



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA



Bruna Kattielly Costa Xavier

**PROJETO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO PARA  
O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DE FARMACOS PRESENTES  
EM EFLUENTES DOMÉSTICOS**

CAMPINA GRANDE-PB  
2021

BRUNA KATTIELLY COSTA XAVIER

**PROJETO E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO  
PARA O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DE FARMACOS  
PRESENTES EM EFLUENTES DOMÉSTICOS**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de  
Campina Grande como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE-PB

2021

X3p

Xavier, Bruna Kattielly Costa.

Projeto e avaliação de um reator eletroquímico para o processo oxidativo avançado de fármacos presentes em efluentes domésticos / Bruna Kattielly Costa Xavier. – Campina Grande, 2021.

67 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar".

Referências.

1. Reatores Eletroquímicos. 2. Ciprofloxacina. 3. Peróxido de Hidrogênio. 4. Processos Oxidativos. I. Vilar, Eudésio de Oliveira. II. Título.

CDU 621.318.43(043)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUIMICA  
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

## REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA QUÍMICA, REALIZADA EM 18 DE JUNHO DE 2021

(Nº 495)

CANDIDATO(A): Bruna Kattielly Costa Xavier. COMISSÃO EXAMINADORA: Eudesio de Oliveira Vilar, Prof. Dr., UFCG, Orientador, José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr., UFCG, Examinador Interno, André Luiz Fiquene de Brito, Prof. Dr., UFCG, Examinador Interno, José Etimógenes Duarte Vieira Segundo, Prof. Dr., UFCG-Pombal. TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Projeto e Avaliação de um Reator Eletroquímico para o Processo Oxidativo Avançado de Farmacos Presentes em Efluentes Domésticos". ÁREA DE CONCENTRAÇÃO Desenvolvimento de Processos Químicos. HORA DE INÍCIO: **09h00** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua dissertação, obtendo conceito APROVADO. Face à aprovação, declara o(a) orientador, achar-se a examinada, legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como de direito, providenciar a expedição do Diploma, a que o(a) mesmo(a) faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira da Silva – Secretária do PPGEQ, os membros da Comissão Examinadora e a candidata. Campina Grande, 18 de junho de 2021.

Maricé Pereira da Silva  
Secretária

Eudesio de Oliveira Vilar, Prof. Dr., UFCG  
Orientador

José Jailson Nicacio Alves, Prof. Dr., UFCG  
Examinador Interno

André Luiz Fiquene de Brito, Prof. Dr., UFCG  
Examinador Interno

José Etimógenes Duarte Vieira Segundo, Prof. Dr., UFCG-Pombal  
Examinador Externo

Bruna Kattielly Costa Xavier  
Candidata

---



Documento assinado eletronicamente por **Bruna Kattielly Costa Xavier, Usuário Externo**, em 21/06/2021, às 09:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **EUDESIO OLIVEIRA VILAR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 21/06/2021, às 10:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **JOSE ETIMOGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 21/06/2021, às 10:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **JOSE JAILSON NICACIO ALVES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 21/06/2021, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 21/06/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE LUIZ FIQUENE DE BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 23/06/2021, às 15:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade> informando o código verificador **1554563** e o código CRC **9F45712C**.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ana Lúcia e Wellington, pelo amor e incentivo em todos os momentos de minha vida, a minha irmã, Ana Beatriz e a minha avó Alzira Moura (in memorian).*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Ana Lúcia e Wellington, que sempre com todo o esforço do mundo me apoiam, acreditam e confiam em mim.

À minha irmã Ana Beatriz, pelo apoio, companheirismo e amor.

À minha avó Alzira Moura (*in memorian*), que fez tudo ao seu alcance, com muito amor e dedicação, para contribuir com minha educação e felicidade.

As minhas amigas para a vida inteira, Ivna, Mariana e Vanessa, que estão sempre presentes me apoiando e incentivando a alcançar meus objetivos.

À Jullie, Letícia e Josi que além da grande amizade, o carinho e companheirismo, sempre contei com apoio e ajuda.

Ao Celso, que além de alegrar meus dias, tornou-se um grande amigo, companheiro e que se faz presente em todos os momentos me ajudando e apoiando.

Ao Ed Rodolfo, por todo carinho, amor, paciência e apoio nas fases da minha vida.

A Tamyres, por toda ajuda e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Professor Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação, paciência, conhecimentos e disponibilidade da infraestrutura física e instrumental do Laboratório de Eng. Eletroquímica - LEEq.

A todos os meus amigos do LEEq.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa.

E por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desta etapa importante de minha vida...

... meus mais sinceros agradecimentos.

## RESUMO

A preocupação com a presença de produtos farmacêuticos no ambiente aquático decorre de sua persistência química, resistência microbiana e efeitos sinérgicos que levam a implicações toxicológicas. A tecnologia eletroquímica aparece como alternativa ao tratamento convencional de efluentes farmacêuticos por oferecer um meio eficiente de remoção ou destruição das espécies poluentes. O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um poderoso oxidante que vem sendo aplicado no tratamento de águas residuais industriais e, com isso, o estudo de reatores eletroquímicos para produção de peróxido de hidrogênio tem gerado grande interesse da comunidade científica. Nesse contexto, o presente projeto teve como objetivo geral projetar, construir, avaliar e modelar um reator eletroquímico de configuração flow-by para ser aplicado no processo oxidativo avançado (POA) do fármaco ciprofloxacina, através da produção *in situ* do agente oxidante – peróxido de hidrogênio, utilizando feltro de carbono como cátodo. Para tanto, foi realizado o projeto do reator eletroquímico e realizado o estudo de transferência de massa a partir da determinação da corrente de redução do íon ferricianeto associado ao método de titulação amperométrica. Além disso, foi realizado o estudo dos parâmetros experimentais que influenciam na produção de  $H_2O_2$  a partir do preparo do eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd), a determinação da saturação de oxigênio a partir da medição do oxigênio dissolvido (OD). Por fim, foram realizados testes de produção de  $H_2O_2$  na célula eletroquímica. Os resultados da modelagem do reator indicaram a presença de diferentes condições fluidodinâmicas, sendo obtido dois modelos empíricos para a célula eletroquímica estudada. Também, foi possível observar o pico de absorvância da ciprofloxacina em 275 nm e a partir foi possível obter a curva de calibração do antibiótico. A técnica de voltametria de varredura (LSV) utilizando o CPE-Pd mostrou-se eficiente na identificação do  $H_2O_2$ , porém não foi possível observar a formação dele na célula eletroquímica. Com isso, é recomendado melhorar o sistema de distribuição do oxigênio para melhorar sua difusão na solução eletrolítica da célula e aplicar alguma técnica de ativação do eletrodo de carbono a fim de obter-se a reação de produção do peróxido de hidrogênio.

**Palavras-chaves:** reatores eletroquímicos; ciprofloxacina; peróxido de hidrogênio; processos oxidativos.



## ABSTRACT

The concern with the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment stems from their chemical persistence, microbial resistance, and synergistic effects that lead to toxicological implications. Electrochemical technology appears as an alternative to the conventional treatment of pharmaceutical effluents as it offers an efficient means of removing or destroying polluting species. Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) is a powerful oxidant that has been applied in the treatment of industrial wastewater and, therefore, the study of electrochemical reactors to produce hydrogen peroxide has generated great interest in the scientific community. In this context, this project aimed to design, build, evaluate and model an electrochemical reactor with a flow-by configuration to be applied in the advanced oxidative process (AOP) of the drug ciprofloxacin, through the *in situ* production of the oxidizing agent - peroxide. hydrogen, using carbon felt as the cathode. Therefore, the project of the electrochemical reactor was carried out and the mass transfer study was carried out from the determination of the reduction current of the ferricyanide ion associated with the amperometric titration method. In addition, the study of the experimental parameters that influence the production of  $H_2O_2$  from the preparation of the modified carbon paste electrode (CPE-Pd), the determination of oxygen saturation from the measurement of dissolved oxygen (DO) was carried out. Finally,  $H_2O_2$  production tests were carried out in the electrochemical cell. The results of the modeling of the reactor indicated the presence of different fluid dynamic conditions, being obtained two empirical models for the studied electrochemical cell. Also, it was possible to observe the peak absorbance of ciprofloxacin at 275 nm and it was possible to obtain the calibration curve of the antibiotic. The scanning voltammetry (LSV) technique using CPE-Pd proved to be efficient in identifying  $H_2O_2$ , but it was not possible to observe its formation in the electrochemical cell. Finally, it is recommended to improve the oxygen delivery system to improve its diffusion into the electrolyte solution of the cell and to apply some activation technique to the carbon electrode in order to obtain the hydrogen peroxide production reaction.

**Keywords:** electrochemical reactors; ciprofloxacin; hydrogen peroxide; oxidative processes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - ESTRUTURA QUÍMICA DO CIPROFLOXACINA .....	24
<b>FIGURA 2</b> - CLASSIFICAÇÃO DE PROJETOS DE REATORES ELETROQUÍMICOS COM BASE NA GEOMETRIA E MOVIMENTO DO ELETRODO .....	28
<b>FIGURA 3</b> - DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXOS DE CORRENTE E ELETRÓLITO: A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; B) ELETRODO DE FLUXOS PERPENDICULARES.....	29
<b>FIGURA 4</b> - FLUXOGRAMA DE METODOLOGIA.....	35
<b>FIGURA 5</b> - ESQUEMA 3D DA CONEXÃO ELÉTRICA DO ELETRODO DE FELTRO DE CARBONO. ....	38
<b>FIGURA 6</b> - REATOR ELETROQUÍMICO PROJETO 3D: A) BASE COM O FELTRO DE CARBONO; B) BASE CENTRAL COM O DIFUSOR DE FLUXO; C) BASE COM O ELETRODO DSA. ....	38
<b>FIGURA 7</b> - ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA O REATOR ELETROQUÍMICO ESTUDADO. (1) TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DE 10L; (2) BOMBA CENTRÍFUGA WEG MOD. LR 383247; (3) INVERSOR DE FREQUÊNCIA QUE CONTROLA A ROTAÇÃO DA BOMBA; (4) ROTÂMETRO FISHER MOD. RA 53063 (VAZÃO MÁXIMA DE 3,4 L/MIN); (5) CÉLULA ELETROQUÍMICA; (6) FONTE ESTABILIZADORA TECTROL MODELO TCA 30-30XR1A; (7) CILINDRO DE GÁS OXIGÊNIO .....	39
<b>FIGURA 8</b> - SISTEMA PARA A TITULAÇÃO AMPEROMÉTRICA. (1) AGITADOR FISATOM MOD. 752A; (2) CÉLULA ELETROQUÍMICA; (3) ELETRODO DE TRABALHO DISCO-ROTANTE; (4) CONTROLADOR DE VELOCIDADE RADYOMETER, MOD. CTV 101; (5) CILINDRO DE GÁS NITROGÊNIO; (6) NOTEBOOK COM O SOFTWARE.....	42
<b>FIGURA 9</b> - (A) EXEMPLO DE POLAROGRAMA IXE ; (B) EXEMPLO DE PONTO DE EQUIVALÊNCIA .....	43
<b>FIGURA 10</b> - DESENHO ESQUEMÁTICO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO (CPE-Pd).....	46
<b>FIGURA 11</b> - SISTEMA EXPERIMENTAL PARA OS ENSAIOS DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (1) CÉLULA ELETROQUÍMICA; (2) CPE-Pd; (3) CILINDRO GÁS NITROGÊNIO; (4) POTENCIOSTATO BIOLOGIC VMP3 (5) NOTBOOK COM O SOFTWARE EC-LAB.....	47
<b>FIGURA 12</b> - COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA K <sub>DGA</sub> * EM	

FUNÇÃO DA VELOCIDADE MÉDIA DO FLUIDO $U^{-}$ PARA O ELETRODO DE FELTRO DE CARBONO.....	51
<b>FIGURA 13</b> - COMPORTAMENTO DO LOG( $Kdga *$ ) EM FUNÇÃO DO LOG(U) PARA A REGIÃO 1. ....	52
<b>FIGURA 14</b> - COMPORTAMENTO DO LOG( $Kdga *$ ) EM FUNÇÃO DO LOG(U) PARA A REGIÃO 2. ....	53
<b>FIGURA 15</b> - VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV) DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COM O CPE-Pd ....	54
<b>FIGURA 16</b> - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
<b>FIGURA 17</b> - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CIPROFLOXACINA, EM MEIO AQUOSO, PARA $\lambda_{MÁX}=275$ NM.....	56
<b>FIGURA 18</b> - GRÁFICO DE OD VERSUS TEMPO EM MEIO ESTAGNADO .....	57
<b>FIGURA 19</b> - GRÁFICO DE OD VS TEMPO PARA CADA VAZÃO DO SISTEMA UTILIZANDO ÁGUA .....	58
<b>FIGURA 20</b> - GRÁFICO DE OD VS TEMPO PARA CADA VAZÃO DO SISTEMA UTILIZANDO A SOLUÇÃO DE SULFATO .....	58
<b>FIGURA 21</b> - VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV) DE SOLUÇÃO 200PPM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COM O CPE-Pd.....	59
<b>FIGURA 22</b> - VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (LSV) DE AMOSTRA DESCONHECIDA DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	60

<b>TABELA 1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL DO CÁTODO.....</b>	<b>37</b>
<b>TABELA 2 - PARÂMETROS DE ELETRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.</b> .....	<b>49</b>
<b>TABELA 3 - RESULTADOS DO COEFICIENTE MÉDIO COMBINADO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA AS RESPECTIVAS VELOCIDADES MÉDIAS DO FLUIDO.....</b>	<b>50</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA**  
**LISTA DE TABELAS**

DSA <sup>®</sup>	Ânodo Dimensionalmente Estável. ® - DE NORA
RVC	Carbono Vítreo Reticulado
CIPRO	Ciprofloxacina
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
RCE	Eletrodo de Cilindro Rotativo
EDG	Eletrodo de Difusão Gasosa
RDE	Eletrodo de Disco Rotativo
CPE-Pd	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Paládio
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
ACF	Fibra De Carvão Ativado
POA	Processo Oxidativo Avançado
VSL	Voltametria De Varredura Linear

$a^*$	Área específica ( $m^{-1}$ )
$A_e$	Área geométrica eletroquimicamente ativa ( $m^2$ )
$D_O$	Coefficiente de difusão da espécie, ( $m^2/s$ )
$K_d$	Coefficiente de transferência de massa, ( $m/s$ )
$\bar{i}_d^g$	Coefficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás ( $m/s$ )
$C_O$	Concentração da espécie O, ( $mol/m^3$ )
$C$	Concentração média do ferricianeto entre o início e o final da eletrólise ( $mol/m^3$ )
$C_{\infty, O}$	Concentração no seio da solução, ( $mol/m^3$ )
$F$	Constante de Faraday (C/mol)
$D$	Dimensão característica (m)
$d_x$	Distância a ser percorrida pela concentração de O, (m)
$\delta$	Espessura da camada limite, (m)
$J_{O,J}$	Fluxo de massa da espécie O, ( $mol/s$ )
$I_d^g$	Intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás, (A)
$\rho$	Massa específica do eletrólito, ( $kg/m^3$ )
$\mu_O$	Mobilidade da espécie O em solução; ( $m^2/v.s$ )
$n$	Número de elétrons envolvidos na reação
$\varphi$	Potencial aplicado, (V)
$t$	Tempo de eletrólise (s)
$\Delta C$	Variação de concentração do íon ferricianeto ( $mol/m^3$ )
$u$	Velocidade do eletrólito, ( $m^2/s$ )
$\vec{u}_O$	Velocidade média de fluxo do eletrólito; ( $m/s$ )
$\mu$	Viscosidade absoluta ou dinâmica; ( $kg/m.s$ )
$\nu$	Viscosidade cinemática, ( $m^2/s$ )
$V_c$	Volume do compartimento catódico ( $m^3$ )

## LISTA DE SIMBOLOS

### SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1 Objetivos .....	20
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>22</b>
2.1. Fármacos Residuais .....	22
2.1.1. Antibiótico ciprofloxacina.....	23
2.2. Tratamento Eletroquímico .....	24
2.3. Determinação do Peróxido de Hidrogênio.....	25
2.4. Projeto de Reatores Eletroquímicos.....	26
2.5. Modelagem de Reatores.....	27
2.5.1. Transferência de massa .....	29
2.5.2. Grupos adimensionais .....	32
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>34</b>
3.1 Materiais .....	35
3.2 Métodos .....	36
3.2.1 Design do reator eletroquímico .....	36
3.2.2 Determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado ( <i>K<sub>d</sub>g</i> ) .....	39
3.2.3 Titulação amperométrica.....	40
3.2.4 Modelagem da célula .....	43
3.2.5 Principais parâmetros que influenciam na modelagem.....	44
3.2.6 Construção do eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd) .....	46
3.2.7 Ativação e redução eletrocatalítica de peróxido de hidrogênio em um CPE-Pd .....	46
3.2.8 Curva de calibração da ciprofloxacina .....	47
3.2.9 Curva de saturação do oxigênio .....	48
3.2.10 Avaliação da produção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na célula eletroquímica .....	49
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
4.1 Coeficiente de Transferência de Massa Combinado ( <i>K<sub>d</sub>g</i> ).....	50
4.2 Correlação Empírica do Sistema.....	51
4.3 Curva de Calibração do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	54
4.4 Curva de Calibração da Ciprofloxacina .....	55
4.5 Curvas de Saturação do Oxigênio.....	56
4.7 Avaliação da Eletrogeração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	59

<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>





## 1. INTRODUÇÃO

Os trabalhos desenvolvidos na área de tratamento de resíduos, por um longo tempo, foram direcionados a um grupo de poluentes considerados prioritários, grande parte dos quais corresponde a espécies orgânicas resistentes e de acentuado caráter tóxico. Entretanto, outros importantes micro poluentes e fontes de contaminação têm sido evidenciados nos últimos anos, o que faz com que a disponibilização de sistemas de tratamento permaneça como importante desafio da área. Dentro do contexto dos poluentes emergentes, torna-se necessário salientar o grupo dos compostos que apresentam atividade farmacológica (CRUZ, 2010).

Os processos produtivos utilizados nas indústrias farmacêuticas geram um tipo de despejo característico. Os resíduos provêm, principalmente, das áreas de produção, desde a pesagem das matérias-primas até a embalagem e o acondicionamento do produto final. Anualmente são produzidas grandes quantidades de produtos farmacêuticos com aplicação nas áreas da saúde humana e animal (BEATI, 2009).

Os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico, ou seja, após a administração do fármaco, o descarte de uma parte significativa do princípio ativo que não foi metabolizada é então excretada pelo corpo humano para o esgoto doméstico. Esses medicamentos são encontrados em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  (DEZZOTI, 2003).

Como alternativa ao tratamento convencional de efluentes farmacêuticos, a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente remoção ou a destruição de espécies poluentes por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas, ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ* (como o peróxido de hidrogênio) (BEATI, 2009).

Nos últimos anos a engenharia eletroquímica tem transportado os seus conceitos da bancada do laboratório para a produção industrial, demonstrando uma grande versatilidade. Atualmente, é possível encontrar na literatura uma enorme variedade de projetos de reatores eletrolíticos, alguns em fase de comercialização, podendo ser aplicados em alguns processos de tratamento de efluentes (RAGNINI, 2001). A tecnologia eletroquímica oferece uma abordagem diferente para controle eficiente da poluição através de processos redox envolvendo oxidação direta, como a conversão de compostos

aromáticos, ou através de sistemas sinérgicos baseados no poder de oxidante gerado in situ (REIS, 2011).

O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante, que sua aplicação se encontra em várias áreas, incluindo a oxidação seletiva de moléculas complexas e a síntese de compostos orgânicos, mas principalmente no tratamento de águas residuais industriais. Este oxidante pode ser produzido eletroquimicamente através da redução de oxigênio em baixas densidades de corrente catódica (REIS, 2011).

Com o intuito de se obter maiores áreas de tratamento em pequenos volumes, os reatores eletroquímicos utilizam eletrodos porosos a base de carbono ou grafite, e estes têm sido estudados com propósito de geração de  $H_2O_2$ , conhecido como forte agente oxidante. Tendo em vista a utilização de eletrodos porosos em um reator eletroquímico aplicados ao tratamento de soluções diluídas surge a necessidade de um estudo aprofundado do transporte de massa. A busca de equações matemáticas com base nos números adimensionais Schmidt, Sherwood e Reynolds, fornece metodologias para o estabelecimento de parâmetros que permitem fazer a ampliação de escala do reator (“scale-up”), passando da escala de bancada para piloto. A determinação do coeficiente de transferência de massa ( $k_d$ ) também é um parâmetro importante para o dimensionamento adequado do reator eletroquímico (COSTA, 2010).

Neste contexto, uma das principais preocupações no processo de geração de  $H_2O_2$  é o cátodo, pois o mesmo deve apresentar resistência química e alta condutividade. Os eletrodos porosos representam uma forma eficiente de colocar um reagente gasoso na interface eletrodo/solução onde permitem a sua percolação sob pressão em vazões condizentes com a velocidade da reação (FIGUEIREDO, 2009). Os materiais carbonáceos como grafite, feltro de carbono/grafite, carbono vítreo reticulado (RVC), fibra de carvão ativado (ACF), nanotubo de carbono e eletrodo de difusão gasosa (EDG), são opções para o cátodo, pois possuem características ideais para esse processo (YU, 2015).

Autores como ZHOU, Lei et al. (2013) e ZHANG, Guoquan et al. (2008) testam a produção in situ do peróxido de hidrogênio utilizando como cátodo o feltro de carbono/grafite e cátodo de grafite modificado, no entanto o autor YU, Xinmin et al. (2015) faz uma crítica que materiais carbonáceos, por exemplo, grafite, feltro e grafite ACF, não são eficientes na produção de  $H_2O_2$ , pois de todos esses materiais, o eletrodo de difusão gasosa (EDG) atraiu grande atenção devido à sua relativamente alta geração de peróxido.

Todavia, a produção de um composto, como é o caso do  $H_2O_2$ , não só depende do material do eletrodo utilizado, mas sim do sistema como um todo. O emprego de materiais como feltro de carbono ou grafite testados em células simples utilizando béquer, onde uma fluidodinâmica incompatível com as células ou reatores industriais vem sendo relatado na literatura. Os reatores eletroquímicos possuem uma eficiência maior em processos de tratamento de efluentes e produção de oxidantes *in situ*, pois levando em consideração vários fatores como: geometria do reator, disposição dos eletrodos, intensidade de fluxo, coeficiente de transferência de massa, fluidodinâmica, entre outros; influenciam na eficiência do processo global.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe o projeto e construção de um reator eletroquímico do tipo flow-by, utilizando o feltro de carbono como cátodo, para avaliação da eletrogeração *in situ* do  $H_2O_2$ , com objetivo de sua posterior aplicação no processo oxidativo avançado (POA) para degradação do fármaco ciprofloxacina.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho foi projetar, construir, avaliar e modelar um reator eletroquímico de configuração flow-by para ser aplicado no processo oxidativo avançado (POA) do fármaco ciprofloxacina, através da produção *in situ* do agente oxidante – peróxido de hidrogênio, utilizando feltro de carbono como cátodo.

Nesse sentido, os objetivos específicos foram:

- Planejar e construir o reator eletroquímico;
- Estudar, experimentalmente, a determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado (quando há geração de gás produzido eletroquimicamente), para diferentes vazões de alimentação;
- Realizar uma análise dimensional e propor uma correlação de transferência de massa para o reator;
- Construir uma curva de calibração do fármaco utilizado através da análise espectrofotométrica de sua concentração na região do UV;
- Produção do eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd) para análise do  $H_2O_2$  gerado – agente oxidante;
- Investigar e avaliar o comportamento da saturação de oxigênio com o tempo no reator eletroquímico para diferentes vazões de alimentação;

- Investigar e avaliar a eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ* no reator eletroquímico;
- Identificar problemas, suas possíveis causas e indicar pontos de melhoramento no reator estudado.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

A tecnologia eletroquímica pode oferecer uma contribuição alternativa e versátil ao controle e tratamento de poluentes ambientais através de reações redox. Em geral, os processos eletroquímicos além de poderem funcionar à temperatura ambiente, utilizam poucos insumos químicos e/ou físico-químicos onde deste último o principal é a corrente elétrica, considerada como “um reagente limpo”.

O projeto e avaliação em escala de bancada de reatores eletroquímicos é uma fase importante no desenvolvimento de processos eletroquímicos sendo necessário quantificar seu desempenho objetivando modificações e/ou melhoramentos (WALSH et al., 1994).

### **2.1. Fármacos Residuais**

As indústrias farmacêuticas são geradoras de uma quantidade notável de resíduos devido à restituição e ao recolhimento de medicamentos do mercado, ao descarte de medicamentos rejeitados pelo controle de qualidade e perdas inerentes ao processo (FALQUETO, 2010). Os fármacos residuais também podem ser detectáveis em efluentes domésticos na sua forma ativa, excretados pelo corpo humano, onde estudos demonstram que diversas substâncias não são totalmente removidas durante os processos convencionais de tratamento de esgoto, sendo uma significativa contribuição para a contaminação das águas. A presença desses fármacos residuais na água pode causar efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes nos corpos aquáticos (DEZZOTI, 2003).

A classe dos antibióticos é a mais preocupante entre os cientistas, pelo potencial de promover o desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente e pelo seu uso frequente e em grandes quantidades, o que tem sido observado nos últimos anos esse aumento, tornando-se um problema de saúde pública. Isso ilustra a importância do descarte apropriado, e da existência de um tratamento de esgoto eficaz na remoção desses poluentes (UEDA, 2009).

De acordo com as regulamentações sanitária e ambiental, cabe aos responsáveis legais o gerenciamento dos resíduos desde a geração até a disposição final, de forma a atender aos requisitos ambientais, de saúde pública e saúde ocupacional.

Para controle desses compostos ativos existentes nos efluentes da indústria farmacêutica e nos despejos domésticos, existem vários processos de tratamento de

fármacos residuais presentes em efluentes aquosos que podem ser utilizados, como o tratamento químico, biológico e a incineração do efluente (FALQUETO, 2010).

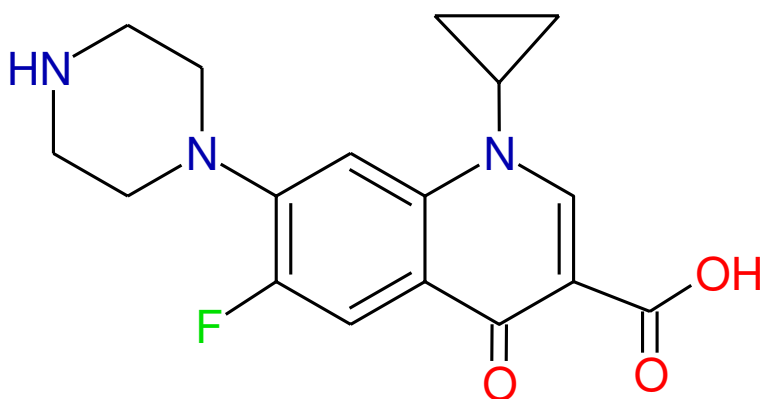
Uma vez que os sistemas atuais não conseguem remover alguns fármacos efetivamente, algumas melhorias e modificações serão necessárias para contornar este problema. A aplicação de tecnologias avançadas de tratamento dos efluentes farmacêuticos é uma opção. Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o  $O_3$  e o  $H_2O_2$  estão sendo cada vez mais incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Esses tratamentos são chamados de processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos apresentam uma série de alternativas como, por exemplo, podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós tratamento), possibilitam tratamento *in situ*, como a combinação com o tratamento eletroquímico que há a eletrogeração do composto oxidante  $H_2O_2$  em radicais hidroxil ( $\bullet OH$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor (TAMBOSI, 2008).

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indireta, através de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos evitando, assim, a possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado (ROCHA, 2009).

### **2.1.1. Antibiótico ciprofloxacina**

A ciprofloxacina ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ) é um fármaco derivado do ácido fluorquinolônico (Figura 1), sendo bastante solúvel em água e praticamente insolúvel em metanol e etanol, com massa molar de  $331,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Apresenta-se com o aspecto de um pó, com coloração variando entre o branco e o amarelo claro (SILVA, 2012).

Desenvolvida pela Bayer alemã (Cipro<sup>®</sup>), foi aprovada em 1987, pela Food and Drug Administration (FDA-EUA), como um antibiótico oral, sendo a formulação intravenosa aprovada em 1991 (SOUZA, 2004). Mostrou-se ser de 4 a 8 vezes mais ativa que demais antibióticos, principalmente contra enterobactérias e pseudomonas. É um antimicrobiano de baixa toxicidade e amplo espectro de ação, agindo rapidamente tanto nas fases proliferativas quanto nas fases germinativas, contra patógenos gram-positivos e gram-negativos, tendo maior atividade contra estes últimos (SILVA, 2012).

**Figura 1-** Estrutura química do ciprofloxacina.

Fonte: Autor (2021).

## 2.2. Tratamento Eletroquímico

Entre as tecnologias não-convencionais, a tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes orgânicos, como os gerados nas indústrias farmacêuticas, apresenta como grande vantagem a sua compatibilidade ambiental, considerando-se o fato de que, como já foi mencionado anteriormente, o principal reagente, o elétron, é considerado um “reagente limpo” (BEATI,2009).

A eletrodegradação consiste na degradação eletroquímica ou eletrólise de soluções contendo poluentes orgânicos, sendo que a oxidação/redução de compostos orgânicos pode ocorrer por meio de vários mecanismos diferentes que devem necessariamente formar produtos menos tóxicos à saúde e menos agressivos ao meio ambiente, ou pelo menos com maior grau de biodegradabilidade (SANTOS,2010).

Neste âmbito, os reatores eletroquímicos que utilizam eletrodos de difusão gasosa (EDG) apresentam um grande avanço no processo catódico de geração de  $H_2O_2$ . A importância do peróxido de hidrogênio eletrogerado cresce à medida que este processo elimina os riscos e custos de armazenamento e transporte. A eletrogeração deste oxidante pode ser considerada de dois tipos: *in loco*, onde um reator eletrolítico produz e concentra para uso descontínuo, ou *in situ*, onde uma solução contendo um composto orgânico a ser oxidado percola continuamente um reator, no qual o peróxido de hidrogênio é simultaneamente eletrogerado (RAGNINI, 2001). Diante da eletrogeração catódica *in situ* de peróxido de hidrogênio, o tratamento de efluentes com resíduos farmacológicos ganha uma nova perspectiva, onde o  $H_2O_2$  gerado atua diretamente na degradação do fármaco (BEATI,2009).



### 2.3. Determinação do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio está envolvido em muitos processos como um dos produtos da reação. Também é importante na indústria como um oxidante universal para diversos processos. Sua determinação neste trabalho tem como importância quantificar a eficiência do processo, pois o mesmo degrada a substância de interesse (CAI et al., 1995). O  $H_2O_2$  pode ser determinado por volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, cromatografia e por métodos eletroquímicos.

Métodos eletroquímicos, baseados na redução ou oxidação direta de peróxido de hidrogênio, demonstra boa seletividade e sensibilidade. Muitos sensores amperométricos têm sido desenvolvidos para esse fim (CARVALHO, 2008).

Os eletrodos de pasta de carbono (CPEs), compostos por uma matriz de grafite em pó e um líquido de colagem orgânico, têm sido amplamente empregados com sucesso nas últimas quatro décadas em eletroanálise devido a suas vantagens, como fácil preparo, renovação e modificação. O aglutinante orgânico, responsável por muitos das propriedades atraentes dos CPEs, responde também pelas taxas lentas de transferência de elétrons e, conseqüentemente, a sobretensões para certos analitos importantes. A modificação de eletrodos de pasta de carbono com micropartículas de metais catalíticos dispersos (como Pd, Pt ou Ru) geram um poder de adsorver seletivamente algumas moléculas (VIDAL, 1994).

A geração eletroquímica *in situ* de peróxido de hidrogênio usando eletrodo de difusão de gás (GDE) com oxigênio envolve uma mudança na reação catódica normal na qual, o hidrogênio é desenvolvido (Equação 1), para uma reação na qual o oxigênio é reduzido (Equação 2). Esa mudança de reação catódica preferida pode mudar o potencial de equilíbrio do cátodo para potenciais mais positivos, resultando em uma diminuição concomitante na diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo (YAMANAKA et al., 2008).



No entanto, a redução catódica do oxigênio em solução ácida é um tanto complexa e pode ser apresentada pelas Equações 3 a 6 (TICIANELLI et al., 2005).



A redução completa do oxigênio ocorre com a transferência de  $4e^-$  para produzir água (Equação 3), enquanto a redução incompleta ocorre simultaneamente com a transferência de  $2e^-$  para formar peróxido de hidrogênio sem quebrar a ligação O – O (Equação 4). O peróxido de hidrogênio eletrogerado pode ser reduzido eletroquimicamente a água (Equação 5) ou oxidado a oxigênio (Equação 6). A Equação 7 representa a redução eletroquímica de prótons em solução ácida para produzir hidrogênio, que é um processo que ocorre simultaneamente com a redução de oxigênio (REIS et al., 2012).

Neste trabalho eletrodos de pasta de carbono modificado com paládio (CPE-Pd) foram extensivamente investigados para a redução eletrocatalítica de peróxido de hidrogênio, através da técnica eletroquímica, voltametria de varredura linear (LSV) (CAI et al., 1995).

#### 2.4. Projeto de Reatores Eletroquímicos

Embora o reator eletroquímico seja frequentemente o elemento chave dentro de uma planta de processos eletroquímicos, existem muitos outros processos unitários dentro de um processo geral. Consequentemente, é importante considerar o processo geral, em vez do reator eletroquímico isoladamente. É essencial otimizar o processo como um todo, em vez da reação química dentro do reator eletroquímico sozinho, também é interessante atentar-se que o tamanho e o projeto de um reator eletroquímico irão variar muito dependendo da natureza da aplicação e de sua escala (WALSH, 1993).

Idealmente, quando um reator eletroquímico será projetado ou selecionado a partir de designs padrões comumente utilizados, é necessário fornecer e levar em consideração algumas diretrizes gerais:

- I. A área do eletrodo ativo por unidade de volume deve ser alta, resultando uma reação eficiente mesmo em baixas concentrações de reagente;

- II. O potencial do eletrodo e sua distribuição sobre a superfície do eletrodo devem ser controlados;

O potencial governa principalmente o tipo de reação do eletrodo que ocorre e, portanto, a eficiência da corrente. Duas geometrias comuns de eletrodos que promovem uma distribuição uniforme de potencial são as placas paralelas e os cilindros concêntricos.

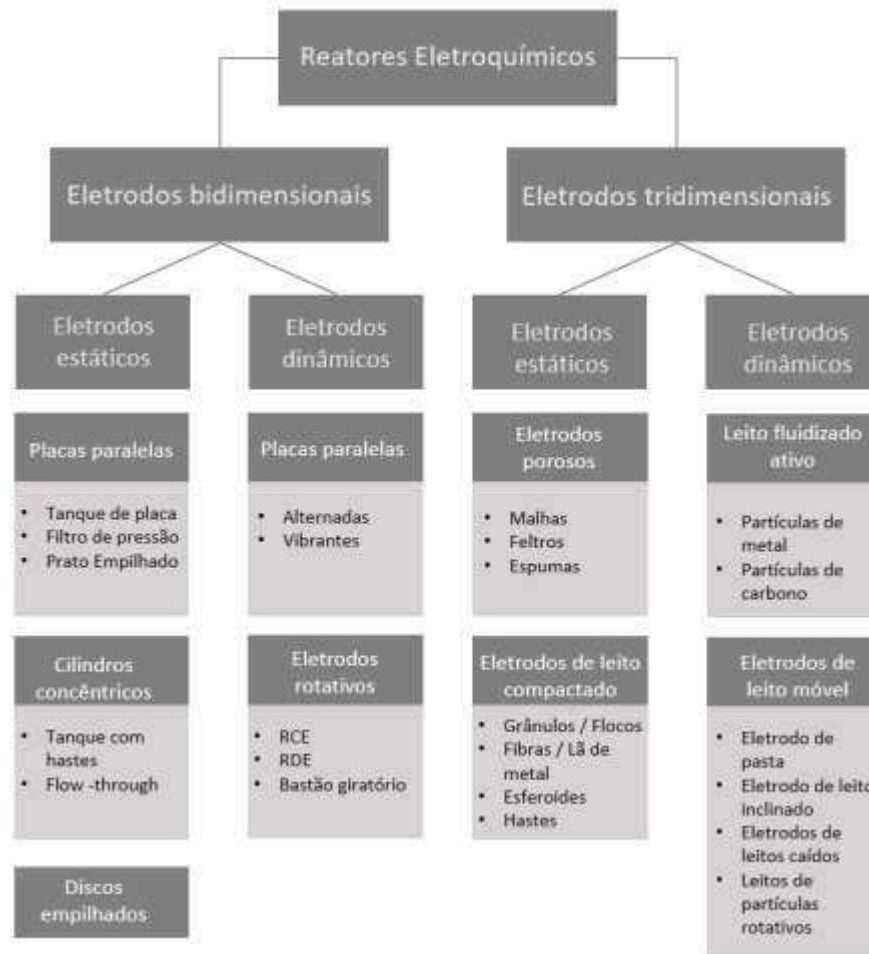
- III. Um alto valor de eficiência de corrente é desejável para minimizar problemas com reações paralelas e produtos indesejados, também para fornecer uma boa eficiência energética do processo;
- IV. A densidade de corrente deve ser a mais alta possível, a fim de fornecer uma taxa de reação rápida por unidade de área do eletrodo;
- V. Se a reação é controlada pela taxa de difusão convectiva do reagente para o eletrodo, é importante atingir uma alta taxa de transporte de massa, aumentando o movimento relativo dos íons entre a superfície do eletrodo e o eletrólito;

Alguns métodos utilizados para o aumento dessa taxa, seria incluir o uso de uma alta velocidade do fluido na entrada do reator ou promoção de turbulência (por promotores auxiliares ou através do eletrodo estrutura em si (WALSH et al., 1994).

## **2.5. Modelagem de Reatores**

São utilizados na área da Engenharia Eletroquímica, diversos tipos de reatores eletroquímicos, uma ampla gama de projetos de reatores que foram extensivamente revisados , está disponível para consultas. Estes podem ser classificados de acordo com o tipo de geometria do eletrodo (bidimensional ou tridimensional) e o movimento do eletrodo (estático ou dinâmico), conforme mostra a Figura 2.

**Figura 2** - Classificação de projetos de reatores eletroquímicos com base na geometria e movimento do eletrodo.



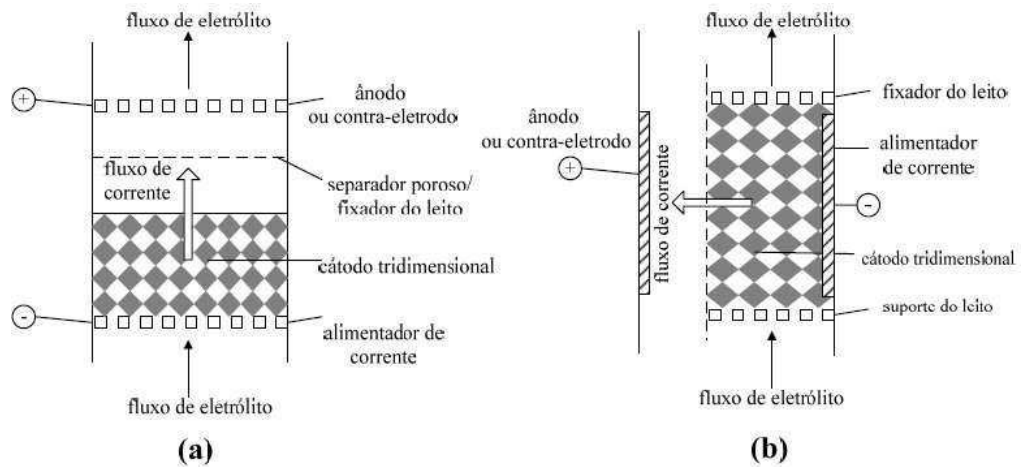
LEGENDA: RCE: Eletrodo de Cilindro Rotativo; RDE: Eletrodo de Disco Rotativo.

Fonte: Adaptado de WALSH et al. (1994)

Neste trabalho serão utilizados eletrodos tridimensionais, estáticos e porosos, o eletrodo de feltro de carbono e anodo uma tela de DSA<sup>®</sup> ( $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ).

As configurações dos fluxos de eletrólito e corrente elétrica em um reator eletroquímico pode-se apresentar de dois modos, conforme mostra a Figura 3. Na primeira opção, Figura 3(a), os fluxos de eletrólito e corrente elétrica apresentam a mesma direção (“flow-through”), ao contrário da configuração de fluxos perpendiculares (“flow-by”), mostrada na Figura 3(b). De acordo Costa (2019), a configuração frequentemente utilizada é a de fluxos perpendiculares por apresentar um maior tempo de residência, possuir um perfil de potencial mais uniforme e uma maior taxa de reação por passo do eletrólito. O reator eletroquímico utilizado neste trabalho é de configuração *flow-by* (fluxos perpendiculares).

**Figura 3** - Diferentes configurações entre fluxos de corrente e eletrólito: a) eletrodo de fluxos paralelos; b) eletrodo de fluxos perpendiculares.



Fonte: COSTA (2010).

### 2.5.1. Transferência de massa

De maneira geral é necessário considerar três modos de transporte de massa em sistemas eletroquímicos: difusão, migração e convecção. Considerando um modelo unidimensional:

$$J_{O,J} = -D_o \frac{dC}{dx} + C_o \cdot \vec{u} - \mu_o \cdot C_o \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (8)$$

Sendo:

$J_{O,J}$  - Fluxo de massa da espécie O, (mol/s);

$D_o$  - Coeficiente de difusão da espécie, (m<sup>2</sup>/s);

$d_x$  - Distância a ser percorrida pela concentração de O, (m);

$C_o$  - Concentração da espécie O; (mol/m<sup>3</sup>);

$\vec{u}_o$  - Velocidade média de fluxo do eletrólito; (m/s);

$\mu_o$  - Mobilidade da espécie O em solução; (m<sup>2</sup>/v.s);

$\varphi$  - Potencial aplicado, (V).

O primeiro termo da Equação 1 se refere ao transporte de massa por difusão, onde ocorre devido ao movimento das espécies em solução em função da existência de um gradiente de concentração. O segundo termo, representa a contribuição da convecção que

ocorre pela existência de um gradiente de velocidade, e o terceiro termo, a migração que ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico. A migração é responsável pelo transporte de cargas na solução (corrente iônica) necessária para se fechar o circuito elétrico entre os eletrodos e os componentes externos (WALSH, 1993; SALES, 2014).

Em muitos casos de interesse prático, usa-se um grande excesso de um eletrólito inerte (também chamado de eletrólito suporte) de maneira que o efeito da migração sobre o transporte de massa total possa ser negligenciado. Desta forma o terceiro termo da equação torna-se desprezível e o fluxo total torna-se uma combinação dos fluxos por difusão e por convecção (WALSH, 1993; COSTA, 2010).

$$J_{O,j} = D_o \frac{dC_o}{dx} + C_o \cdot \mu_o \quad (9)$$

Considerando-se que próximo à superfície do eletrodo ( $x = 0$ ), existe uma camada totalmente estagnada, tal que a difusão é o único transporte de massa, logo, o fluxo é dado pela primeira lei de Fick (Equação 10):

$$J_{O,j} = -D_o \frac{dC_o}{dx} \quad (10)$$

Sabendo que a densidade de corrente no eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, podemos reescrever a Equação 3 em termos de densidade de corrente:

$$j = -nFD_o \left( \frac{dC_o}{dx} \right) \quad (11)$$

Aplicando a integração na Equação (4) para valores pequenos de  $x$ , ou seja, em regiões muito próximas da superfície do eletrodo, onde a convecção e a migração não se façam presentes, na região de camada limite, de espessura  $\delta$  esta equação pode ser reorganizada:

$$j = \frac{nFD_o(C_o - C_{o,\infty})}{\delta} \quad (12)$$

Onde,

$C_o$  – Concentração da espécie O, (mol/m<sup>3</sup>);

$C_{\infty,o}$ - Concentração no seio da solução, (mol/m<sup>3</sup>);

$\delta$  - Espessura da camada limite, (m);

A corrente limite é dada pelo produto da densidade de corrente com a área do eletrodo de trabalho.

$$i_L = j \cdot A \quad (13)$$

Logo, substituindo a Equação (13) em (12) temos:

$$i_L = \frac{AnFD_o(C_o - C_{o,\infty})}{\delta} \quad (14)$$

O modelo de Nernst da camada difusional considera um decréscimo linear da concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo. O ponto em que o gradiente linear de concentração atinge a concentração constante do seio da solução define o que foi denominada espessura da camada limite difusiva ( $\delta$ ). O conceito de uma camada de difusão é amplamente utilizado, mas geralmente não é possível medir diretamente a espessura ( $\delta$ ), logo utilizamos a seguinte Equação:

$$i_L = AnFD_o k_d (C_o - C_{o,\infty}) \quad (15)$$

O  $k_d$  é o coeficiente médio transferência de massa, que pode ser mensurado experimentalmente e obtido pela Equação (16) (WALSH, 1993).

$$k_d = \frac{i_L}{AnFD_o(C_o - C_{o,\infty})} \quad (16)$$

Para um estudo específico como a modelagem de um reator eletroquímico, determina-se o coeficiente médio de transferência de massa combinado a partir de um sistema onde na eletrólise ocorre produção de gás e a Equação (15) e Equação (16) são rearranjadas, respectivamente, como:

$$I_d^g = \frac{n \cdot F \cdot \Delta C \cdot V_c}{t} \quad (17)$$

Onde:

$I_d^g$  - Intensidade de corrente limite difusional na presença de bolhas de gás, (A);

$n$  - número de elétrons envolvidos na reação;

$F$  - constante de Faraday (C/mol);

$\Delta C$  - variação de concentração do íon ferricianeto (mol/m<sup>3</sup>)

$V_c$  - Volume do compartimento catódico (m<sup>3</sup>);

$t$  - tempo de eletrólise (s).

$$\bar{K}_d^g = \frac{I_d^g}{n \cdot F \cdot A \cdot C} \quad (18)$$

$\bar{K}_d^g$  coeficiente médio de transferência de massa combinado com a influência fluidodinâmica em presença de gás (m/s);

$C$  = concentração média do ferricianeto entre o início e o final da eletrólise (mol/m<sup>3</sup>);

### 2.5.2. Grupos adimensionais

Em engenharia eletroquímica, é comum usar grupos adimensionais que relacionam o regime de escoamento do eletrólito com os transportes de massa difusional e/ou convectivo para definir um reator e caracterizá-lo a partir de uma configuração fluidodinâmica específica. O número de grupos adimensionais em uma correlação é dado pelo teorema de Vaschy-Buckingham ou “Teorema  $\pi$ ” (WALSH, 1993; SALES, 2014). A partir do teorema de  $\pi$  Buckingham modela-se empiricamente a célula eletroquímica através de uma análise dimensional.

Neste trabalho serão considerados os seguintes grupos adimensionais:

- *Número de Sherwood (Sh)*

O número de Sherwood (Sh) que expressa o fluxo mássico com o fluxo difusivo, ou seja:

$$Sh = \frac{K_d D}{D_A} \quad (19)$$



$K_d$ - Coeficiente de transferência de massa, (m/s);

$D$ - Dimensão característica, (m);

$D_A$  – Coeficiente de difusão, (m<sup>2</sup>/s).

- *Número de Reynolds (Re)*

O número de Reynolds (Re) relaciona as forças inércias, que tendem a manter o movimento, e as forças viscosas, que tendem a amortecer o movimento:

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (20)$$

Onde:

$u$  - Velocidade do eletrólito, (m<sup>2</sup>/s);

$\rho$  – Massa específica do eletrólito, (kg/ m<sup>3</sup>);

$D$ - Dimensão característica (m);

$\mu$ - Viscosidade absoluta ou dinâmica; (kg/m.s).

- *Número de Schmidt (Sc)*

O número de Schmidt (Sc) compara a taxa de transporte por convecção e pela difusão:

$$Sc = \frac{v}{D_A} \quad (21)$$

Onde:

$v$  - Viscosidade cinemática, (m<sup>2</sup>/s);

$D_A$  – Coeficiente de difusão,(m<sup>2</sup>/s);

É importante na análise de um reator em que se esteja estudando o processo natural de transferência de massa a análise dimensional.

### 3. METODOLOGIA

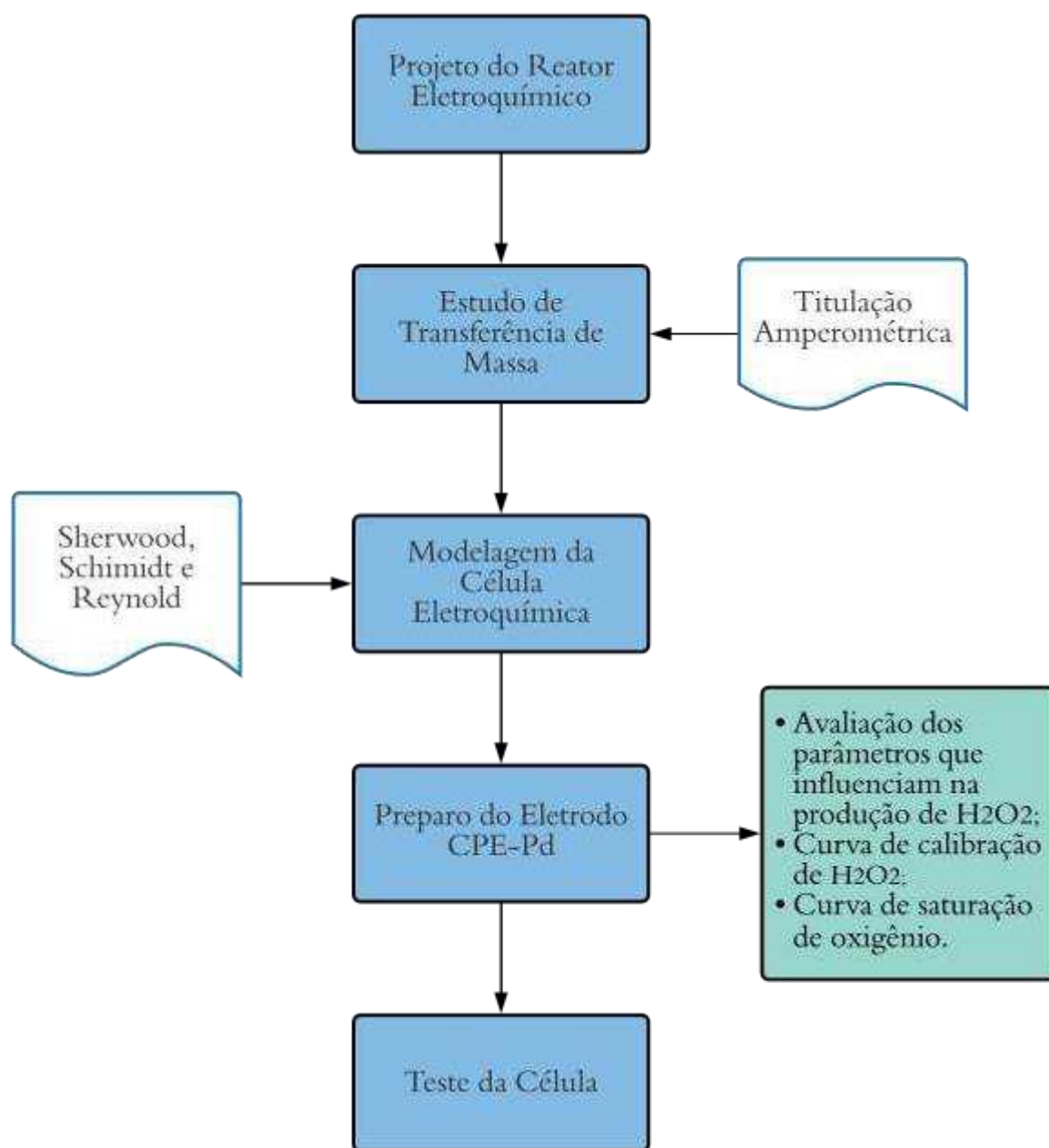
O presente capítulo apresenta os materiais empregados, equipamentos e sistema experimental utilizado, bem como os métodos aplicados para a coleta de dados. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica – LEEq da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Como plano metodológico para este trabalho, iniciamos com o projeto do reator eletroquímico, no qual foi posteriormente construído em acrílico pela empresa Kromme, localizada em Campina Grande – PB. O estudo de transferência de massa foi realizado a partir do método clássico encontrado na literatura especializada que consiste em determinar a corrente de redução do íon ferricianeto em meio alcalino sob regime de controle difusional, associado ao método de titulação amperométrica para se determinar o coeficiente de transferência de massa combinado em função do regime fluidodinâmico empregado.

Tendo conhecimento do regime de escoamento do eletrólito associado ao fenômeno de transferência de massa com produção de gás, buscou-se estudar os parâmetros experimentais que poderiam influenciar na produção do peróxido de hidrogênio. Para isso foi empregado um procedimento eletroquímico, onde preparou-se um eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd) para identificação quantitativa do agente oxidante, com isso foi possível a construção de uma curva de calibração. A saturação de oxigênio na solução necessária para produção do peróxido *in-situ* foi outro fator importante avaliado durante os ensaios eletrolíticos, através da medição do oxigênio dissolvido (OD). A condição ideal é que a concentração do oxigênio dissolvido na solução mantenha se em condições próximas da saturação, pois é um reagente limitante da eletrogeração do peróxido de hidrogênio.

As etapas de desenvolvimento desse projeto estão resumidas e descritas no fluxograma, apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma de metodologia.



Fonte: Autor (2021).

### 3.1 Materiais

Nos ensaios de determinação do peróxido de hidrogênio produzido pelo sistema utilizou-se um eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado. Foram utilizados nos ensaios voltamétricos soluções padrões  $\text{H}_2\text{O}_2$  em eletrólito suporte composto por  $\text{KNO}_3$  (0,05M) e  $\text{NaOH}$  (0,001M), para a construção da curva de calibração.

Para o estudo de modelagem foi calculado o coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $K_d$ ) para diferentes vazões (L/h) de uma solução eletrolítica constituída de ferricianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ , 0,005 M), ferrocianeto de potássio ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ; 0,005 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 M) como eletrólito suporte.

Para a realização do método de titulação amperométrica utilizou-se uma solução tampão constituída de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 3 M) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 M), também se preparou uma solução de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ , 0,0339 M) usada como reativo para a redução do íon ferricianeto na solução.

Na avaliação do oxigênio na célula e ensaios de produção de peróxido de hidrogênio foi utilizado soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1M) como eletrólito suporte.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Design do reator eletroquímico

O engenheiro eletroquímico enfrenta uma série de decisões ao selecionar uma geometria de reator particular ou ao projetar um reator construído para o propósito e alguns, das mais importantes, opções de projeto estão listadas na Figura 2 (WALSH et al., 1994).

O emprego de eletrodos tridimensionais em reatores eletroquímicos trabalhando em estado estacionário permitem a obtenção de uma conversão química muito alta. Junto com a circulação forçada do eletrólito e a alta área específica do eletrodo são as razões pelas quais uma transferência de massa é melhorada, de modo que sua eficiência é maior do que a de eletrodos convencionais (DELANGHE, 1990).

A utilização de reatores eletroquímicos de placas paralelas com eletrodos porosos, do tipo flow-by, tornaram-se os mais amplamente utilizados na geração in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permitindo o tratamento de soluções contendo substâncias orgânicas de maneira eficiente. Estes eletrodos apresentam uma estrutura aberta e altamente porosa, com uma grande variedade de canais, assim permitindo uma melhor difusão das moléculas de  $\text{O}_2$  (BEATI, 2009).

Portanto, todos esses aspectos foram levados em conta ao decidirmos qual geometria do reator iríamos utilizar. A célula estudada foi projetada e, posteriormente, construída pela empresa Kromme em Campina Grande, PB. A célula possuiu uma capacidade volumétrica de aproximadamente 320 cc.

Os eletrodos foram produzidos em formato retangular arranjados paralelamente, suas áreas geométricas são de aproximadamente 239,07 cm<sup>2</sup> para o cátodo formado de feltro de carbono (RVC2000) e 200,36 cm<sup>2</sup> para o ânodo no qual foi constituído por uma placa expandida de DSA, com composição de Ti/Ru<sub>0,3</sub> Ti<sub>0,7</sub> O<sub>2</sub>. Na Tabela 1 podemos observar as principais características do feltro de carbono utilizado comparado a outros materiais existentes no mercado.

**Tabela 1** - Principais características do material do cátodo.

<b>Feltro</b>	<b>Grafite</b>				<b>Carbono</b>	
Diâmetro da fibra (m)		9x10 <sup>-6</sup>			10X10 <sup>-6</sup>	
Espessura média (cm)	0,12	0,35	0,9	0,13	0,4	1
Massa por unidade de área (g.m <sup>-2</sup> )	150	250	950	170	270	1000
Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )	0,125	0,071	0,105	0,131	0,065	0,100
Área geométrica (cm <sup>-1</sup> )	325	185	275	310	150	235
Denominação comercial	RVG1000	RVG2000	RVG4000	RVC1000	RVC2000	RVC4000

Fonte: Adaptado de DELANGHE (1990).

A conexão elétrica do eletrodo de feltro de carbono foi feita através de um frame de cobre protegido por uma placa de carbono (99%) com 1mm de espessura aproximadamente, para evitar a corrosão do metal, e por meio do contato entre eles foi fornecida a condução da corrente (Figura 5).

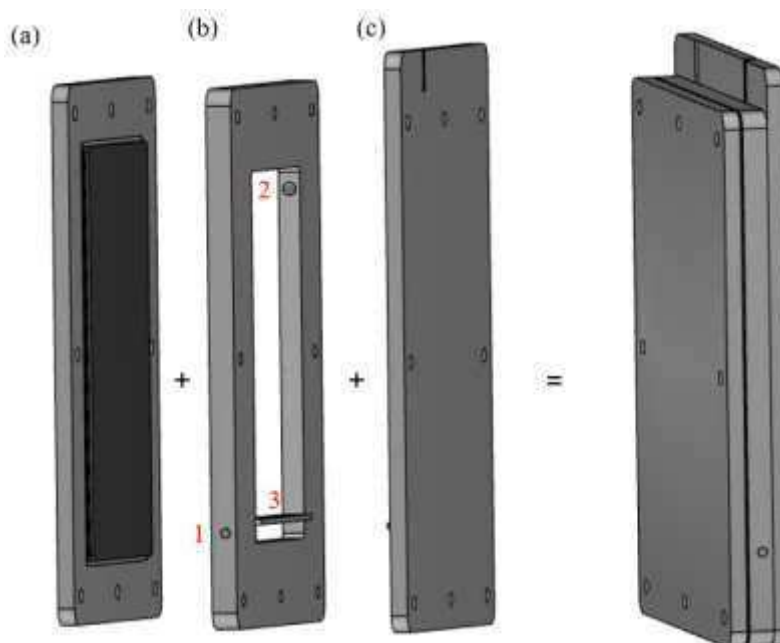
**Figura 5** - Esquema 3D da conexão elétrica do eletrodo de feltro de carbono.



Fonte: Kromme (2019).

Esse conjunto formado com o feltro de carbono foi encaixado em uma base acrílica, que por sequencia foi conectada a uma base central, que contém um difusor de fluxo, atuando como uma seção calmante para uma melhor distribuição uniforme do eletrólito em toda célula, e por fim fechado com a base que acomoda a placa de DSA, como mostrado na Figura 6.

**Figura 6** - Reator eletroquímico projeto 3D: a) base com o feltro de carbono; b) base central com o difusor de fluxo; c) base com o eletrodo DSA.

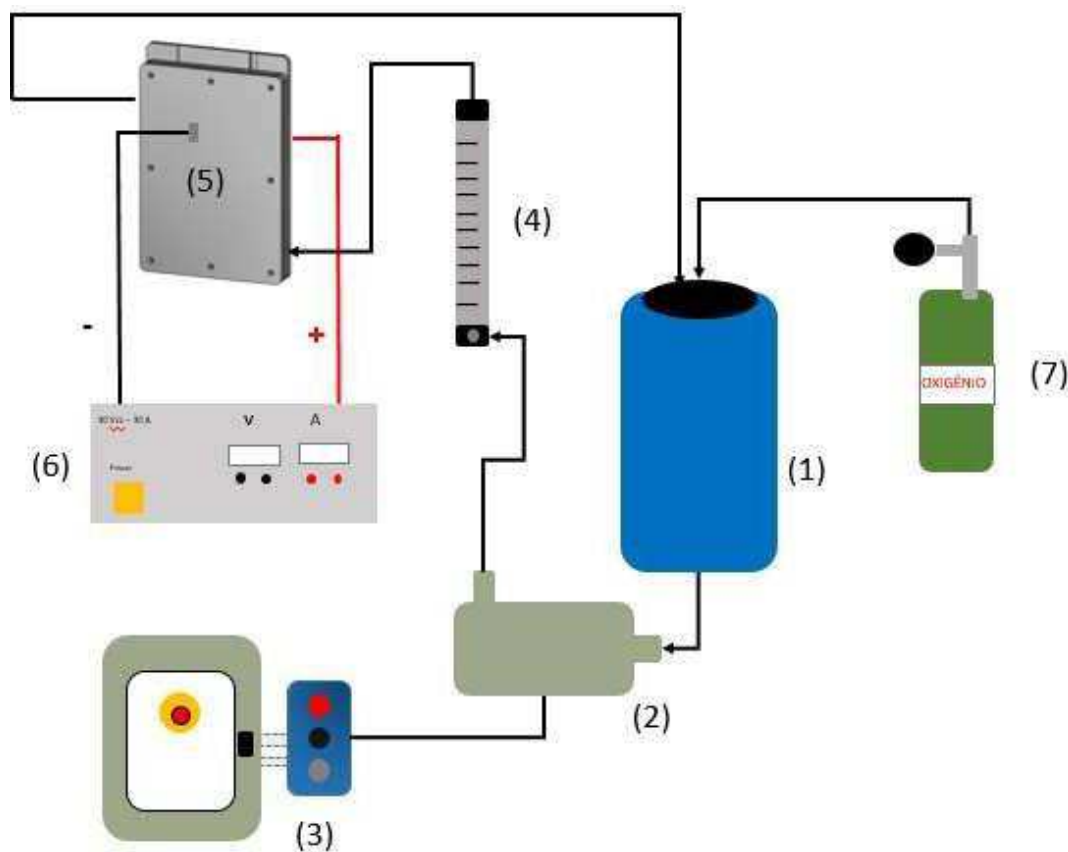


Legenda: (1) Entrada de fluxo do reator; (2) Saída do fluxo do reator; (3) Difusor de fluxo.

Fonte: Kromme (2019).

Após a execução do projeto do reator eletroquímico, também foi elaborado um layout do sistema experimental e montado todos os acessórios, dispositivos e equipamentos externos como bomba centrífuga para recirculação da solução eletroquímica, tanque de alimentação, válvulas e conexões e fonte de alimentação (Figura 7).

**Figura 7-** Esquema ilustrativo do sistema experimental para o reator eletroquímico estudado. (1) Tanque de alimentação de 10L; (2) Bomba centrífuga WEG Mod. LR 383247; (3) Inversor de frequência que controla a rotação da bomba; (4) rotâmetro Fisher Mod. RA 53063 (vazão máxima de 3,4 L/min); (5) Célula eletroquímica; (6) Fonte estabilizadora TECTROL modelo TCA 30-30XR1A; (7) Cilindro de gás oxigênio.

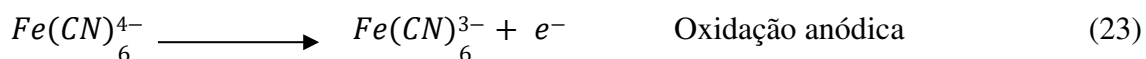
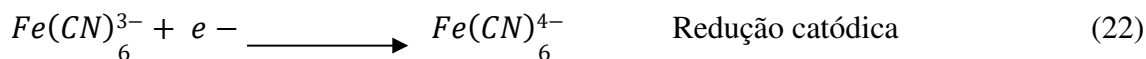


Fonte: Autor (2020).

### 3.2.2 Determinação do coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $K_d$ )

A reação frequentemente empregada na determinação do coeficiente de massa combinado é a redução do íon ferricianeto em meio alcalino para o qual, desde o seu

transporte por convecção até a camada limite de Nernst seguida pela sua difusão (primeira Lei de Fick) e reação eletroquímica na camada interna de Helmholtz, fica limitado apenas pelos dois primeiros.



De acordo com Elsner (1984), para determinar o coeficiente de transferência de massa num sistema onde na eletrólise ocorra produção de gás, deve-se coletar amostras da solução de ferricianeto de potássio antes e depois da eletrólise de cada vazão. Visto que, com a evolução do gás hidrogênio (Equação 24) no cátodo, a regeneração da concentração do ferricianeto no ânodo é incompleta, pois parte do fluxo de elétrons é gasto com a produção do gás e como consequência há uma diminuição da concentração ao longo do experimento.



Foram realizadas eletrólises com soluções eletrolíticas constituídas de ferricianeto de potássio ( $Fe(CN)_6K_3$ , 0,005 mol/L), ferrocianeto de potássio ( $Fe(CN)_6K_4$ ; 0,05 mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,5 mol/L) como eletrólito suporte. A duração foi de 20 minutos para cada vazão de alimentação entre 0,9 L/min e 2,4 L/min, onde coletaram-se amostras de 80 ml. A concentração dos íons ferricianeto presentes no seio da solução ( $C_{A\infty}$ ), no qual é a espécie mais eletroativo presente no eletrólito, foram determinados por titulação amperométrica (COEURET, 1992).

A corrente limite foi calculada aplicando-se o valor da variação média de concentração dos íons ferricianeto na Equação (17). O coeficiente médio combinado foi obtido a partir da Equação (18), considerando que o sistema existe somente a reação controlada pela transferência de massa por convecção/difusão.

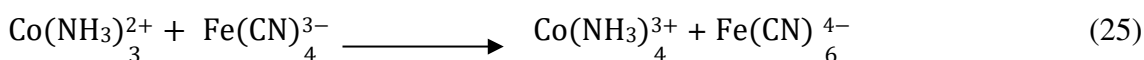
### 3.2.3 Titulação amperométrica

O método de dosagem amperométrica consiste em determinar a concentração real do íon ferricianeto de potássio, a partir de um potencial catódico aplicado, utilizando



como agente titulante alíquotas de até 0,5 mL de Cloreto de Cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ; 0,0339 mol/L) para a redução do íon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . O procedimento é realizado em meio amoniacal contendo uma concentração suficiente de amônia ( $\text{NH}_3$ ; 3 mol/L) e cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 1 mol/L) de forma a obtermos um  $\text{pH} \approx 10$  (VILAR, 1996).

A adição do sal de cobalto irá reduzir os íons  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  de acordo com a seguinte reação:



Pelo princípio da equivalência, tem-se que:

$$C_{\text{amostra}} V_{\text{amostra}} = C_{\text{CoCl}_2} V_{\text{CoCl}_2} \quad (26)$$

Onde:

$C_{\text{amostra}}$  – Concentração do íon ferricianeto presente na amostra (mol/L);

$V_{\text{amostra}}$  – Volume total da amostra de trabalho (total = somando com o volume de cloreto de cobalto adicionado) (L);

$C_{\text{CoCl}_2}$  – Concentração conhecida de cloreto de Cobalto (0,0339 mol/L);

$V_{\text{CoCl}_2}$  – Volume total do sal de cobalto adicionado - ponto de equivalência (L);

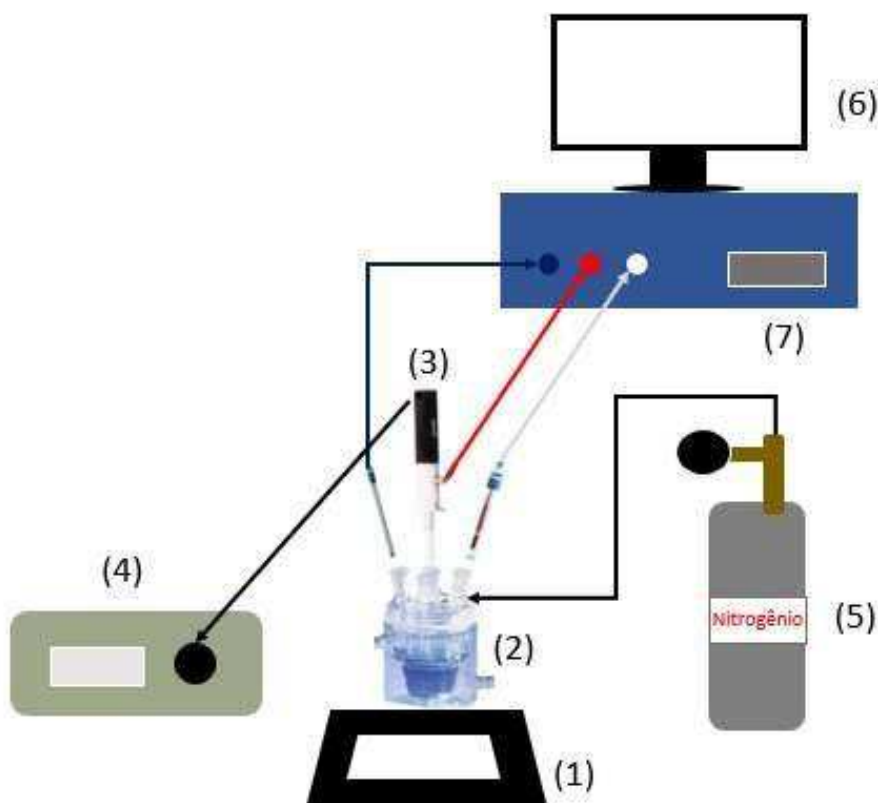
Colocando em evidência o termo correspondente a concentração do íon ferricianeto da equação (26), obtêm-se a seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,0339 \cdot V_{\text{CoCl}_2}}{V_{\text{amostra}}} \quad (27)$$

Realizou-se as titulações para cada amostra referente as eletrolises de ferri/ferro para diferentes vazões de alimentação. O volume para a análise foi de 60 mL, sendo 39 mL da solução eletrolisada e o resto de solução tampão. Antes de começar o procedimento, borbulhou-se durante 10 minutos gás nitrogênio a fim de eliminar o oxigênio presente na solução. A célula eletroquímica utilizada foi constituída de três eletrodos: o eletrodo de trabalho disco-rotante, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), bem como todos os acessórios e

equipamentos que estão descritos abaixo (Figura 8):

**Figura 8** - Sistema para a titulação amperométrica. (1) Agitador Fisatom Mod. 752A; (2) célula eletroquímica; (3) Eletrodo de trabalho disco-rotante (Radyometer BM-EDI101); (4) Controlador de velocidade Radyometer, mod. CTV 101; (5) Cilindro de gás nitrogênio; (6) Notebook com o software.

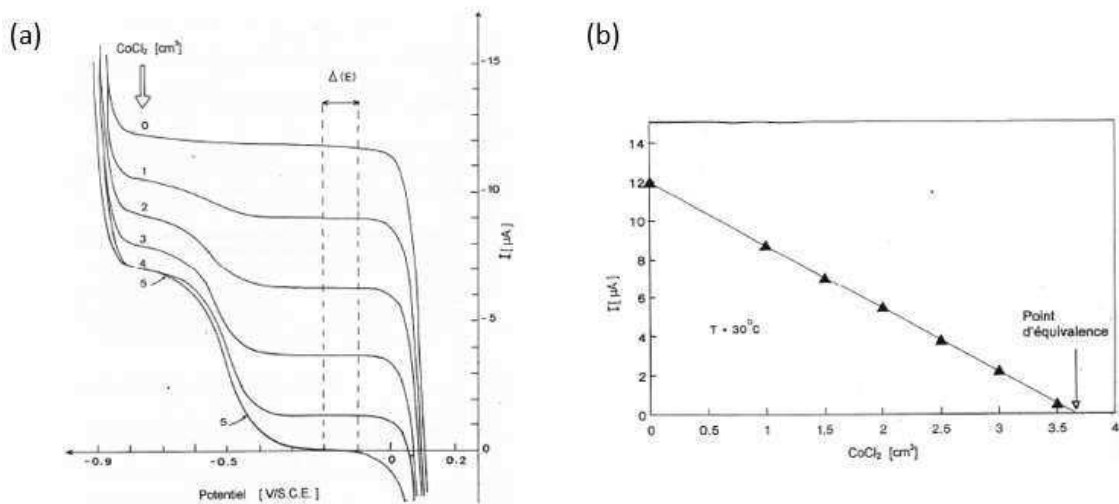


Fonte: Autor (2020).

O cátodo foi mantido com uma velocidade rotacional constante de 1000 rpm para volumes de 0,1 mL do sal de cobalto adicionado.

Para cada volume de cloreto de cobalto adicionado, foi obtido um polarograma de corrente elétrica  $I(\mu\text{A})$  em função do potencial catódico medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Com os valores de corrente limite (platô) obtidos nos polarogramas, foi construído um gráfico de corrente limite em função do volume de cloreto de cobalto adicionado (Figura 9).

**Figura 9** - (a) Exemplo de polarograma IxE ; (b) Exemplo de ponto de equivalência.



Fonte: Vilar (1996).

Este procedimento tem a finalidade de encontrar o ponto de equivalência que representa o volume necessário de cloreto de cobalto para reduzir ou neutralizar todo ferricianeto presente na amostra (VILAR, 1996).

### 3.2.4 Modelagem da célula

Ao projetar tais reatores eletroquímicos, é necessário saber a taxa de transferência de massa para a superfície do eletrodo em determinadas condições hidrodinâmicas. Para, assim, correlacionar o coeficiente de transferência de massa com a taxa de fluxo da solução através do eletrodo (DELANGHE, 1990). Portanto, é de grande importância a realização de uma análise dimensional faz com que tenha uma considerável redução do número de experimentos necessários para determinar uma relação entre os parâmetros principais e relevantes envolvidos no comportamento experimental (LEITE, 2009).

A modelagem da célula é realizada através dos grupos adimensionais como Sherwood, Schmidt e Reynold, que relacionam parâmetros geométricos e físico-químicos do sistema de trabalho, encontrando uma correlação por meio do modelo apresentado na Equação 28 (WALSH, 1993).

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^{1/3} \quad (28)$$

Os eletrodos porosos tridimensionais estão sendo cada vez mais utilizados no

processamento eletroquímico devido à sua alta área por unidade de volume do eletrodo ( $A_e$ ). A dimensão característica que define os números de Sh e Re depende da geometria do eletrodo utilizado (WALSH, 1993).

Na prática podemos simplificar as correlações para ser expressas apenas em termos de coeficiente de transferência de massa relacionando com a velocidade do eletrólito (Equação 22).

$$K_d = \beta u^b \quad (29)$$

Além disso como é difícil obter a magnitude exata da área eletroquimicamente ativa de eletrodos porosos, de materiais como feltros de carbono e grafite, outros modelos podem ser explorados com base na Equação 29, podendo ser simplificada para a expressão abaixo (DELANGHE, 1990):

$$a^* K_d = a u^b \quad (30)$$

onde,

$$a = \beta a^*$$

Sendo  $a^*$  a área da superfície específica do eletrodo de feltro de carbono, definida pela Equação (31) e  $\beta$  uma constante experimental.

$$a^* = \frac{A_e}{V} \quad (31)$$

Onde:

$a^*$  - Área específica ( $m^{-1}$ )

$A_e$  - Área geométrica eletroquimicamente ativa ( $m^2$ )

$V$  - Volume do eletrodo (poroso) ( $m^3$ )

### 3.2.5 Principais parâmetros que influenciam na modelagem

Como visto no item anterior a partir do teorema de  $\pi$  buckman modela-se

empiricamente uma célula eletroquímica através de uma análise dimensional. Ao relacionar as variáveis que influenciam o processo através deste teorema, encontram-se os grupos adimensionais esperados como Sherwood, Schmidt e Reynold, que relacionam parâmetros geométricos e físico-químicos do sistema de trabalho (SALES, 2014).

Os parâmetros envolvidos na modelagem da célula eletroquímica são: Coeficiente de difusão de A ( $D_A$ ); Densidade do fluido ( $\rho$ ); Viscosidade dinâmica do fluido ( $\mu$ ); Coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $K_m$ ); Velocidade média do fluido ( $\bar{u}$ ); Dimensão característica (D) (XAVIER, 2017).

Utilizou-se o viscosímetro de Cannon-Fenske (Schott AVS 350) para determinar a viscosidade cinemática. O equipamento mede o tempo (s) de escoamento do líquido pelo capilar, onde cada capilar escolhido possui uma constante K ( $0,03338 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ) fornecida pelo fabricante, que através desta é possível a determinação da viscosidade cinemática do fluido, como mostra a Equação 32:

$$v = K \cdot t \quad (32)$$

A difusividade do ferricianeto na solução foi determinada pela equação de Stokes-Einstein apresentada abaixo (Equação 33):

$$\frac{D_{AB}\mu}{T} = (2,5 \pm 0,31) \times 10^{-15} \quad (33)$$

Sabendo que a viscosidade dinâmica pode ser determinada a partir da determinação da viscosidade cinemática, dada pela equação 32, então a equação 33 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{D_{AB} \nu \rho}{T} = (2,5 \pm 0,31) \times 10^{-15} \quad (34)$$

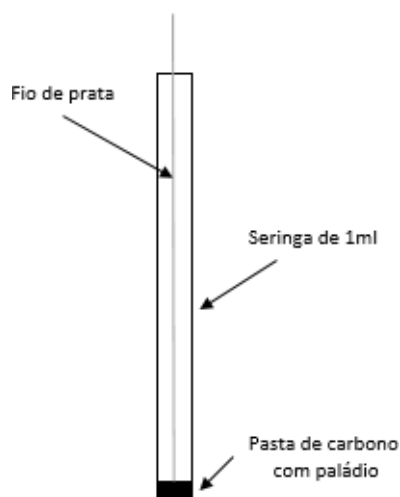
A velocidade média da solução eletrolítica foi determinada pela relação entre a vazão de alimentação e a área transversal do reator ou célula eletroquímica, Equação (35):

$$\bar{u} = \frac{Q_v}{A} \quad (35)$$

### 3.2.6 Construção do eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd)

Para obtenção dos eletrodos de pasta de carbono modificados macerou-se 70 mg (70% m/m) de pó de grafite e 10 mg de pó de grafite contendo paládio disperso (10% m/m), em seguida, foi adicionado nesta mistura 20 mg (20 % m/m) de óleo mineral Nujol e macerou-se por 10 minutos. Após a homogeneização, a pasta obtida foi colocada em uma seringa de 1,0 mL e um fio de prata foi conectado para efetuar o contato elétrico (CARVALHO, 2008). Na Figura 10 está representado o desenho esquemático do eletrodo CPE-Pd.

**Figura 10** - Desenho esquemático do eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd).



Fonte: Autor (2020).

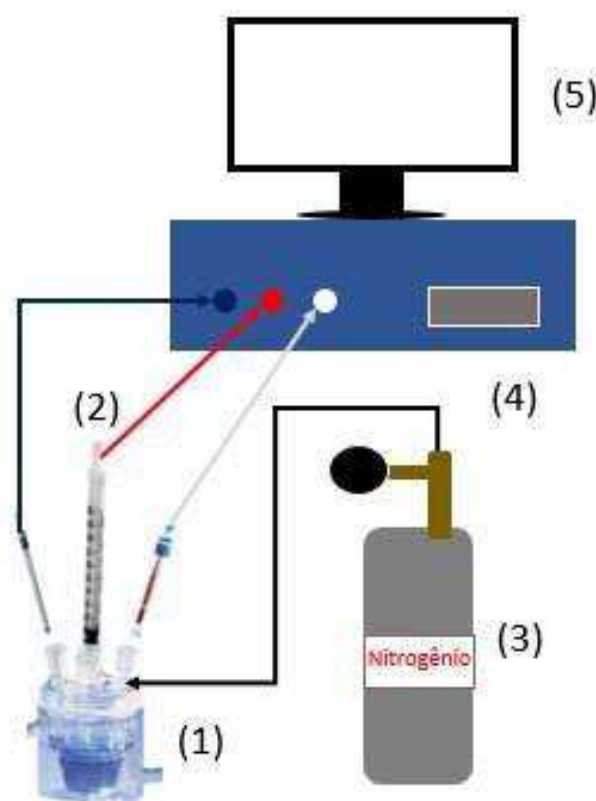
### 3.2.7 Ativação e redução eletrocatalítica de peróxido de hidrogênio em um CPE-Pd

O eletrodo foi ativado aplicando a voltametria cíclica no intervalo de 0,4V a -1,2V, polarizando-o por 20 ciclos completos, com eletrólito suporte ( $\text{KNO}_3$  0,05M e  $\text{NaOH}$   $1 \times 10^{-3}$ M), livre de oxigênio. Recomenda-se ativar o eletrodo da mesma maneira sempre antes de seu uso, para restaurar sua atividade. O eletrodo modificado pode ser usado repetidamente por pelo menos uma semana sem renovar a pasta (CAI et al., 1995). Utilizou-se um sistema, representado na Figura 11, com uma célula a três eletrodos, para realizar-se a ativação do eletrodo e da curva de calibração peróxido de hidrogênio, onde o eletrodo de trabalho é o de pasta de carbono modificado (CPE-Pd), o contra eletrodo

utilizado foi o de platina, e calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência.

Para a obtenção da curva de calibração foi aplicado a técnica de voltametria de varredura linear (LSV), utilizando o mesmo eletrólito suporte e intervalo de potencial da ativação, contendo padrões de 0 a 700 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para cada concentração de peróxido obteve-se um pico no potencial de redução do reagente.

**Figura 11** - Sistema experimental para os ensaios do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (1) célula eletroquímica; (2) CPE-Pd; (3) Cilindro gás nitrogênio; (4) Potenciostato Biologic VMP3 (5) Notebook com o software EC-Lab.



Fonte: Autor (2020).

### 3.2.8 Curva de calibração da ciprofloxacina

A variação da concentração da ciprofloxacina foi avaliada a partir da técnica de espectrofotometria, a partir de um espectrofotômetro modelo U- 1800 Hitachi, na região do ultravioleta e visível 380 a 100 nm. Esta determinação foi realizada utilizando soluções com diferentes concentrações variando de 0 ppm a 400 ppm do antibiótico esses padrões foram diluídos numa proporção 1:25 e então realizadas as leituras de absorbância.

### 3.2.9 Curva de saturação do oxigênio

Oxigênio dissolvido (OD) é um indicador usado para medir a concentração de oxigênio dissolvido na água em mg/L. Essa concentração pode variar de acordo com a pressão atmosférica (altitude), temperatura do meio e sais dissolvidos. Águas com temperaturas mais baixas têm maior capacidade de dissolver oxigênio, já em maiores altitudes, onde é menor a pressão atmosférica, o oxigênio dissolvido apresenta menor solubilidade. Normalmente a concentração de saturação está em torno de 8 mg/L a 25°C entre 0 e 1.000 m de altitude (DERISIO,1992).

Foi construído inicialmente uma curva de saturação do oxigênio com base nesses quatro casos:

- I. Saturação do oxigênio com apenas água em um Bécker (sistema estagnado);
- II. Saturação do oxigênio com a solução do eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,1M) em um Bécker (sistema estagnado);
- III. Saturação do oxigênio com água em circulação no sistema experimental estudado (reator *flow-by*).
- IV. Saturação do oxigênio com solução em circulação no sistema experimental estudado (reator *flow-by*).

Foi utilizado um concentrador de oxigênio, modelo EverFLO – Philips Respirationics, com vazão constante de 2 L/min, para assegurar a pressão de entrada do gás. Além disso, a direção do fluxo de entrada do oxigênio na base da célula formada por um compartimento de distribuição do fluxo de alimentação do eletrólito, foi em contracorrente ao da solução, permitindo uma melhor mistura dos fluidos. Para os quatro casos mencionados acima, uma curva de saturação foi construída a partir de leituras de concentração do oxigênio dissolvido, registradas pelo Oxímetro Digimed (Mod. DM 4), em intervalos de tempo de aproximadamente 2 minutos até atingir o equilíbrio. Nos casos III e IV não houve aplicação de intensidade de corrente no sistema. Também se construiu uma curva para cada vazão de alimentação do reator.

Para a realização desse ensaio foi feita uma nova entrada na célula eletroquímica, para a otimização do fluxo de oxigênio, foi também colocado um acessório que contribuiu na dissolução do oxigênio no eletrólito.



### 3.2.10 Avaliação da produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na célula eletroquímica

Uma eletrólise apenas com a solução suporte composta por Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) foi realizada e teve como objetivo identificar a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* na célula eletroquímica estudada. Os parâmetros de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros de eletrólise para produção de peróxido de hidrogênio.

<b>Parâmetros de Produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	
Vazão de alimentação (L/min)	0,8; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1
Corrente (mA)	3,0
Potencial (V)	2,0 – 2,5

Fonte: Autor (2020).

A eletrolise teve início após a estabilização do sistema, que ocorreu quando ele atingiu o tempo de saturação máxima do oxigênio, resultado obtido através da análise das curvas de saturação do oxigênio. Foram retiradas amostras de 20 mL do sistema, a cada 1 h, a partir do tempo zero. A partir da técnica de voltametria de varredura linear (VSL), será avaliado o teor de peróxido de hidrogênio produzido no sistema. Caso não fosse identificado a produção de peróxido de hidrogênio nas primeiras 2 h de eletrólise, o processo era interrompido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta fase do trabalho serão apresentados os resultados e discussões que foram obtidos na avaliação do reator eletroquímico para uma posterior aplicação no processo de degradação do antibiótico ciprofloxacina.

### 4.1 Coeficiente de Transferência de Massa Combinado ( $K_d^g$ )

Para a obtenção do parâmetro coeficiente de transferência de massa combinado, foi realizado a eletrólise em duplicata, com solução de ferricianeto e ferrocianeto de potássio em concentrações iguais de 0,005 M, com o eletrólito suporte NaOH de concentração 0,5M. Curvas polarográficas foram obtidas para cada volume de cloreto de cobalto, agente titulante, adicionado as amostras finais, para então calcular a intensidade da corrente combinada, pela Equação (21).

Plotou-se um gráfico de  $K_d^g \cdot a^*$  em função da velocidade média do fluido (Figura 12). Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.

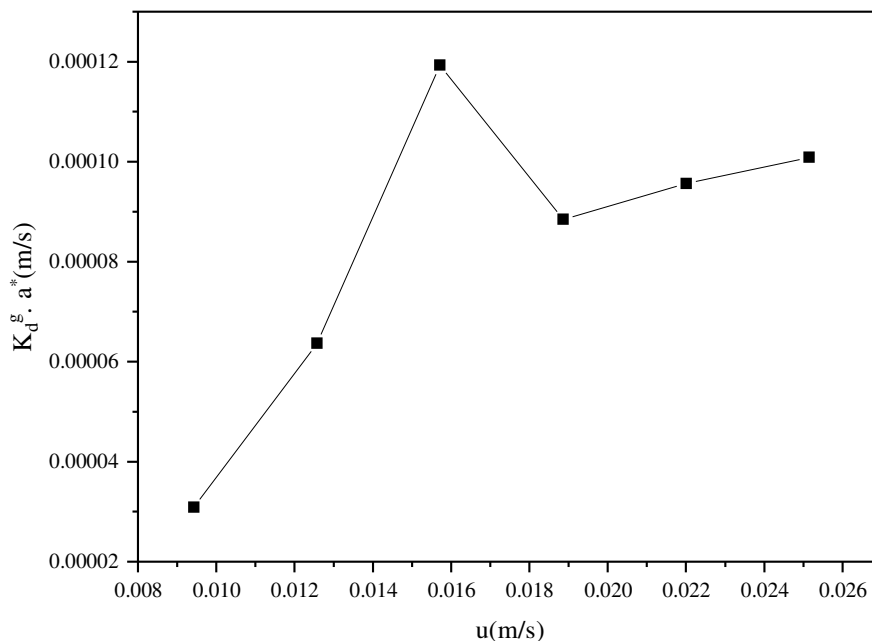
**Tabela 3** - Resultados do coeficiente médio combinado de transferência de massa para as respectivas velocidades médias do fluido.

$\bar{u}$ (m/s)	$K_d^g \cdot a^*$ (m/s)
0,0094	$3,10 \times 10^{-5}$
0,0126	$6,36 \times 10^{-5}$
0,0157	$11,90 \times 10^{-5}$
0,0189	$8,85 \times 10^{-5}$
0,0220	$9,56 \times 10^{-5}$
0,0251	$10,10 \times 10^{-5}$

Fonte: Autor (2020).

De acordo com Figura 12, observa-se que o coeficiente médio de transferência de massa combinado ( $K_d^g$ ) aumenta potencialmente com a velocidade do eletrólito, até que atinge um máximo entre as regiões de velocidade 0,014 e 0,016 m/s. Este comportamento pode ser explicado, devido à convecção gerada pelo aumento da vazão, proporcionando o transporte mais rápido dos íons, desde o seio da solução até a superfície do eletrodo, aumentando a transferência de massa.

**Figura 12** - Comportamento do coeficiente de transferência de massa  $K_d a^*$  em função da velocidade média do fluido  $u$  para o eletrodo de feltro de carbono.



Fonte: Autor (2020).

Uma segunda região no gráfico pode ser observada (entre as velocidades 0,018 e 0,026 m/s), quando acontece um decaimento na transferência de massa com o aumento da vazão, isto pode ter corrido devido o sistema ter uma maior instabilidade fluidodinâmica proporcionada pela geração de gás, o que pode ter favorecido a um fluxo preferencial do eletrólito na célula acarretando a diminuição da área de transferência eletroquimicamente ativa, naquela região. Contudo, o aumento da velocidade de percolação e convecção do eletrólito, favoreceu o desbloqueio destas áreas pelo arraste das bolhas aderidas ou retidas nas fibras do feltro de grafite e novamente, a transferência de massa passou a aumentar gradativamente.

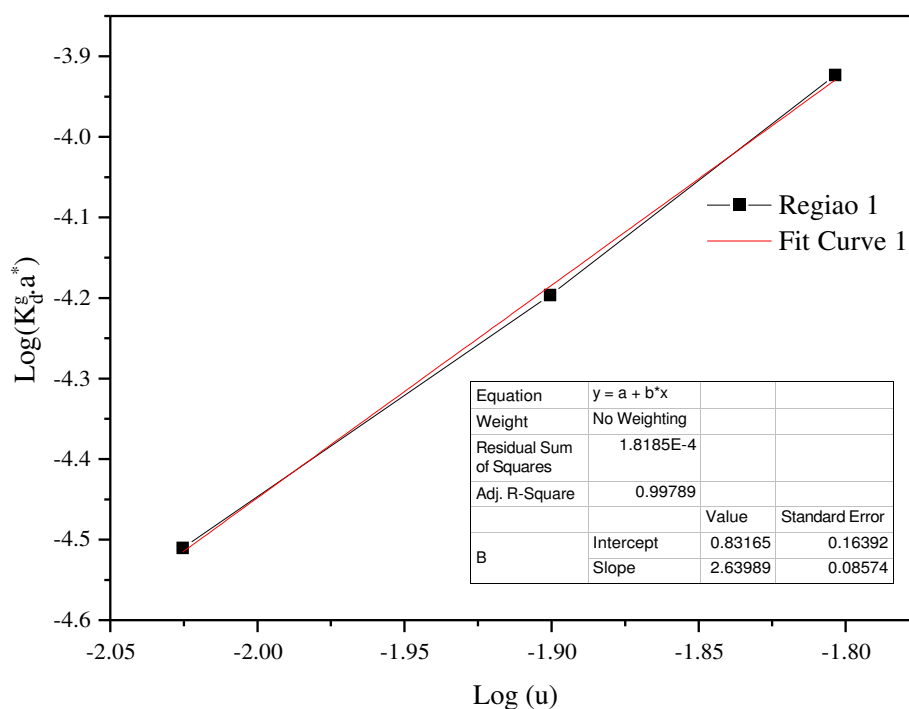
## 4.2 Correlação Empírica do Sistema

Com base nos ensaios de transferência de massa foi possível estabelecer uma correlação experimental entre o coeficiente de transferência de massa combinado e as condições fluidodinâmicas do sistema.

Como já foi mencionado antes, na prática não é possível mensurar com precisão

a área eletroquimicamente ativa de eletrodos porosos tridimensionais, como no caso estudado, o de feltro de carbono. Logo, optou-se por plotar um gráfico em termos de  $K_d^g \cdot a^*$  versus a velocidade de percolação do eletrólito, e propor uma correlação empírica para o sistema. Para isto, linearizou-se a Equação (22) e em seguida foi plotado um gráfico (Figuras 13 e 14) do  $\log(K_d^g \cdot a^*)$  x  $\log(u)$  para as duas regiões citadas no item anterior, com os valores do coeficiente linear e do coeficiente angular, foi possível determinar os coeficientes das correlações lineares que representam o regime fluidodinâmico do sistema para cada caso.

**Figura 13** - Comportamento do  $\log(K_d^g \cdot a^*)$  em função do  $\log(u)$  para a região 1 (0,014 a 0,016 m/s).

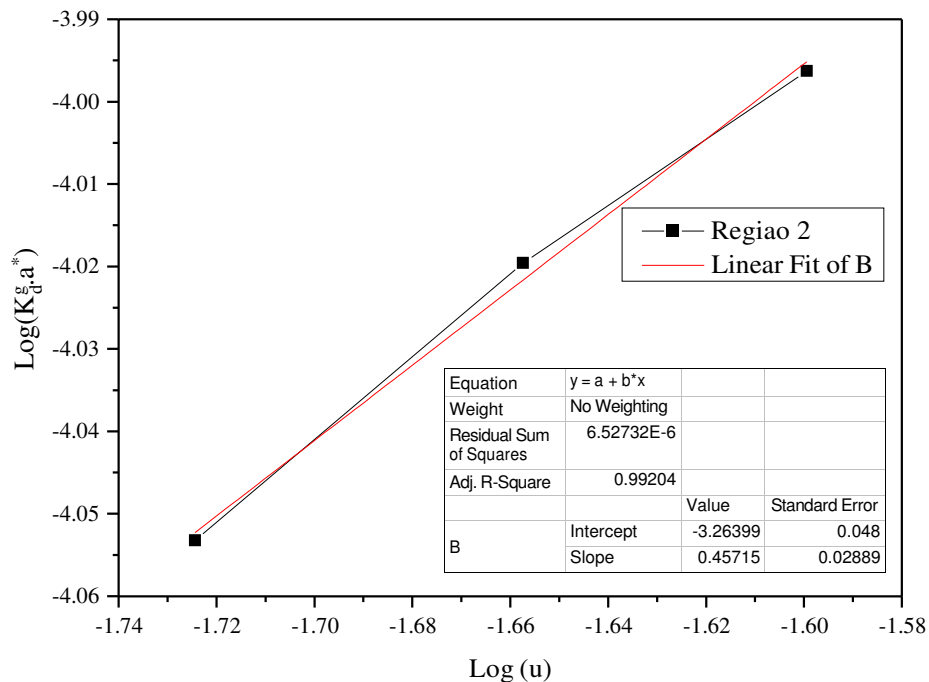


Fonte: Autor (2020).

A partir da curva linearizada representada na Figura 13 foi obtida a correlação empírica apresentada pela Equação (36).

$$a^* K_d^g = 6,76u^{2,6} \quad (36)$$

**Figura 14** - Comportamento do  $\log(K_d^*a^*)$  em função do  $\log(u)$  para a região 2 (0,018 a 0,026 m/s).



Fonte: Autor (2020).

A partir da curva linearizada representada na Figura 14 foi obtida a correlação empírica apresentada pela Equação (37).

$$a^*K_d^* = 5,5u^{0,46} \quad (37)$$

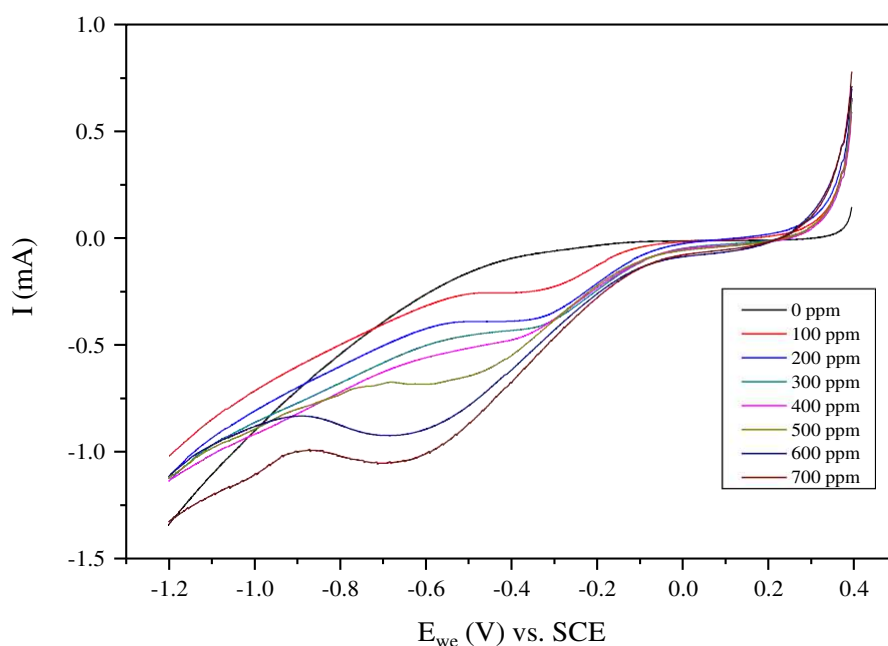
Sabe-se que, a partir dos coeficientes das correlações, é possível avaliar o tipo de regime de escoamento de um sistema. Onde, para o coeficiente da velocidade de percolação do eletrólito ( $u$ ) entre 0,2 e 0,5 o regime de escoamento é dito laminar, entre 0,5 e 0,7 o regime é dito de transição e para valores acima de 0,7 o regime de escoamento é turbulento. Com isso, analisando as Equações 29 e 30 podemos observar que o coeficiente linear obteve uma pequena diferença, no entanto para o coeficiente angular dado pelo expoente do número de Reynolds verificou-se uma desproporção entre as duas regiões, do valor de 2,6 (Região 1) cai para 0,46 (Região 2). Essa diferença pode ser justificada pela diminuição gradativa do coeficiente de transferência de massa combinado na Região 2, causada muito provavelmente por um fluxo preferencial, estabelecido em vazões maiores da faixa estudada, consumindo menos ferricianeto e, por consequência,

obtendo-se uma variação da concentração bem menor nessa região.

### 4.3 Curva de Calibração do $H_2O_2$

Após a ativação do eletrodo CPE-Pd por meio de 20 ciclos voltametria cíclica, foram obtidos os polarogramas LSV na faixa de potencial de -1,4 V a 0,4 V vs SCE para cada padrão de peróxido de hidrogênio, representados na Figura 15. É possível observar um grande aumento na corrente entre -0,6 V e -0,2 V vs SCE para as concentrações de 500 ppm, 600 ppm e 700 ppm de  $H_2O_2$ , podendo ser associado à redução do oxigênio em peróxido de hidrogênio a partir da transferência de dois elétrons (Equação 4), sendo essa variação na corrente menos intenso quando comparado com potenciais menos negativos e isso ocorre por conta da redução do oxigênio para formar a água por meio da transferência de quatro elétrons (Equação 3), como observado por Reis et al. (2012).

**Figura 15** - Voltametria de Varredura Linear (LSV) de  $H_2O_2$  com o CPE-Pd, T = 25 °C.



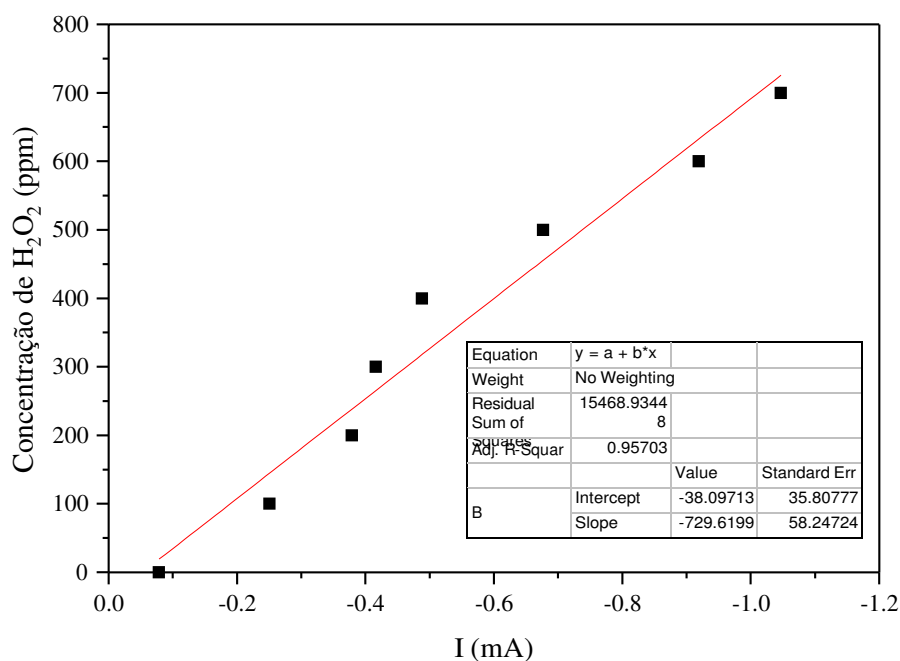
**Fonte:** Autor (2020).

Variando-se a concentração de  $H_2O_2$  de 0 a 700 pp, foi construída uma curva de calibração, Figura 16, relacionando cada concentração com a corrente de pico catódica

obtida. Através de uma regressão linear foi obtida a equação 38. Onde, para maiores valores negativos da corrente maior será a concentração de peróxido de hidrogênio.

$$ppm = -38,097 - 729,62.I \quad (38)$$

**Figura 16** - Curva de Calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Autor (2020).

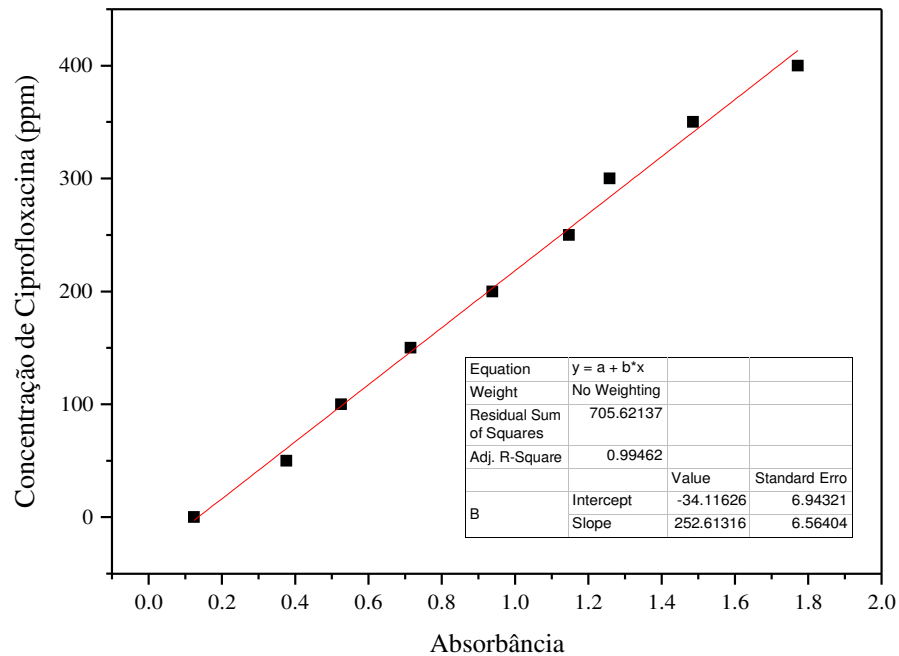
#### 4.4 Curva de Calibração da Ciprofloxacina

A ciprofloxacina em solução aquosa apresentou um pico de absorvância bem definido e com comprimento de onda em torno de 275 nm, o mesmo foi observado por Silva (2012).

A curva de calibração da ciprofloxacina, representada na Figura 17, apresentou um comportamento linear dentro de uma faixa de concentração entre 0 a 400 ppm, apresentando um coeficiente de correlação  $r = 0,99462$ . Essa curva foi representada matematicamente a partir de uma simples equação da reta (Equação 39).

$$ppm = -34,12 + 252,61.Abs \quad (39)$$

**Figura 17** - Curva de calibração da ciprofloxacina, em meio aquoso, para  $\lambda_{\text{máx}}=275$  nm.

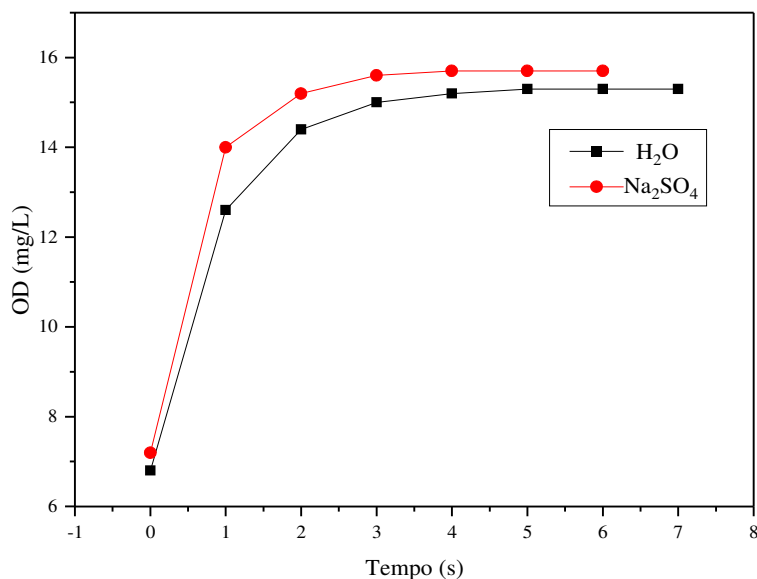


**Fonte:** Autor (2020).

#### 4.5 Curvas de Saturação do Oxigênio

Os resultados da curva de saturação do oxigênio, obtidas a partir de um meio estagnado (béquer) e em meio aquoso e salino, estão representados na Figura 18. Podemos observar uma maior taxa de saturação do oxigênio em meio salino no mesmo intervalo de tempo quando comparado com a solução contendo apenas água. Isso já era esperado visto que o O<sub>2</sub> apresenta uma baixa solubilidade em fase aquosa e temperatura ambiente (YAMANAKA et al., 2003, ZHAO et al., 2020).



**Figura 18** - Gráfico de OD versus Tempo em meio estagnado.

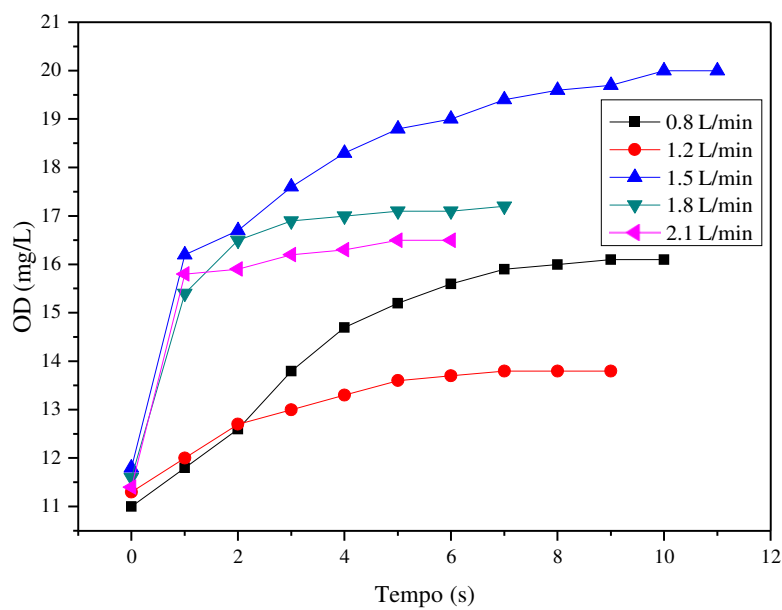
**Fonte:** Autor (2020).

As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados obtidos a partir do sistema eletroquímico utilizando a água e solução de sulfato, respectivamente, em diferentes vazões de alimentação.

Avaliando a Figura 19, podemos identificar que a maior concentração de oxigênio dissolvido em água, 20 mg/L, foi obtida em uma vazão de alimentação de 1,5 L/min. Para a solução contendo sulfato (Figura 20), a maior concentração de oxigênio dissolvido em solução (13,9 mg/L) foi obtida quando a vazão foi de 1,2 L/min.

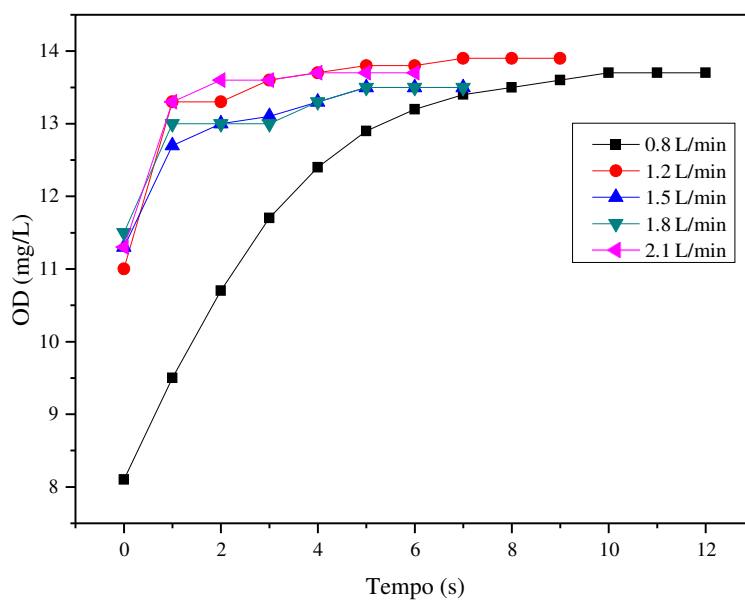
Quando utilizada a solução salina de sulfato em béquer, podemos observar uma maior contribuição para saturação do oxigênio, apresentando um OD de 15,7 mg/L, pois há diminuição da tensão superficial da solução, devido o sal adicionado, favorecendo uma maior difusão do gás e havendo um maior equilíbrio das quantidades de O<sub>2</sub> absorvido e desorvido durante o processo.

**Figura 19** - Gráfico de OD vs Tempo para cada vazão do sistema utilizando água.



**Fonte:** Autor (2020).

**Figura 20** - Gráfico de OD vs Tempo para cada vazão do sistema utilizando a solução de sulfato.



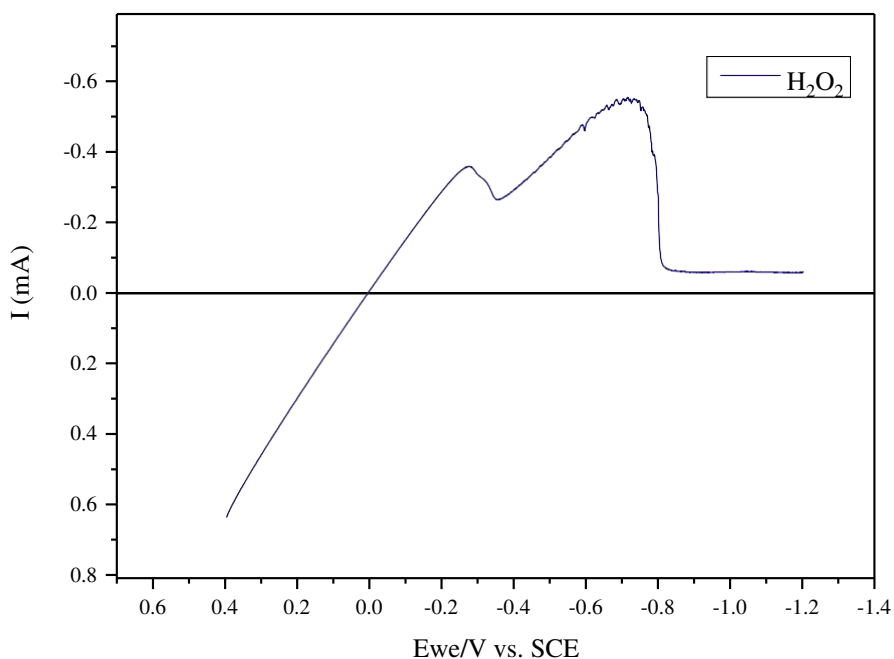
**Fonte:** Autor (2020).

#### 4.7 Avaliação da Eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A princípio, simulou-se uma amostra de peróxido de hidrogênio dissolvido em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentração conhecida, 200 ppm, para verificação da leitura quantitativa pela técnica de LSV e validação da curva de calibração.

A Figura 21 mostra a leitura dessa amostra, onde o pico de identificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi em -0,307 mA. Calculou-se a concentração dessa amostra pela expressão obtida através da curva de calibração do peróxido (Equação 29), tendo como resultado 187 ppm, mostrando uma boa confiabilidade no modelo encontrado.

**Figura 21** - Voltametria de Varredura Linear (LSV) de solução 200ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o CPE-Pd.



**Fonte:** Autor (2020).

#### 4.8 Avaliação da Eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator eletroquímico

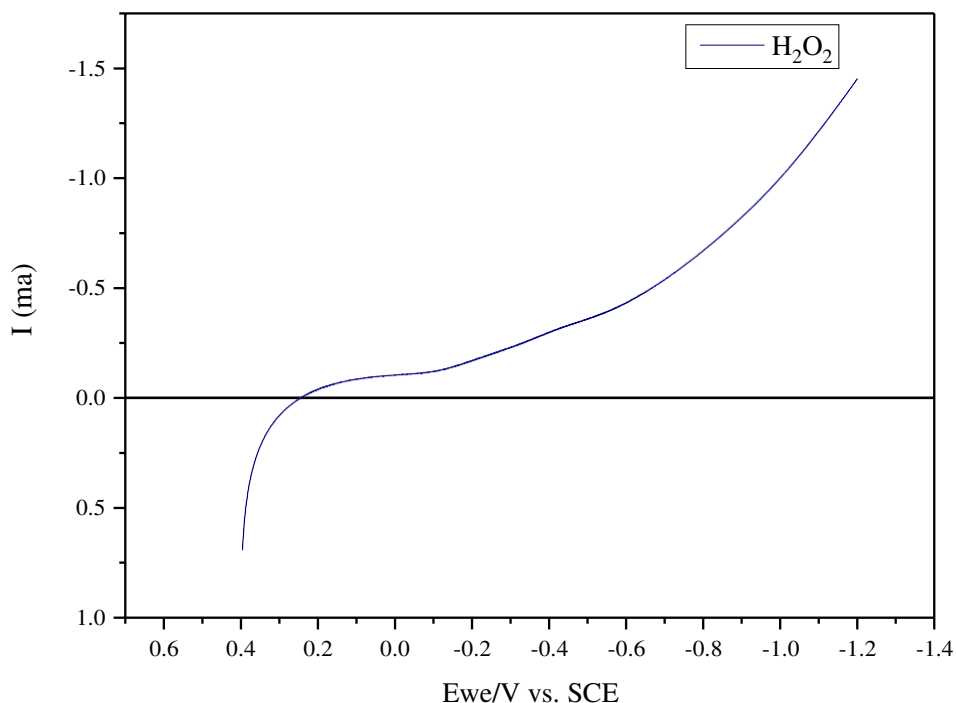
O teste de peróxido com amostras reais desconhecidos foram obtidos através de uma eletrólise de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com corrente constante de 3 A e vazão de alimentação 1,5 L/min, com duração de duas horas, onde foram colhidas amostras nos tempos de 1h e 2h.

Realizou-se a leitura das amostras utilizando o mesmo procedimento anterior, não

sendo observado a formação do pico característico referente ao peróxido de hidrogênio, Figura 22, indicando que não houve a formação do mesmo após 2 h de eletrólise. A eletrólise não foi avaliada por períodos mais longos por não ser viável do ponto de vista do rendimento e eficiência de um processo para um sistema de tratamento de efluentes iniciar a degradação do composto em questão para intervalos de tempo superior a 2h.

Essa não produção de peróxido de hidrogênio na célula eletroquímica pode ser devido a vários fatores dentre os quais: uma difusão ou distribuição precária do transporte das moléculas de oxigênio dissolvido do seio da solução até as fibras do eletrodo, sendo o oxigênio um reagente limitante da reação de produção do peróxido; passivação das fibras de carbono do RVC2000. Uma alternativa para contornar esse problema seria a realização de uma ativação do eletrodo a partir de um pré-tratamento químico. Técnicas como esfoliação eletroquímica (Yang et al. 2017), modificação com KOH em alta temperatura (Wang et al., 2015), ativação com ácido acético gasoso (Pan et al., 2018) têm se mostrado bastantes eficientes na ativação de eletrodos porosos.

**Figura 22** - Voltametria de Varredura Linear (LSV) de amostra desconhecida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Fonte:** Autor (2020).

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho construiu e avaliou um reator eletroquímico de configuração floy-by para ser aplicado na degradação do antibiótico ciprofloxacina via POA a partir da produção *in-situ* de peróxido de hidrogênio e utilizando o feltro de carbono como cátodo.

Os resultados da modelagem do reator e do estudo do coeficiente de transferência de massa combinado indicaram a presença de diferentes condições fluidodinâmicas no reator. Sendo o modelo empírico para a célula eletroquímica estudada utilizando feltro de carbono como cátodo representados pelas correlações  $a^*K_d = 6,76u^{2,6}$  (entre a faixa de velocidade de  $9,4 \times 10^{-3}$  a  $1,6 \times 10^{-2}$  m/s) e  $a^*K_d = 5,496u^{0,46}$  (entre a faixa de velocidade de  $1,9 \times 10^{-2}$  a  $2,56 \times 10^{-2}$  m/s).

A partir da técnica de espectrofotometria foi possível observar o pico de absorvância da ciprofloxacina em 275 nm e, a partir da mesma, determinar a curva de calibração do antibiótico, onde apresentou um comportamento linear e sendo representativo dentro de uma faixa de concentração de 0 a 400 ppm e uma correlação  $r = 0,99$ .

A técnica eletroquímica de voltametria de varredura (LSV) utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE-Pd) mostrou-se eficiente na identificação do peróxido de hidrogênio. Entretanto, não foi possível observar a formação do peróxido na célula eletroquímica num período de 2 h de eletrólise. Esse fato pode ser justificado pela ineficiência no transporte do oxigênio dissolvido até as fibras do eletrodo.

## **6. TRABALHOS FUTUROS e RECOMENDAÇÕES**

Diante dos testes realizados e dos resultados obtidos, faz-se necessário melhorar o sistema de distribuição de oxigênio para otimizar sua difusão na solução eletrolítica que alimenta a célula, além de aplicar alguma técnica de ativação do eletrodo de carbono antes da eletrólise (Yang et al. 2017; Wang et al., 2015 e Pan et al., 2018). Com isto, espera-se melhorar o transporte de oxigênio do seio da solução até a superfície eletroquimicamente ativa das fibras de carbono. Além disso, faz-se necessário avaliar a degradação da ciprofloxacina no reator eletroquímico, analisando parâmetros como pH, fluxo de alimentação, intensidade de corrente e potencial aplicado.

## REFERÊNCIAS

BEATI, André A. G. F. et al. **Estudo da degradação de Ranitidina via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa.** Química Nova, Campinas - SP, v. 32, n. 1, p.125-130, 2009.

CAI, Xiaohua et al. **Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on a palladium-modified carbon paste electrode.** Electroanalysis, [s.l.], v. 7, n. 4, p.340-345, abr. 1995.

CARVALHO, Mirella Lucas de. **Determinação de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodo de pasta de carbono contendo paládio disperso.** 2008. 34 f. TCC - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2008.

COEURET F. **Introducción a la Ingeniería Electroquímica,** Ed. Reverté S.A., Espanha, 1992.

COSTA, P. H. B. **“Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado”**- São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

CRUZ, Lutécia H. et al. **Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa.** Química Nova, Curitiba- PR, v. 33, n. 6, p.1270-1274, 2010.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** São Paulo: Cetesb, 1992, 210 p.

DELANGHE, B.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. **Mass transfer to a carbon or graphite felt electrode.** Electrochimica Acta, [s.l.], v. 35, n. 9, p.1369-1376, jan. 1990.

DEZZOTI, M.; BILA, D. M. **Fármacos no Meio Ambiente.** Química Nova, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

ELSNER, C.; **Transfert de matière Et distribution du potentiel ET du courant sur des électrodes de metal deployé, en presence de bulles électro-engendrées.** Tese de

doutorado, Cap IV, Universidade de Rennes I, França, (1984).

FALQUETO, Elda; KLIGERMAN, Débora Cynamon; ASSUMPÇÃO, Rafaela Facchetti. **Como realizar o correto descarte de resíduos de medicamentos?** Ciência & Saúde Coletiva, [s.l.], v. 15, n. 2, p.3283-3293, out. 2010.

FIGUEIREDO, Raul Sebastião. **Emprego de Catodos de Difusão de Oxigênio na Eletrólise da Salmoura para a Produção de Cloro.** 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

FLOX, Cristina et al. **Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium.** Applied Catalysis B: Environmental, [s.l.], v. 67, n. 1-2, p.93-104, set. 2006.

GUIMARÃES, Denise Oliveira; MOMESSO, Luciano da Silva; PUPO, Mônica Tallarico. **Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes.** Química Nova, Ribeirão Preto - SP, v. 33, n. 3, p.667-679, 2010.

LEYVA, Elisa et al. **Las fluoroquinolonas. Síntesis y actividad antimicrobiana.** Revista de La Sociedad Química de México, San Luis Potosí, v. 43, n. 2, p.63-68, 1999.

LEITE, José Cleidimário Araújo. **Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização.** 2009. 355 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Pb, 2009.

MARTINS, Nayana Bandeira et al. **Análise de prescrição médica de antibióticos de uma farmácia comercial do município de Imperatriz-MA.** Revista Científica do Itpac, Araguaína, v. 7, n. 4, 10 out. 2014.

PAN, Z.; WANG, K.; WANG, Y.; TSIKARAS, P.; SONG, S. In-situ electrosynthesis



of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: A novel strategy for graphite felt activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 392-400, 2018.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. **Electro-Fenton degradation of synthetic dyes**. Water Research, [s.l.], v. 43, n. 2, p.339-344, fev. 2009.

RAGNINI, Christiane A. R.; IGLIA, Rosana A.; BERTAZZOLI, Rodnei. **Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio**. Química Nova, Campinas-SP, v. 24, n. 2, p.252-256, abr. 2001.

RAMOS, Laura Franzen; SILVA, Salatiel Wohlmuth da; BERNARDES, Andrea Moura. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de Eritromicina**. Congresso ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre - RS, 2017.

REIS, Rafael M. et al. **Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 2, p.649-654, 2011.

ROCHA, Robson S. et al. **Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenton em reator eletroquímico**. Química Nova, Campinas-SP, v. 32, n. 2, p.354-358, 2009.

ROCHA, Robson S. et al. **Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19**. Química Nova, [s.l.], v. 35, n. 10, p.1961-1966, 2012.

SALES, E. M. **Avaliação de um reator eletroquímico utilizando eletrodo DSA (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>) na degradação do corante ar-88**. – Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande. 2014.

SANTOS, Renê Humberto Tavares. **Desenvolvimento de metodologias eletroquímicas para monitoramento ambiental da rifampicina e sua eletrodegradação pela geração de agentes oxidantes in situ**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - Se, 2010.

SILVA, Fernando Lindo. **Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Analítica e Inorgânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SILVA, Jaime Rodrigues da. **Desenvolvimento de metodologia para eletrodegradação de ciprofloxacina por agentes oxidantes gerados in situ**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - Se, 2012.

SOUZA, Marcus V.n. de et al. **Ciprofloxacina, uma importante arma no combate ao antraz**. Revista Brasileira de Farmácia, Juiz de Fora, v. 85, n. 1, p.13-18, 1 jan. 2004.

TAMBOSI, José Luiz. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. **Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio**. Química Nova, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

UEDA, Joe et al. **Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema**. Revista Ciências do Ambiente On-line, Campinas-SP, v. 5, n. 1, p.1-6, jul. 2009.

VIDAL, J.C.; YAGUE, M.A.; CASTILLO, J.R. **A chronoamperometric sensor for hydrogen peroxide based on electron transfer between immobilized horseradish peroxidase on a glassy carbon electrode and a diffusing ferrocene mediator**. Sensors And Actuators B: Chemical, [s.l.], v. 21, n. 2, p.135-141, ago. 1994.

VILAR, E. O. **Transfer de matière entre un fritté métallique et un liquide-application aux electrodes poreuses percolées**, ENSCR. Rennes-France: [s.n.], 1996.

WALSH, F. **A first course in Electrochemical Engineering**. 1<sup>o</sup>. ed. England: Romsey, 1993.

WALSH, Frank; READE, Gavin. **Design and Performance of Electrochemical Reactors for Efficient Synthesis and Environmental Treatment Part 1. Electrode Geometry and Figures of Merit\***. Analyst, Portsmouth, v. 119, p. 791-796, Maio 1994.

WALSH, Frank; READE, Gavin. **Design and Performance of Electrochemical Reactors for Efficient Synthesis and Environmental Treatment Part 2.\* Typical Reactors and Their Performance\***. Analyst, Portsmouth, v. 119, p. 791-796, Maio 1994.

WANG, Y.; LIU, Y.; WANG, K.; SONG, S.; TSIAKARAS, P.; LIU, H. Preparation and characterization of a novel KOH activated graphite felt cathode for the electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 360-368, 2015.

XAVIER, B. K. C. **Modelagem e eletrooxidação do corante Remazol Preto B utilizando um reator eletroquímico de configuração transversal**. 2017. 66 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2017.

YAMANAKA, I.; HASHIMOTO, T.; ICHIHASHI, R.; OTSUKA, K. Direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-grown carbon-fiber by a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4824-4832, 2008.

YANG, W.; ZHOU, M.; CAI, J.; LIANG, L.; REN, G.; JIANG, L. Ultrahigh yield of hydrogen peroxide on graphite felt cathode modified with electrochemically exfoliated graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p. 8070-8080, 2017.

YU, Xinmin et al. **A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton**. *Chemical Engineering Journal*, v. 263,

p.92-100, 2015.

ZHANG, Guoquan et al. **Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions.** *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 16, p.5155-5161, 2008.

ZHOU, Lei et al. **Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using the anodized graphite felts.** *Chemical Engineering Journal*, v. 233, p.185-192, 2013.