQA.

A avaliação do mecanismo de reação pela Equação de Koutecký-Levich (Equação 5) pode apresentar um indicativo da tendência para o número total de elétrons trocados na RRO, através da inclinação da reta, relacionando a corrente do disco em função da rotação do eletrodo.

Considerando a Equação 5 ($\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \omega^{1/2}}$) como uma equação de reta, há uma relação direta entre i^{-1} do disco e $\omega^{-1/2}$ do eletrodo onde B é o coeficiente angular da reta. A inclinação desta está relacionada diretamente ao coeficiente angular e pode fornecer a tendência do número de elétrons que estão envolvidos na RRO (2 ou 4). Os dados para a inclinação das retas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores para inclinação de reta do gráfico de Koutecký-Levich na rotação de 900 rpm para as diferentes porcentagens de FQA, Printex puro e platina

Valores para inclinação de reta do gráfico de Koutecký-Levich								
Platina	Printex	0,1% FQA	0,5% FQA	1,0% FQA	2,0% FQA	3,0% FQA	4,0% FQA	5,0% FQA
24077	37632	42486	39755	42209	44442	39393	51798	44022

Fonte: Elaborada pelo autor

Na redução via 2 elétrons do O₂ para formação de H₂O₂ o material de referência é o carbono Printex 6L e para a redução via 4 elétrons do O₂ para formação de H₂O o material de referência é a Pt/C, com coeficientes angulares distintos.

Os coeficientes angulares nos materiais com diferentes proporções de FQA foram semelhantes entre si e semelhantes ao Printex sem modificador, distanciando da inclinação da Pt/C. Este fato indica que a adição de FQA fez com que os materiais seguissem o mecanismo via 2 elétrons na RRO. Como análise do mecanismo de reação por Koutecký-Levich mostra-se um tanto quanto qualitativa, pode-se determinar através de equações (em uma faixa de potencial), valores mais quantitativos tanto do número de elétrons envolvidos na reação quanto a porcentagem de peróxido de hidrogênio gerado considerando os valores de corrente obtidos no disco.

De uma maneira mais quantitativa, é possível calcular a eficiência de corrente na geração de peróxido, utilizando os resultados obtidos nas voltametrias lineares. Assim, considera-se os valores de corrente do disco (I_d) e do anel (I_a), e N (número de coleção nominal do eletrodo, $N= 0,37$), utilizando a Equação 8 em uma comparação direta.⁵³

$$\text{H}_2\text{O}_2 \% = \frac{200 \times I_a/N}{I_d + I_a/N} \quad (11)$$

Com os mesmos valores de corrente, pode-se calcular também, a tendência do mecanismo da RRO que ocorre no disco, obtendo-se o número total de elétrons, através da equação 9.

$$n_t = \frac{4|I_d|}{|I_d| + \frac{I_a}{N}} \quad (12)$$

As equações descritas acima consideram que todo o peróxido de hidrogênio gerado no disco é reduzido no anel e não há reações paralelas envolvidas. Na voltametria linear com Pt/C, os valores de corrente no anel são inexpressivos, já que

o mecanismo para a platina é via 4 elétrons, sendo assim, os valores de corrente expressivos no anel, são provenientes da redução do H_2O_2 .

A partir dos valores obtidos das Equações 11 e 12, pode-se comparar os resultados, tanto para porcentagem de peróxido quanto para o número de elétrons envolvidos na reação, estes são apresentados nas Figuras 30 e 31 e nas Tabelas 4 e 5. Todos os resultados são apresentados para a média da faixa de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl), onde a reação é regida por controle misto (transferência de carga e transporte de massa).

Tabela 4. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para FQA (%)

ω / rpm	Printex	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	5,0 %	Pt/C
100	64,2	86,6	86,5	83,1	82,3	74,8	83,2	76,1	1,1
400	60,3	85,0	86,9	78,9	81,3	68,9	81,2	68,7	1,1
900	53,8	82,0	84,8	73,9	77,5	60,6	75,6	61,4	1,1
1600	48,2	78,7	82,2	68,9	73,3	54,5	69,7	55,6	1,2
2500	43,2	75,5	79,6	63,5	70,0	49,4	64,6	51,0	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 5. Valores do número de elétrons transferidos para FQA

ω / rpm	Printex	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	5,0 %	Pt/C
100	2,7	2,3	2,3	2,3	2,4	2,5	2,3	2,5	4,0
400	2,8	2,3	2,3	2,4	2,4	2,6	2,4	2,6	4,0
900	2,9	2,4	2,3	2,5	2,4	2,8	2,5	2,7	3,9
1600	3,0	2,4	2,4	2,6	2,5	2,9	2,6	2,9	3,9
2500	3,1	2,5	2,4	2,7	2,6	3,0	2,7	3,0	3,9

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30. Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio das diferentes porcentagens de FQA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31. Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que, com a adição de FQA ao Printex, ocorreu um aumento na geração de peróxido de hidrogênio, sendo as adições de 0,1 % e 0,5 % (m/m) de FQA, os materiais que apresentaram as maiores eficiências na faixa de potencial. Os valores de corrente utilizados para o cálculo são correspondentes ao intervalo de potencial do início da RRO até a corrente limite difusional (de -0,3 V a -0,8 V). Em relação ao número de elétrons trocados, da Tabela 5, as porcentagens 0,1 % e 0,5 (m/m) também são as que apresentaram maior tendência a reação via 2 elétrons.

5.1.2.5 Voltametria de varredura linear: micromadas porosas com TBA

Aplicou-se a técnica de voltametria linear em RRDE e os valores de corrente obtidos para as microcamadas porosas contendo diferentes porcentagens de TBA são apresentados na Figura 32. A figura mostra uma comparação das voltametrias lineares, para as diferentes quantidades de modificador e para a matriz Printex, na velocidade de rotação constante de 900 rpm, assim como o apresentado anteriormente para a FQA.

Figura 32. Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex e das diferentes porcentagens de TBA, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico da Figura 32 mostra que os valores de corrente para o disco estão bem próximos, o que pode indicar que as reações também apresentam intensidades próximas mas apenas com essas informações não pode-se explicar qual é a contribuição de cada mecanismo para a reação global. No entanto, quando comparado os valores de corrente obtidos para o anel observa-se uma diferença entre as porcentagens de TBA estudadas. Sendo assim, os materiais mais promissores na geração de peróxido de hidrogênio podem ser escolhidos diante a comparação dos valores de corrente no anel, sendo que maiores valores de corrente indicam maior eficiência para geração de peróxido. As porcentagens de 4,0 % e 5,0 % não dispersaram em H₂O, sendo assim os resultados destas não foram apresentados.

Nota-se que todos os materiais contendo o composto orgânico TBA, apresentam valores de corrente superiores ao Printex sem modificador, o que indica que, para um mesmo intervalo de potencial, a adição deste material tende em uma maior geração de peróxido quando comparado ao Printex sem modificador. Os melhores resultados observados são para as adições de 0,5 %, seguida da adição de 0,1 % e 1,0% (m/m) de TBA.

Nesta seção somente serão apresentados os dados de porcentagem de peróxido e número de elétrons transferidos baseado nas Equações 11 e 12 visto que esta é uma resposta mais quantitativa que o gráfico de Koutecký-Levich.

A partir dos valores obtidos das Equações 11 e 12, agora para os materiais modificados com TBA, pode-se comparar os resultados, tanto para porcentagem de peróxido quanto para o número de elétrons envolvidos na reação, estes são apresentados nas Figuras 33 e 34 e nas Tabelas 6 e 7. Todos os resultados são apresentados para a média da faixa de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl), onde a reação é regida por controle misto (transferência de carga e transporte de massa).

Tabela 6. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para TBA (%)

ω / rpm	Printex	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	Pt/C
100	64,2	80,3	86,6	80,5	78,1	80,5	1,1
400	60,3	80,4	81,5	80,0	75,4	76,0	1,1
900	53,8	77,1	78,2	76,0	70,2	69,6	1,1
1600	48,2	73,3	74,2	71,2	65,4	63,9	1,2
2500	43,2	69,2	79,4	66,8	60,4	59,0	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 7. Valores do número de elétrons transferidos para TBA

ω / rpm	Printex	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %	Pt/C
100	2,7	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4	4,0
400	2,8	2,4	2,3	2,5	2,5	2,5	4,0
900	2,9	2,4	2,4	2,5	2,6	2,6	3,9
1600	3,0	2,5	2,5	2,6	2,7	2,7	3,9
2500	3,1	2,6	2,6	2,7	2,8	2,8	3,9

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 33. Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 34. Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos das diferentes porcentagens de TBA e do Printex sem modificador, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl)

Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se que, com a adição de TBA ao Printex, ocorreu um aumento na geração de peróxido de hidrogênio, sendo as adições de 0,1 %, 0,5 % e 1,0 % (m/m) de TBA, os materiais que apresentaram as maiores eficiências na faixa de potencial. Os valores de corrente utilizados para o cálculo são correspondentes ao intervalo de potencial do início da RRO até a corrente limite difusional (de -0,3 V a -0,8 V). Em relação ao número de elétrons trocados, da tabela 6, as porcentagens 0,1 %, 0,5 % e 1,0% (m/m) também são as que apresentaram maior tendência a reação via 2 elétrons.

5.1.2.6 Voltametria de varredura linear: microcamadas com matriz Printex em diferentes temperaturas

Aplicou-se a técnica de voltametria linear em RRDE e os valores de corrente obtidos para as microcamadas porosas com a matriz Printex em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 35. A figura mostra uma comparação das voltametrias lineares, para as diferentes temperaturas, variando de 20 a 40°C, na velocidade de rotação constante de 900 rpm, assim como o apresentado anteriormente para a FQA e a TBA.

Quando comparado os valores de corrente obtidos para o anel observa-se uma diferença entre as temperaturas estudadas. Sendo assim, as temperaturas mais promissoras na geração de peróxido de hidrogênio podem ser escolhidas diante a comparação dos valores de corrente no anel, sendo que maiores valores de corrente indicam maior eficiência para geração de peróxido. Os melhores resultados observados são para as temperaturas de 25°C e 30°C.

Nesta seção somente serão apresentados os dados de porcentagem de peróxido e número de elétrons transferidos baseado nas equações 11 e 12 visto que esta é uma resposta mais quantitativa que o gráfico de Koutecký-Levich.

Figura 35. Gráfico de comparação das voltametrias lineares das microcamadas porosas de Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm e velocidade de varredura de 5,0 mV s⁻¹, no intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs Ag/AgCl). As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos valores obtidos das Equações 11 e 12, agora para a matriz Printex em diferentes temperaturas, pode-se comparar os resultados, tanto para porcentagem de peróxido quanto para o número de elétrons envolvidos na reação, estes são apresentados nas Figuras 36 e 37 e nas Tabelas 8 e 9. Todos os resultados são apresentados para a média da faixa de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl), onde a reação é regida por controle misto (transferência de carga e transporte de massa).

Tabela 8. Eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para a matriz Printex em diferentes temperaturas (%)

ω / rpm	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	Pt/C
100	82,4	84,6	84,7	82,8	82,4	1,1
400	79,6	85,3	84,4	82,4	82,2	1,1
900	73,9	81,6	80,5	77,5	78,0	1,1
1600	67,7	76,4	75,7	71,7	72,8	1,2
2500	61,9	70,6	70,3	66,1	68,1	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 9. Valores do número de elétrons transferidos para a matriz Printex em diferentes temperaturas

ω / rpm	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	Pt/C
100	2,4	2,3	2,3	2,3	2,4	4,0
400	2,4	2,3	2,3	2,4	2,4	4,0
900	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	3,9
1600	2,6	2,5	2,5	2,6	2,5	3,9
2500	2,7	2,6	2,6	2,7	2,6	3,9

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 36. Gráfico de comparação da eficiência da geração de peróxido de hidrogênio na matriz Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 37. Gráfico de comparação do número de elétrons transferidos na matriz Printex em diferentes temperaturas, com velocidade angular constante de 900 rpm, no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V (vs Ag/AgCl).

Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se que, com o aumento da temperatura, ocorreu um aumento na geração de peróxido de hidrogênio, sendo as temperaturas 25 °C e 30 °C, as temperaturas que apresentaram as maiores eficiências na faixa de potencial. Os valores de corrente utilizados para o cálculo são correspondentes ao intervalo de potencial do início da RRO até a corrente limite difusional (de -0,3 a -0,8 V). Em relação ao número de elétrons trocados, da tabela 8, as temperaturas 25 °C e 30 °C também são as que apresentaram maior tendência a reação via 2 elétrons.

Em termos gerais, a utilização da técnica da microcamada porosa para a análise dos materiais a base de carbono amorfo modificados com compostos orgânicos redox serve como um indicativo para direcionar a escolha dos materiais com maior eletroatividade frente à reação de redução de O_2 para a produção de H_2O_2 , a serem utilizados na produção dos EDG/EDGM para a eletrogeração in situ de H_2O_2 .

5.2 A eletrogeração de H_2O_2 in situ utilizando eletrodos de difusão gasosa modificados com FQA

A partir dos resultados obtidos utilizando a técnica da microcamada porosa foram selecionados os materiais modificadores do carbono amorfo visando um incremento na eficiência do processo de eletrossíntese realizados em EDG e EDGM apenas modificado com a FQA (como eletrodo de trabalho) e técnicas voltamétricas, visando selecionar qual a porcentagem adicionada desse modificador na matriz condutora, apresentou a melhor eficiência.

5.2.1 Voltametria de varredura linear com EDG/EDGM

A voltametria de varredura linear, a partir dos registros de curvas de corrente/potencial, é uma técnica que possibilita a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre uma espécie em estudo. Nesse caso, o potencial é aplicado entre os eletrodos em forma de varredura, ou seja, variando o mesmo a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados de forma simultânea. Nessa voltametria, o potencial aplicado no eletrodo de trabalho é o parâmetro de controle. A corrente, em contrapartida, é resultante da

transferência dos elétrons que pode ocorrer durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas. A Figura 38 mostra os perfis das voltametrias de varredura linear em nitrogênio e oxigênio para dois eletrodos; o eletrodo de Printex, sem modificador e o eletrodo modificado com 0,5% de FQA.

Figura 38 (a e b). Voltametria de varredura linear de nitrogênio e oxigênio realizadas com os eletrodos de Matriz Printex (a) e EDGM (FQA 0,5%) (b). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de 0,2 bar e velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 38 são mostrados os gráficos de voltametria de varredura linear para o eletrodo sem modificação e o eletrodo modificado com 0,5% de FQA. Pode-se observar que há um aumento do valor de corrente para valores mais negativos em função do potencial aplicado, tanto quando o eletrólito está saturado de N₂ como quando o mesmo está saturado de O₂. Os voltamogramas mostram também a ausência de picos e patamares de corrente. Esse fato é explicado pela estrutura porosa do EDG/EDGM, visto que nesse tipo de eletrodo o fornecimento de gás é contínuo, através de sua estrutura porosa e hidrofóbica chegando até a interface eletrodo/eletrólito, isso impede que haja qualquer limitação relacionada ao transporte de massa.

Os valores de corrente observados nos voltamogramas podem estar associados à diversas reações de redução que podem ocorrer no eletrodo de trabalho, como por exemplo, a reação de redução do H⁺ presentes no meio formando H₂ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), quando utilizado N₂ gasoso. Entretanto, quando utiliza-se O₂ gasoso, observa-se um aumento nos valores de corrente que pode estar diretamente ligado com a reação de redução de oxigênio (RRO) e a posterior formação de H₂O₂. Entretanto também podem ocorrer outras reações, como a formação de água, via 4 e⁻

5.2.2 Ensaios de eletrólise a potencial constante

Os ensaios de eletrólise a potencial constante foram realizados aplicando-se potencial constante variando entre $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -2,3 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, para cada eletrodo estudado. Para cada potencial aplicado, os dados obtidos durante a eletrólise, foram organizados em uma tabela, sendo eles: tempo de eletrólise em minutos, o valor de absorbância, a concentração de H₂O₂ (ppm) e os valores para potencial de célula (V) e corrente (A).

Os dados obtidos, para todos os potenciais aplicados, foram plotados em um gráfico que relaciona a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado *versus* tempo de eletrólise. Os resultados são apresentados na Figura 39.

Figura 39 (a). Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de Matriz Printex EDG (a). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39 (b). Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de EDGM (FQA $0,1\%$) (b). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39 (c). Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de EDGM (FQA 0,5%) (c). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39 (d). Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de EDGM (FQA 1,0%) (d). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos

(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39 (e). Eletrólises realizadas no intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl no eletrodo de EDGM (FQA 2,0%) (e). Experimentos realizados em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ (H_2SO_4), pressão do gás de $0,2 \text{ bar}$, durante 90 minutos

(e)

Fonte: Elaborado pelo autor

Com o objetivo de melhor visualizar a quantidade máxima de H_2O_2 gerada em cada potencial de cada eletrodo, fez-se um gráfico com os valores das concentrações finais de peróxido de hidrogênio para cada potencial e para cada eletrodo, apresentados na Figura 39. Analisando-se os gráficos das Figuras 39 e 40 pode-se notar que a incorporação do modificador FQA na massa catalítica de Printex resultou em um considerável aumento na produção de H_2O_2 . Dentro da faixa de potencial que todos os eletrodos foram estudados, $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4$, nota-se que a eletrogeração de H_2O_2 no EDG de matriz Printex alcança um valor máximo de $215,3 \text{ mg L}^{-1}$ (no potencial de $-1,4 \text{ V}$), sendo que o EDGM modificado com 0,5% de FQA alcança uma concentração de $566,6 \text{ mg L}^{-1}$ no mesmo potencial. Todas as porcentagens de incorporação da FQA obtiveram melhores resultados nas eletrólises comparados à matriz Printex sem modificador, no entanto, o EDGM com 0,5% de FQA foi o que apresentou melhores resultados no que se refere à quantidade de H_2O_2 eletrogerado.

Uma possibilidade para essa melhora na eletrogeração é que a incorporação desse material à matriz catalítica no EDG pode favorecer a RRO via 2 elétrons. Quando o eletrodo de trabalho contendo TBA é polarizado em potenciais mais negativos há a formação da hidroquinona a partir da quinona. Neste mecanismo de oxirredução, a quinona é reduzida em meio ácido, pois há a adição de H^+ e dois elétrons a ela, gerando a hidroquinona. Nessa etapa há a perda do caráter das duplas ligações presentes no anel central desse composto.

Figura 40 (a). Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 V \leq E \leq -1,4 V$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($pH = 2,5$) com o eletrodo de Matriz Printex EDG (a) em célula eletroquímica de bancada.

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 (b). Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA $0,1\%$) (b) em célula eletroquímica de bancada.

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 (c). Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA $0,5\%$) (c) em célula eletroquímica de bancada.

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 (d). Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA 1,0%) (d) em célula eletroquímica de bancada.

(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 (e). Concentração final de peróxido ao final de 90 minutos versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA 2,0%) (e) em célula eletroquímica de bancada.

(e)

Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se um aumento constante da quantidade de peróxido de hidrogênio gerado com o aumento do potencial aplicado. Nota-se também um patamar de estabilização entre -1,7 V e -2,0 V, visto que acima desses valores de potencial a quantidade de H₂O₂ eletrogerada ultrapassa o limite da curva de calibração do espectrofotômetro.

5.2.3 Cinética do processo

Os gráficos da Figura 39 evidenciam que durante os primeiros minutos de eletrólise a variação da concentração de H₂O₂ é praticamente linear, podendo-se então, considerar uma cinética de ordem zero. Essa variação da concentração de H₂O₂ é uma resultante de diversas reações paralelas à formação do produto principal.

No caso da formação do peróxido de hidrogênio em meio ácido temos a reação:

A velocidade da reação acima é dada por $v = k [\text{H}^+]^2 [\text{O}_2]$, além da reação ser realizada em meio ácido (grande disponibilidade de H⁺) existe a reação de decomposição do H₂O₂ no catodo, gerando H⁺, isso faz com que a concentração dessa espécie no meio reacional seja constante. Como o EDG possui uma estrutura porosa, nesse tipo de eletrodo o fornecimento de O₂ é contínuo, através de sua estrutura porosa e hidrofóbica chegando até a interface eletrodo/eletrólito, isso impede que haja qualquer limitação relacionada ao transporte de massa. Sendo assim, a concentração de O₂ também é constante e a velocidade dessa reação pode ser dada por: $v = k$.

Considerando esse fator, pode-se encontrar a constante de velocidade da reação de formação de H₂O₂ por meio do coeficiente angular de cada experimento realizado (H₂O₂/mg L⁻¹ vs t/min), considerando apenas os primeiros 25 minutos de experimento, como mostra a Figura 41.

A Figura 41 mostra a variação da constante cinética global para a eletrogeração de H₂O₂ em função de cada potencial aplicado, durante os 25 primeiros minutos de

reação. Pode-se observar que o aumento do potencial aplicado resulta em um aumento na velocidade de formação do H_2O_2 .

Figura 41. Constante cinética global para os 25 primeiros minutos de eletrólise versus potencial aplicado $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com os eletrodos de Matriz Printex (a e b) e EDGM (FQA 0,1%) (a) e EDGM (FQA 0,5%) (a); e EDGM (FQA 1,0%) (b) e EDGM (FQA 2,0%) (b) em célula eletroquímica de bancada

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.4 Cálculo do consumo energético

Um fator que deve ser levado em consideração na eletrogeração de peróxido de hidrogênio é a quantidade de energia consumida no processo. O consumo de energia pode ser calculado a partir da equação abaixo (expressa em kWh kg⁻¹):

$$CE = i E t / 1000 m$$

Onde *i* representa a corrente (A), *E* o potencial de célula (V), o *t* tempo (h) e *m* massa de peróxido de hidrogênio formado (kg). Os gráficos da Figura 42 mostram os valores de gasto energético em função do potencial aplicado comparando com a quantidade de peróxido gerada.

Figura 42 (a). Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de -0,4 V ≤ *E* ≤ -1,4 V vs Ag/AgCl em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ acidificado com H₂SO₄ (pH = 2,5) com o eletrodo de Matriz Printex EDG (a)

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 (b). Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA $0,1\%$) (b)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 (c). Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA $0,5\%$) (c)

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 (d). Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA 1,0%) (d)

(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 (e). Consumo de Energia (eixo direito) e concentração de peróxido de hidrogênio (eixo esquerdo) na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2,5$) com o eletrodo de EDGM (FQA 2,0%) (e)

(e)

Fonte: Elaborado pelo autor

Pela Figura 42 pode-se notar que não houve um aumento significativo do consumo de energia com o aumento do potencial aplicado. Observou-se durante os experimentos que havia uma linearidade de crescimento nos valores de corrente e potencial de célula com o aumento de cada potencial aplicado. Esse fator associado ao aumento constante da quantidade de peróxido de hidrogênio explica o gasto energético praticamente linear.

Uma estratégia para escolher qual o melhor eletrodo a ser utilizado em experimentos posteriores é observar a diferença entre o consumo energético e a concentração de H_2O_2 , ou seja, observar qual eletrodo gera uma maior quantidade de peróxido de hidrogênio com um consumo energético relativamente menor. Dentre os eletrodos estudados os que possuem 0,5% e 1,0% de FQA como modificador apresentaram melhores resultados levando em consideração o comparativo anteriormente citado.

Inicialmente, o projeto de pesquisa previa a aplicação dos EDGM mais eficientes para a eletrogeração de H_2O_2 *in situ* nos processos de degradação dos antibióticos amoxicilina e ampicilina. A etapa de seleção de eletrocatalisadores e a sua aplicação na produção e avaliação dos EDGM mais eficientes para a produção do H_2O_2 foi realizada a contento.

A etapa envolvendo a degradação dos antibióticos amoxicilina e ampicilina foi realizada durante o estágio no exterior (BEPE - FAPESP Processo 2016/11672-8) junto ao *Grupo Tecnología Electroquímica y ambiental*, sob a supervisão do Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, na Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) em Ciudad Real, sendo utilizado um reator de fluxo com eletrodos comerciais de diamante dopado com boro. Essa estratégia foi adotada devido à dificuldade em transferir a tecnologia que utiliza os EDG para a eletrossíntese de H_2O_2 , assim como o aparato necessário para a execução experimental, para um grupo de pesquisa no exterior no curto período de tempo do referido estágio. Na sequência são apresentados os resultados obtidos para a degradação dos antibióticos durante o estágio no exterior.

5.3 Degradação eletroquímica de amoxicilina e ampicilina

Nesta seção, serão apresentados apenas os resultados para as degradações realizadas com o sulfato de sódio como eletrólito de suporte, utilizando um reator de fluxo com eletrodos comerciais de diamante dopado com boro durante 8 horas de experimento. Todos os experimentos foram realizados segundo a metodologia descrita no item 4.3.1. Para simplificar, cada experimento possui um acrônimo e todos eles são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Todas as experiências de degradação realizadas usando o eletrodo de diamante

Experimento	Eletrólito Suporte	Corrente Densidade (mA cm ⁻²)	Radiação UV	Ultrassom
T6	Na ₂ SO ₄	30	Não	Não
T7	Na ₂ SO ₄	60	Não	Não
T8	Na ₂ SO ₄	15	Não	Não
U1	Na ₂ SO ₄	30	Sim	Não
U2	Na ₂ SO ₄	0	Sim	Não
S1	Na ₂ SO ₄	30	Não	Baixa
S2	Na ₂ SO ₄	30	Não	Alta
S3	Na ₂ SO ₄	0	Não	Baixa
S4	Na ₂ SO ₄	0	Não	Alta

Fonte: Elaborada pelo autor

5.3.1 Resultados de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os resultados de HPLC, mostrando a concentração dos fármacos, serão apresentados na Figura 43, separadamente para cada tipo de experimento e antibiótico utilizado, onde AMX é amoxicilina e AMP é ampicilina.

Figura 43 (a). Decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

(a)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 (b). Decaimento relativo da concentração de AMP em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 (c). Decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

(c)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 (d). Decaimento relativo da concentração de AMP em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

(d)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 (e). Decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

(e)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 43 (f). Decaimento relativo da concentração de AMP em função do tempo (8h) da solução eletrolizada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

(f)

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 43 mostra o progresso da degradação de AMX e AMP durante diferentes eletrólises realizadas com o mesmo eletrólito (Na_2SO_4) em águas residuais sintéticas artificialmente poluídas com os dois antibióticos. Como observado, a degradação de AMX e AMP poderia ser alcançada, quando algum valor densidade de corrente foi utilizado.

Comparando os resultados dos gráficos 43a e 43b é possível perceber que o aumento da densidade de corrente agiliza o processo de degradação dos antibióticos. Por exemplo, para a amoxicilina, utilizando a densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} , a degradação completa ocorreu em torno de 400 minutos, em contraste, utilizando a densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , o tempo foi reduzido para 120 minutos. Para a ampicilina, a degradação completa ocorreu em torno de 315 minutos para 15 mA cm^{-2} e em torno de 70 minutos para 60 mA cm^{-2} .

Os resultados dos gráficos 43c e 43d mostram as mudanças na concentração de AMX e AMP, mas somente no experimento onde foi aplicada a densidade de corrente a degradação total pôde ser alcançada. No outro caso, sem densidade de corrente, foi observada uma diminuição na concentração de antibiótico em cerca de 36%. A razão para essa diminuição pode ser devido à sensibilidade dos compostos à luz UV, que, no entanto, não é suficiente para degradá-los completamente.

Os resultados dos gráficos 43e e 43f mostram a diminuição da concentração relativa dos antibióticos para zero nos casos em que a densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , quando a densidade de corrente era zero, apenas uma diminuição na concentração (cerca de 40%) foi observada quando utilizou-se ultrassom de alta frequência. Comparando a mesma densidade de corrente para os diferentes experimentos, temos os gráficos da Figura 44.

Observando nos gráficos da figura 44, nota-se que em todos os métodos de degradação atingiu-se a concentração zero dos antibióticos em 150 minutos. A diferença está na cinética de degradação de ocorrência mais rápida para experimentos com irradiação de luz UV e ultrassom de baixa frequência durante os primeiros 30 minutos de experimento.

Figura 44 (a). O decaimento relativo da concentração de AMX em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com a mesma densidade de corrente 30 mA cm^{-2} , utilizando irradiação UV ou ultrassônica (baixa e alta frequência)

(a)

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 44 (b). O decaimento relativo da concentração de AMP em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com a mesma densidade de corrente 30 mA cm^{-2} , utilizando irradiação UV ou ultrassônica (baixa e alta frequência)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor

5.3.2 Resultados de carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO)

Os resultados de TOC e DQO serão apresentados nas Figuras 45 e 46, separadamente para cada tipo de experimento e antibiótico utilizado, onde AMX é amoxicilina e AMP é ampicilina.

Figura 45 (a). Decaimento relativo da concentração de DQO em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45 (b). Decaimento relativo da concentração de DQO em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45 (c). Decaimento relativo da concentração de DQO em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 (a). Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 (b). Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 (c). Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

A taxa de degradação dos antibióticos é um ótimo parâmetro, mas não mostra o progresso completo do tratamento como as análises de DQO e TOC. As Figuras 45 e 46 mostram o efeito de diferentes tipos de degradação no decaimento de DQO e TOC. Apenas o TOC, nos casos em que foi utilizada uma densidade de corrente, ocorreu a completa mineralização durante o tratamento, indicando que esses tipos de experimentos de degradação são muito eficazes, não apenas na degradação desses antibióticos, mas também na degradação de seus intermediários. A mineralização completa dos fármacos pode ser observada. Este resultado pode ser explicado em termos da alta produção de radicais hidroxila e outros oxidantes na superfície do eletrodo.

A Figura 45 mostra que o decaimento do DQO diminui muito lentamente, e a diminuição total não é obtida após 480 minutos, mas há um decaimento de 80% da concentração total inicial. Em termos de mineralização, o decaimento do TOC é mais rápido do que o de DQO, como observado na Figura 46. No entanto, neste caso, a mineralização completa é atingida. A remoção mais eficiente foi obtida usando 60 mA cm⁻² de densidade de corrente, onde a mineralização completa foi obtida em 220

minutos de experimento. Sabe-se que quando a densidade de corrente aumenta, também ocorre a formação de radicais hidroxila. Esses radicais são muito reativos e podem atacar eficientemente compostos orgânicos.^{54–56}

Comparando a mesma densidade de corrente para os diferentes experimentos para TOC, temos os gráficos da Figura 47.

Figura 47. Decaimento relativo da concentração de TOC em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com a mesma densidade de corrente, 30 mA cm^{-2} utilizando radiação UV ou ultrassônica (baixa e alta frequência).

Fonte: Elaborado pelo autor

Observando os gráficos da figura 47, observa-se que todos os métodos de degradação alcançaram a concentração zero de TOC em cerca de 360 minutos. A diferença está na cinética de degradação mais rápida para experimentos com radiação de ultrassom de baixa frequência durante os primeiros 150 minutos de experimento.

5.3.3 Considerações sobre as degradações

Para explicar o papel da oxidação mediada na eliminação eletroquímica de amoxicilina e ampicilina, alguns testes adicionais utilizando luz ultravioleta irradiada ou ultrassons foram realizados para as águas residuais eletrolisadas durante o tratamento. A radiação de luz UV ou US pode afetar a transformação de oxidantes moleculares/iônicos em radicais e isso pode afetar o desempenho global do tratamento. Os resultados obtidos nesses testes, em termos de mineralização alcançada, são mostrados nas Figuras 45 e 46. Pode-se concluir que a radiação UV resulta em um processo menos eficiente, enquanto que a radiação ultrassônica melhora discretamente a taxa de mineralização quando comparado com o processo eletrolítico simples.

A luz UV tem a grande capacidade de ativar oxidantes moleculares, transformando-os em radicais, como mostrado nas equações (13) e (14).

Quando o oxidante molecular ou as espécies pré-ativadas não são tão fortes, a ativação pode fazer a diferença e aumentar a eficiência do processo. No entanto, isso não é observado no caso dos antibióticos amoxicilina e na ampicilina, o que leva à conclusão de que o persulfato é o oxidante mais eficiente para esses antibióticos do que os seus radicais correspondentes. Podemos concluir que a combinação de eletrólise e UV nem sempre resulta em um efeito sinérgico.

A radiação ultrassônica não apenas fomenta a formação de radicais, mas também melhora a transferência de massa e, portanto, os processos que ocorrem na superfície do eletrodo. Em relação à formação de radicais, a energia transmitida pelos ultrassom é muito menor e menos intensa que a radiação UV; conseqüentemente, esta formação é limitada aos radicais sulfato, mas não traz os radicais hidroxila produzidos diretamente da água.

Entretanto, a melhora observada sugere que o aumento no transporte de massa produzido por essa onda é positivo e que aqueles processos que ocorrem nas proximidades da vizinhança da superfície do eletrodo (incluindo a oxidação mediada pelo radical hidroxila formado anodicamente) são necessários para explicar a remoção de amoxicilina e ampicilina. Essa observação evidencia que a oxidação desses antibióticos ocorre por meio do coquetel de oxidantes produzidos no processo eletrolítico.^{54–56}

Durante o processo eletrolítico, os valores de pH e condutividade permanecem praticamente constantes, apresentando variações que não são significativas, como mostra a Figura 48.

Figura 48 (a) e (b). Valores de pH e condutividade em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 (c) e (d). Valores de pH e condutividade em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 (e) e (f). Valores de pH e condutividade em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.4 Espécies oxidantes

A taxa de degradação dos compostos orgânicos está relacionada ao meio reacional e pode estar relacionada aos oxidantes eletrogerados na superfície dos eletrodos. Com os resultados obtidos, pode-se pressupor que os oxidantes formados durante a oxidação eletroquímica utilizando eletrodos de diamante em meio sulfato são mais fortes e menos específicos, favorecendo a mineralização da carga orgânica. O peroxodissulfato é gerado durante a oxidação eletroquímica de águas residuárias com alta concentração de sulfato (equações (15) e (16)). A última espécie possui um alto poder oxidante, e sua decomposição pode gerar H₂O₂ (equação (17)) e outros oxidantes, que também podem quimicamente oxidar espécies orgânicas contidas nas águas residuárias.

A Figura 49 mostra as concentrações de sulfato e persulfato durante a eletrólise de AMX e AMP em meio sulfato. Como podemos ver nesta figura, a quantidade de persulfato presente na solução durante a eletrólise é baixa, mas começa a aumentar no meio do processo, quando a concentração de orgânicos a serem oxidados se torna baixa.^{54–56}

Figura 49 (a). Concentração de oxidantes em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 15, 30 e 60 mA cm⁻²

(a)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49 (b). Concentração de oxidantes em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com radiação UV

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49 (c). Concentração de oxidantes em função do tempo da solução eletrolisada durante a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas, em uma célula de fluxo eletroquímico de compartimento único. Experimentos realizados com diferentes densidades de corrente: 0 e 30 mA cm⁻² e com ultrassom de baixa e alta frequência

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONCLUSÕES

Os resultados utilizando-se a técnica da microcamada porosa em um eletrodo disco-anel rotatório (RRDE), mostrou que para ambas quinonas, TBA (2-terc-butil-9,10-antraquinona) e FQA (9,10-fenantraquinona), ocorreu um aumento na eficiência de corrente para a reação de redução de oxigênio (RRO) com formação de peróxido de hidrogênio. Os valores de corrente obtidos em ambos os casos foram superiores aos obtidos com a matriz Printex 6L sem adição de modificador. O aumento foi em torno de 70% para a FQA, que apresentou melhores resultados nas porcentagens de 0,1%, 0,5% e 2,0%; e um aumento em valores de corrente de 40% para a TBA, com melhores porcentagens de 0,1%, 0,5% e 1,0%. Comparativamente a FQA apresentou-se mais eficiente que a TBA na geração de peróxido de hidrogênio.

Em termos mais quantitativos, as eficiências de corrente obtidas foram de 84,8% para o Printex modificado com 0,5% de FQA contra uma eficiência de 78,2% para o material modificado com 0,5% de TBA. Em caráter comparativo esse valor para o Printex sem modificador, foi de 53,8%, todos experimentos realizados nas mesmas condições. Para essa mesma adição mássica, os resultados de número de elétrons transferidos foram muito próximos, sendo de 2,3 para a FQA, 2,4 para a TBA e 2,9 para o Printex sem modificador. Esse fato indica que o mecanismo de geração de peróxido de hidrogênio é mais favorecido quando utiliza-se a FQA como modificador.

Os resultados utilizando os eletrodos de difusão gasosa modificados corroboram com os resultados obtidos no RRDE. A adição de um modificador orgânico, como a FQA, aumenta a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Todas as porcentagens de adição mássica de FQA apresentaram significativa melhora no rendimento da eletrogeração de peróxido de hidrogênio durante as eletrólises, comparados ao EDG sem modificador. Os resultados mostraram um aumento significativo na produção de peróxido para os eletrodos modificados com 0,5 e 1,0% de FQA. Sendo que o eletrodo sem modificação atingiu um máximo de 215 ppm de H_2O_2 em um potencial de -1,4 V com um consumo energético de 29 kWh kg^{-1} de H_2O_2 . O eletrodo modificado com 0,5% de FQA alcançou 566 ppm de H_2O_2 em um potencial de -1,4 V com um consumo energético de 14 kWh kg^{-1} de H_2O_2 ; enquanto que o eletrodo modificado com 1,0% de FQA alcançou 515 ppm de H_2O_2 em um potencial de -1,3 V com um consumo energético de 13 kWh kg^{-1} de H_2O_2 .

Ambos os eletrodos tiveram bom desempenho no que se diz respeito ao consumo energético, chegando ao máximo de 15 kWh por quilograma de H₂O₂. Como ambos apresentam resultados próximos, a melhor opção para trabalhar nos processos de degradação dos fármacos é o eletrodo de 0,5% de FQA, visto que esse demanda uma quantidade menor do modificador no EDG.

Em relação aos experimentos de degradação as pode-se concluir que a AMX e AMP podem ser favoravelmente mineralizados usando eletrólise com ânodos de diamante condutivo e a densidade de corrente utilizada tem influência na eficiência dos processos. A degradação completa dos antibióticos foi observada em todos os experimentos de degradação. O persulfato é a principal espécie oxidante responsável pela degradação de AMX e AMP em meio sulfato e as condições de oxidação da eletrólise com anodos de diamante favorecem a rápida mineralização desses fármacos em dióxido de carbono. No entanto, um acoplamento de radiação UV resulta em um processo menos eficiente do que o processo eletrolítico simples, enquanto que o ultrassom melhora discretamente a taxa de mineralização.

7 REFERÊNCIAS

1. HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K.L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**,. v. 225, n. 1–2, p. 109–18, 1999.
2. GITHINJI, L.J.M.; MUSEY, M.K.; ANKUMAH, R.O. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. **Water, Air, and Soil Pollution**,. v. 219, n. 1–4, p. 191–201, 2011.
3. MELO, SAS.; TROVÓ, AG.; BAUTITZ, IR.; NOGUEIRA, RFP. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**,. v. 32, n. 1, p. 188–97, 2009.
4. KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–34, 2009
5. STACKELBERG, P.E.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; HENDERSON, A.K.; REISSMAN, D.B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**,. v. 329, n. 1–3, p. 99–113, 2004.
6. Legislação do Estado de São Paulo. BRASIL; 1976.
7. BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB; 1993.
8. BADELLINO, C.; RODRIGUES, C.A.; BERTAZZOLI, R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Hazardous Materials**,. v. 137, n. 2, p. 856–64, 2006.
9. SPERLING, M. V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª Edição. Belo Horizonte. 452 p. 2005.
10. KRAUSE, L.G.T. Degradação do antibiótico sulfametoxazol por ozonização e avaliação da atividade microbiana. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ);. 2009.
11. KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**,. v. 40, n. 7, p. 701–10, 2000.
12. HARTIG, C.; STORM, T.; JEKEL, M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal wastewater by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography**,. v. 854, n. 1, p. 163–73, 1999.
13. GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C.; JOSS, A.; GIGER, W. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. Vol. 39, **Environmental science**

& technology. 3981-3989 p. 2005.

14. M. GOLET, E.; ALDER, A.; HARTMANN, A.; TERNES, T.; GIGER, W. TRACE Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by SolidPhase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. Vol. 73, **Analytical Chemistry** 3632-3638 p. 2001.
15. MORSE, A.; JACKSON, A. Fate of a representative pharmaceutical in the environment. , p. 35p, 2003.
16. WATKINSON, A.J.; MURBY, E.J.; COSTANZO, S.D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**,. v. 41, n. 18, p. 4164–76, 2007.
17. ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**,. v. 122, n. 3, p. 243–50, 2005.
18. MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Eletrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect process. **Chemical Society Reviews**,. v. 35,p. 1324–40, 2006.
19. MARTÍNEZ-HUITLE, CA.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**,. v. 87, n. 3–4, p. 105–45, 2009.
20. PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. **Electrochemistry for the Environment**. 1970. 25-54 p. 1970.
21. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, WF. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP/IQ/LQA. 83 p. 2004.
22. HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**,. v. 13, n. 5–7, p. 361–77, 1993.
23. DE MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, JR. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova**,. v. 26, n. 3, p. 373–80, 2003.
24. SILVA, FL. **Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H2O2) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)**. 72 p. Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Inorgânica. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2013.
25. EVONIK DEGUSSA DO BRASIL LTDA. Imprensa Press Release. Disponível em:
<<http://corporate.evonik.com.br/region/brazil/pt/media/news/archive/pages/new-s-details.aspx?newsid=12574>>.

26. THÉNARD, L.J. Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxygène et divers acides. **BULLETIN des Sciences, par La Société Philomantique de Paris**,. v. 1, , p. 103–16, 1818.
27. KIRCHNER, JR V. Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process. Estados Unidos;
28. DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; REZAEI, A.; KHATAEE, A.; GODINI, H. Electrochemical generation of hydrogen peroxide using carbon black-, carbon nanotube-, and carbon black/carbon nanotube-coated gas-diffusion cathodes: Effect of operational parameters and decolorization study. Vol. 39, **Research on Chemical Intermediates**. 2013.
29. BONAKDARPOUR, A.; ESAU, D.; CHENG, H.; WANG, A.; GYENGE, E.; WILKINSON, D.P. Preparation and electrochemical studies of metal-carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, [Internet]. v. 56, n. 25, p. 9074–81, 2011. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.043>
30. FORTI, J.C.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,. v. 601, n. 1–2, p. 63–7, 2007.
31. GIOMO, M.; BUSO, A.; FIER, P.; SANDONÀ, G.; BOYE, B.; FARNIA, G. A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Electrochimica Acta**,. v. 54, n. 2, p. 808–15, 2008.
32. NOMURA, Y.; ISHIHARA, T.; HATA, Y.; KITAWAKI, K.; KANEKO, K.; MATSUMOTO, H. Nanocolloidal Pd-Au as Catalyst for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂. Vol. 1, ChemSusChem. 2008. 619-621 p. 2008.
33. ROZENDAL, RA.; LEONE, E.; KELLER, J.; RABAEY, K. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. **Electrochemistry Communications**,v. 11, n. 9, p. 1752–5, 2009.
34. WANG, A.; BONAKDARPOUR, A.; WILKINSON, DP.; GYENGE, E. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**,. v. 66, , p. 222–9, 2012.
35. ANASTASIJEVIĆ, N.A.; VESOVIĆ, V.; ADŽIĆ, R.R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**,. v. 229, n. 1, p. 305–16, 1987.
36. WANG, Y.; ZHANG, L.; HAIMITI, Y. Study on Spatial Variability of Soil Nutrients in Ebinur Lake Wetlands in China. Vol. 73, **Journal of Coastal Research**. 59-63 p. 2015

37. SLJUKIC PAUNKOVIC, B.; BANKS, C.; G. COMPTON, R. An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes. Vol. 2, **JOURNAL OF THE IRANIAN CHEMICAL SOCIETY**. 2005. 1-25 p. 2005.
38. HUISSOUD, A.; TISSOT, P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part II: Production of alkaline hydrogen peroxide by the intermediate electroreduction of EAQ in a flow-by porous electrode in . Vol. 29, **Journal of Applied Electrochemistry**. 1999. 17-25 p. 1999.
39. OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,. v. 69, n. 1, p. 1–105, 1976.
40. JIANG, R.; DONG, S. Application of linear rotation-scan. v. 35, n. 9, p. 1451–8, 1990.
41. VALIM, R.B.; REIS, R.M.; CASTRO, P.S.; LIMA, A.S.; ROCHA, R.S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M.R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**. v. 61, , p. 236–44, 2013.
42. GUIN, P.; DAS, S.; C. MANDAL, P. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. Vol. 22, SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry. 2011. 2011.
43. HARRINGTON, T.; PLETCHER, D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**,. v. 146, n. 8, p. 2983–9, 1999.
44. ROCHA, R.S.; BEATI, A.A.G.F.; OLIVEIRA, J.G.; LANZA, M.R.V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**,. v. 32, n. 2, p. 354–8, 2009.
45. ROCHA, RS.; REIS, RM.; BEATI, AAGF.; LANZA, MR V.; SOTOMAYOR, MDPT.; BERTAZZOLI, R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H₂O₂ in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**,. v. 35, n. 10, p. 1961–6, 2012.
46. VALIM, R.B. **Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona para eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Inorgânica. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2012.
47. REIS, R. M.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. Electrogenation of H₂O₂ in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in printex 6L carbon. **ECS Transactions**,. v. 577, p. 103–9, 2012.

48. BAO, D.; RAMU, S.; CONTRERAS, A.; UPADHYAYULA, S.; VASQUEZ, J. M.; BERAN, G.; VULLEV, VI. Electrochemical Reduction of Quinones: Interfacing Experiment and Theory for Defining Effective Radii of Redox Moieties. **J Phys Chem B**, v. 114, , p. 14467–14479, 2010.
49. BARD, A. J.; FAULKNER, LR. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2^a. New York: Wiley; 2001. 718 p. 2001.
50. BRETT, C. M. A.; BRETT, AMO. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. United States: Oxford University Press; 1993. 444 p. 1993.
51. HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. W. Electrochemistry. New York; John Wiley; 1998. 437 p. 1998.
52. PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. Vol. 495, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 2001. 134-145 p. 2001.
53. FENG, Y.; H.E, T.; ALONSO-VANTE, N. Oxygen reduction reaction on carbon-supported CoSe₂ nanoparticles in an acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5252–6, 2009.
54. MARTIN DE VIDALES, M.; SAEZ, C.; PÉREZ, J.; COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater. Vol. 45, **Journal of Applied Electrochemistry**. 2015.
55. SOUZA, F.; SÁEZ, C.; LANZA, M.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. The effect of the sp³/sp² carbon ratio on the electrochemical oxidation of 2,4-D with p-Si BDD anodes. Vol. 187, **Electrochimica Acta**. 2015.
56. SOUZA, F.; QUIJORNA, S.; LANZA, M.; SÁEZ, C.; CÃ NIZARES, P.; RODRIGO, M. Applicability of electrochemical oxidation using diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide. **Catalysis Today**. 2016.