



Eletrossíntese de peróxido de hidrogênio em cátodo de difusão gasosa e aplicação na degradação eletro-Fenton do líquido da casca de castanha de caju

Gabrielle M. dos Santos*1, Georgia J. B. Araújo1, Alexsandro J. dos Santos1, Keurison F. Magalhães1, Suely S. L. Castro1

¹Laboratorio de Eletroquímica e Química Analítica, Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Central, CEP 59625-620, Mossoró, RN, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo investigou a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizando um eletrodo de difusão de gás (EDG) como cátodo, alcançando concentrações de até 14,9 mmol L⁻¹ após 60 minutos de eletrólise. A introdução de íons Fe²⁺ ativou o H₂O₂ via reação de Fenton homogênea, gerando radicais hidroxila (•OH) que promovem a degradação e mineralização de poluentes orgânicos presentes no líquido da casca da castanha de caju (LCC). No tratamento do LCC, o processo eletro-Fenton (EF) alcançou 74% de remoção do carbono orgânico total (COT), valor aproximadamente quatro vezes superior ao obtido pela oxidação anódica convencional, e com menor consumo energético (0,20 kWh g⁻¹ de COT). A análise dos subprodutos identificou ácidos carboxílicos de cadeia curta, principalmente acético, cítrico e fórmico correspondendo a 62% do COT residual. Assim, o processo EF demonstrou ser uma alternativa sustentável, eficiente e economicamente viável para o tratamento de efluentes complexos, com potencial para integração a fontes renováveis e valorização dos subprodutos gerados. *Palavras-chave: Processos oxidativos avançados, Tratamento de efluentes, Degradação eletroquímica.*

ABSTRACT - This study investigated the electrochemical production of hydrogen peroxide (H_2O_2) using a gas diffusion electrode (GDE) as the cathode, achieving concentrations up to 14.9 mmol L^{-1} after 60 minutes of electrolysis. The introduction of Fe^{2+} ions activated the H_2O_2 via homogeneous Fenton reaction, generating hydroxyl radicals (${}^{\bullet}OH$) that promote the degradation and mineralization of organic pollutants present in cashew nutshell liquid (CNSL). In the treatment of CNSL, the electro-Fenton (EF) process achieved 74% removal of total organic carbon (TOC), approximately four times higher than conventional anodic oxidation, with lower energy consumption (0.20 kWh per gram of TOC). Byproduct analysis identified short-chain carboxylic acids, mainly acetic, citric, and formic acids, accounting for 62% of the residual TOC. Thus, the EF process proved to be a sustainable, efficient, and economically viable alternative for treating complex effluents, with potential for integration with renewable energy sources and valorization of the generated byproducts.

Keywords: Advanced oxidative processes, Effluent treatment, Electrochemical degradation.

Introdução

A indústria de beneficiamento da castanha de caju (IBCC) dá grande projeção ao Nordeste brasileiro, gerando empregos e impulsionando atividades econômicas paralelas. O Brasil é um dos maiores produtores do mundo e o Estado do Rio Grande do Norte está em 3º lugar no País (1). Porém, durante o processamento industrial da castanha é produzido o líquido da casca da castanha do caju (LCC), que contém elevadas concentrações de compostos fenólicos, como ácido anacárdico, cardanol, cardol e seus isômeros (2,3), que acabam contaminando os efluentes gerados.

Esses compostos não-isoprenóides não são facilmente biodegradáveis e se os efluentes não forem tratados adequadamente antes do descarte, tornam-se veículos de contaminação para o ambiente (4-6), podendo causar danos à saúde humana (7). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração admissível de

conteúdo fenólico em águas potáveis é de 1,0 μg L⁻¹ (8) e a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina o limite máximo de 0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais em efluentes para descarte (9).

Assim, é importante desenvolver métodos eficientes de tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos em sua composição. Devido às especificidades dos diversos efluentes industriais, não existe uma estratégia universal de tratamento. As tecnologias empregadas apenas transferem os contaminantes de fase sem degradá-los, gerando quantidades consideráveis de lodo residual que também requerem tratamento. Diante disso, são necessárias tecnologias que promovam a degradação de contaminantes, com mínima produção de lodo; e os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) se inserem neste contexto (4-6,10-12) especialmente se combinar

^{*}gabriellemarinho.s22@gmail.com



oxidação anódica (OA) e processos baseados em peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

O H_2O_2 é um oxidante verde com aplicações abrangentes, incluindo síntese química, processos de desinfecção e tratamento de águas e efluentes (13). A produção convencional de H_2O_2 , baseada no processo de antraquinona, é associada à geração significativa de resíduos, alta demanda energética e riscos associados ao transporte e armazenamento do H_2O_2 (14). Nesse contexto, a reação eletrocatalítica de redução de oxigênio via transferência de dois elétrons (2e $^-$ RRO) tem emergido como uma rota promissora e sustentável para a síntese direta de H_2O_2 (Eq. 1: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$).

A produção *in situ* de H_2O_2 possibilita a sua utilização em PEOAs como a oxidação anódica assistida por H_2O_2 (OA- H_2O_2) e o eletro-Fenton (EF), que promovem a geração de radicais livres altamente reativos, especialmente o radical hidroxila ('OH) que é capaz de degradar poluentes orgânicos de maneira não seletiva, resultando em produtos menos tóxicos ou, em casos ideais, na mineralização completa dos poluentes. No processo EF, o H_2O_2 eletrogerado reage com um catalisador (Fe²⁺) adicionado à solução eletrolítica para promover a sua decomposição (Eq. $2: Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^{-}$), sendo o catalisador continuamente regenerado via eletro-redução do Fe^{3+} (Eq. $3: Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$), reiniciando o ciclo (15,16).

No processo EF, a concentração de H_2O_2 na solução eletrolítica depende do material do cátodo e das condições operacionais. Uma alta eficiência pode ser obtida utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDGs) de carbono-politetrafluoroetileno (PTFE) alimentados com O_2 para a produção de H_2O_2 (17).

Neste trabalho foi investigado o desempenho do processo EF usando um EDG de carbono-PTFE e um eletrodo de Ti/TiO $_2$ RuO $_2$ IrO $_2$ (Ânodo Dimensionalmente Estável, ADE) para a eletrossíntese de H_2O_2 e a degradação do LCC, estabelecendo uma alternativa promissora, eficiente e sustentável para aplicação no tratamento de efluentes da IBCC de forma a atender aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) 9 e 12 (18).

Experimental

Reagentes e soluções

O LCC foi fornecido pela Usina Brasileira de Óleos e Castanha (USIBRAS), localizada em Mossoró/RN; os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica e as soluções foram preparadas com água ultrapura ($\rho \ge 18~M\Omega$ cm⁻¹, Milli-Q Advantage, Millipore).

Sistema eletroquímico



Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo 250 mL de LCC 0,01% em solução 0,05 mol L-1 de sulfato de sódio (Na₂SO₄), onde foram inseridos o cátodo e o ânodo. Para o estudo de OA foi utilizado uma placa de titânio (Ti, De Nora do Brasil) como cátodo e para o estudo de EF foi usado um EDG de tecido de carbono-PTFE conectado a um coletor de corrente de Pt. Para ambos os estudos, um ADE de Ti/TiO2RuO2IrO2 (De Nora do Brasil) foi empregado. Todos os eletrodos tinham uma área geométrica de 3 cm², posicionados a uma distância entre si de aproximadamente 1 cm. Durante as eletrólises as soluções foram mantidas sob agitação magnética constante (400 rpm) e aeração com fluxo de ar à uma vazão de 400 mL min-1, garantindo o suprimento adequado de oxigênio para a produção de H₂O₂ (Eq. 1); como catalisador foi adicionado 0,03 g de Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O) e para as eletrólises foi utilizado uma fonte de alimentação MPL-3305 (Minipa).

Procedimento experimental

Todos os experimentos foram conduzidos à corrente constante durante 60-300 minutos, em diferentes densidades de corrente (j). Inicialmente as eletrólises foram feitas em solução contendo somente Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ para avaliar a produção de H₂O₂; as análises de H₂O₂ foram feitas usando a metodologia de complexação com metavanadato de amônio em meio de H₂SO₄ e espectrofotometria de absorção molecular. Posteriormente, os experimentos eletroquímicos (OA e EF) foram feitos em solução eletrolítica contendo 0,01% de LCC no eletrólito suporte; os processos de degradação foram monitorados por meio de análises de espectrofotometria UV-visível (Cary 50, Varian) e carbono orgânico total, COT (TOC-LCSH, Shimadzu) em amostras coletadas em tempos prédeterminados durante as eletrólises. Nas amostras tratadas foram feitas análises de íons orgânicos por cromatografía de ions (850 Professional IC, Metrohm).

Resultados e Discussão

Produção e acumulação de H₂O₂

O primeiro objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade do EDG na eletrossíntese do H₂O₂ sob diferentes densidades de corrente (*j*). Como mostrado na Figura 1a, o aumento de *j* promoveu uma melhoria na produção de H₂O₂. Após 60 minutos de eletrólise, as concentrações máximas de H₂O₂ obtidas foram de 9,6 mmol L⁻¹ e 14,9 mmol L⁻¹ para densidades de corrente de 66,6 mA cm⁻² e 100 mA cm⁻², respectivamente. Este aumento pode ser atribuído à maior disponibilidade de elétrons em densidades de corrente mais elevadas, uma vez que *j* atua como um parâmetro



eletrocinético fundamental, controlando o fluxo de elétrons no sistema, favorecendo a RRO (19).

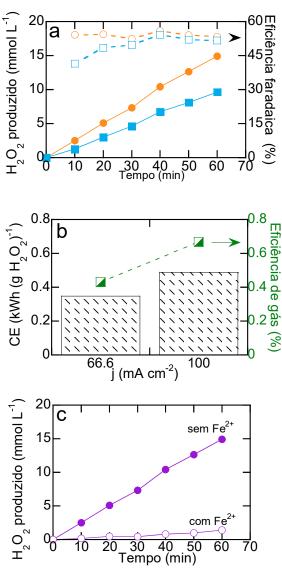


Figura 1. (a) Produção de H₂O₂ e respectiva porcentagem de eficiência faradaica em diferentes densidades de corrente: (,) 66,6 mA cm⁻² e (■, ○) 100 mA cm⁻². (b) Consumo de energia por massa de H₂O₂ em função da eficiência de utilização do gás. (c) Produção de H₂O₂ na ausência e presença de 0.50 mM de catalisador Fe²⁺. Condições experimentais: ADE utilizado como ânodo, EDG como cátodo e 200 mL de Na₂SO₄ 50 mM como eletrólito de suporte, em pH 3,0 e 25 °C.

60

50

A eficiência faradaica, também apresentada na Figura 1a, demonstrou diferenças iniciais entre as correntes aplicadas. Nos primeiros minutos de eletrólise, a eficiência faradaica foi de 41% para 66,6 mA cm⁻² e de 54% para 100 mA cm⁻². No entanto, com o avanço da eletrólise, ambas as condições convergiram para a estabilidade, com uma



eficiência de aproximadamente 52%. Esses resultados indicam que uma fração da corrente aplicada foi consumida em reações distintas da via de 2e- RRO. Especificamente, a reação de quatro elétrons (4e- RRO), que resulta na formação de água (Eq. 3: $O_2 + 4H + 4e^- \rightarrow 2H_2O$), compete com a formação de H₂O₂. Além disso, o H₂O₂ gerado pode sofrer oxidação na superfície do ânodo, reduzindo ainda mais a eficiência faradaica. Portanto, a coexistência dessas vias reacionais e a decomposição anódica do H₂O₂ são fatores determinantes para a eficiência observada

A Figura 1b mostra a análise do consumo energético específico (kWh g⁻¹ de H₂O₂) e da eficiência de utilização do gás. A densidade de corrente de 66,6 mA cm⁻² apresentou um consumo de 0.35 kWh g-1, enquanto a de 100 mA cm⁻² atingiu 0.48 kWh g⁻¹. Este comportamento se deve, em parte, à diferença no potencial aplicado, que foi inferior na condição de menor densidade de corrente. Quanto à eficiência do uso do gás oxigênio, ambas as condições apresentaram valores inferiores a 1% para a formação de H₂O₂, o que corrobora com dados reportados na literatura de sistemas convencionais de cátodos carbonáceos (20). Tal limitação é atribuída, principalmente, à baixa solubilidade do oxigênio na solução. Estudos recentes indicam que o uso de nano bolhas de oxigênio podem aumentar essa eficiência para até 60%, mostrando um caminho promissor para otimizações futuras (21).

Na Figura 1c é apresentada a comparação da produção de H₂O₂ na ausência e presença de íons Fe²⁺. Na ausência de Fe²⁺ observou-se a produção de H₂O₂ conforme discutido anteriormente. Contudo, na presença de Fe²⁺ apenas quantidades residuais de H₂O₂ foram detectadas (máximo de 1 mmol L-1), o que indica a ocorrência da reação de Fenton (Eq. 2). A geração de OH, altamente reativos e não seletivos, é fundamental em tecnologias avançadas de tratamento, pois esses radicais são capazes de oxidar eficientemente uma ampla variedade de poluentes orgânicos.

Uma vez validada a produção de H₂O₂ e confirmada a ativação do processo eletro-Fenton, o próximo passo deste estudo foi a aplicação do sistema na mineralização do líquido da casca da castanha de caju (LCC).

Mineralização do LCC

O segundo objetivo deste estudo foi comparar a mineralização de 0,01% de LCC pelos processos de OA e EF, ambos em pH 3,0 e j de 66,6 mA cm⁻². A Figura 2 evidencia uma diferença entre os dois processos. Após 300 minutos de eletrólise, a OA promoveu uma remoção de 26% do carbono orgânico total (COT), enquanto o EF alcançou 74% de remoção. Ambos os processos seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade de 1.0×10^{-3} min⁻¹ para OA e 3.8×10^{-3} min⁻¹



para EF, indicando que o EF foi aproximadamente quatro vezes mais eficiente em termos de velocidade de mineralização. Essa diferença pode ser atribuída aos mecanismos reacionais distintos de cada processo. Diversos estudos mostram que a reatividade dos radicais *OH está fortemente associada ao tipo de ânodo utilizado, devido à variação no sobrepotencial da reação de evolução de oxigênio entre diferentes materiais (22, 23).

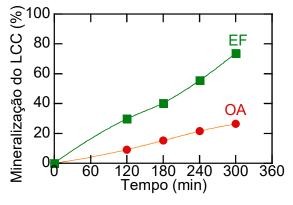


Figura 2. Mineralização de 0,01% de LCC utilizando diferentes tecnologias eletroquímicas de tratamento de água. As condições experimentais foram: 200 mL de solução diluída de LCC (0,01%), pH 3,0, 25 °C e *j* de 66,6 mA cm⁻². Na OA o cátodo utilizado foi de Ti, enquanto EF foi utilizado EDG.

No caso da OA, utilizando eletrodos classificados como ativos, como o empregado neste trabalho, os radicais OH são gerados através da eletrólise da água (Eq. 4: M + $H_2O \rightarrow M(^{\bullet}OH) + H^+ + e^-$). No entanto, eles permanecem quimicamente adsorvidos na superfície do eletrodo e são convertidos em óxidos superiores (Eq. 5: M(OH) → MO+ $H^+ + e^-$). Por atuarem como oxidantes relativamente fracos, esses óxidos tendem a promover apenas oxidação parcial dos compostos orgânicos, o que justifica a baixa mineralização da OA para o LCC. Por outro lado, no processo EF, a adição de uma pequena quantidade de Fe²⁺ permite sua reação com o H₂O₂ gerado eletroquimicamente, formando OH por meio da reação de Fenton homogênea (Eq. 2). A presença abundante dos radicais OH, altamente reativos é o principal fator que justifica o aumento significativo na taxa de mineralização observada no processo EF.

Quanto ao consumo energético, calculado em termos de kWh por grama de COT removido, a OA apresentou um custo de 0,56 kWh (gCOT)⁻¹, enquanto o EF foi consideravelmente mais eficiente, com 0,20 kWh (gCOT)⁻¹ Considerando que um único painel solar é capaz de gerar, em média, 1 kWh por dia, seria possível operar a eletrólise com apenas um painel fotovoltaico, o que demonstra o potencial de aplicação sustentável da tecnologia. Esse aspecto é especialmente promissor para regiões como Mossoró/RN, que apresentam altos índices de



radiação solar durante todo o ano, tornando o processo não apenas eficiente do ponto de vista ambiental, mas também economicamente viável e competitivo frente às tecnologias convencionais disponíveis no mercado.

Mecanismo e Formação de subprodutos

O terceiro e último objetivo deste estudo foi compreender o mecanismo de degradação do LCC e quantificar os subprodutos gerados ao final do tratamento. Considerando que o LCC é um composto majoritariamente por estruturas fenólicas, o processo de EF se inicia com o ataque dos radicais OH homogêneos, que promovem a quebra dessas estruturas e a formação de intermediários aromáticos.

Em seguida, ocorre a abertura dos anéis aromáticos, resultando na formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta. As análises cromatográficas permitiram identificar os ácidos cítrico (tempo de retenção de 9,9 min), succínico (14,2 min), fórmico (15,0 min), acético (16,9 min) e propanoico (20,2 min). Após 300 minutos de tratamento, as concentrações finais foram ácido acético (107,6 mg L⁻¹), cítrico (24,4 mg L⁻¹), fórmico (7,2 mg L⁻¹), propanoico (1,8 mg L-1) e succínico (1,4 mg L-1) como mostrado na Figura 3. O COT associado a esses ácidos corresponde a aproximadamente 55,5 mg L⁻¹. Considerando que o COT residual ao final da eletrólise foi de 88,8 mg L⁻¹, estima-se que cerca de 62% do carbono residual esteja na forma de ácidos carboxílicos. Esses compostos não representam riscos ambientais relevantes, ao contrário, são compostos de valor agregado em diversas aplicações industriais. Dessa forma, os resultados demonstram que a tecnologia EF, além de promover elevada eficiência na mineralização do LCC, apresenta potencial para o reaproveitamento seletivo de subprodutos, tornando-se uma alternativa promissora, eficiente e sustentável para o tratamento de efluentes complexos.

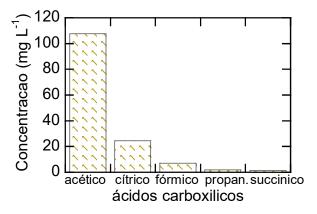


Figura 3. Concentração dos ácidos carboxílicos detectados após 300 min de tratamento do LCC por EF.



Conclusões

Este estudo apresentou uma prova de conceito do potencial das tecnologias eletroquímicas como ferramentas eficazes para a geração de H₂O₂ e o tratamento avançado de efluentes complexos, como o LCC. A produção de H2O2 foi favorecida por maiores densidades de corrente, ainda que limitada por reações paralelas e sua decomposição na superfície do ânodo. A introdução de Fe²⁺ ativou com sucesso o processo EF, promovendo a geração de radicais OH, os quais foram decisivos para a degradação e mineralização dos compostos orgânicos presentes no LCC. Ácidos carboxílicos de cadeia curta foram identificados como subprodutos finais, sendo o ácido acético o predominante. Tanto o ácido acético quanto os demais ácidos identificados apresentam amplas aplicações na indústria. Dessa forma, a tecnologia EF não apenas viabiliza a purificação de efluentes, como também oferece oportunidades de valorização de resíduos, promovendo um modelo de economia circular alinhado aos objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU.

Agradecimentos

Gabrielle M. dos Santos e Georgia J. B. Araújo agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, respectivamente. Agradecimentos também à USIBRAS pelo fornecimento da amostra de LCC.

Referências

- 1. M.S.C.P. Brainer, *Caderno Setorial ETENE*, jun. 2022, 7, 230.
- J. Mgaya; G.B. Shombe; S.C. Masikane; S. Mlowe; E.B. Mubofu; N. Revaprasadu, *Green Chem.* 2019, 21, 1186–1201.
- 3. D.C. Ike; M.U. Ibezim-Ezeani; O. Akaranta, *Green Chemistry Letters and Reviews* **2021**, *14* (4), 620-633.
- 4. E.M.S. Oliveira; F.R. Silva; C.C.O. Morais; T.M.B.F. Oliveira; C.A. Martínez-Huitle; A.J. Motheo; C.C. Albuquerque; S.S.L. Castro, *Chemosphere* **2018**, *201*, 740-748.
- M.C. Medeiros; J.B. de Medeiros; C.A. Martinez-Huitle; T.M.B.F. Oliveira; S.E. Mazzetto; F.F.M. da Silva; S.S.L. Castro, Separation and Purification Technology 2021, 264, 118425.
- I.L. Oliveira; A.L.O. Silva; M.C. Medeiros; K.F. Magalhães; C.C.O. Morais; C.A. Martínez-Huitle; S.S.L. Castro, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2022, 911, 116224.
- 7. E.M.F. Brandt; F.B. De Queiroz; R.J.C.F. Afonso; S.F. Aquino; C.A.L. Chernicharo, *Journal of Environmental Management* **2013**, *128*, 718-726.



- 8. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Geneva: WHO, 2011.
- 9. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. *Diário Oficial da União: seção 1*, Brasília, DF, n. 92, p. 89–96, 16 maio 2011.
- M.J.R. Santos; M.C. Medeiros; T.M.B.F. Oliveira;
 C.C.O. Morais; S.E. Mazzetto; C.A. Martínez-Huitle;
 S.S.L. Castro, *Electrochimica Acta* 2016, 212, 95-101.
- 11. P.R.F. da Costa; E.C.T. de A. Costa; S.S.L. Castro; C.A. Martínez-Huitle; A.S. Fajardo, *Journal of The Electrochemical Society*, **2018**, *165* (13), E659-E664.
- 12. P.R.F. da Costa; E.C.T. de A. Costa; S.S.L. Castro; A.S. Fajardo; C.A. Martínez-Huitle, *J. of Electroanal. Chem.*, **2019**, *834*, 79–85.
- C. Zhang, P. Shan, Y. Zou, T. Bao, X. Zhang, Z. Li, Y. Wang, G. Wei, C. Liu, C. Yu. *Nat Sustain*. 2025 Apr; 8:367–75.
- 14. G.V. Fortunato, L.S. Bezerra, E.S.F. Cardoso, M.S. Kronka, A.J. Santos, A.S. Greco, J.L.R. Júnior, M.R.V. Lanza, G. Maia. ACS Appl Mater Interfaces. 2022 Jan 26;14 (5), 6777–6793.
- E. Brillas; I. Sires; M.A. Oturan, Chem. Rev. 2009, 109, 6570-6631.
- 16. S.O. Ganiyu; M. Zhou; C.A. Martínez-Huitle, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *235*, 103–129.
- 17. E. Brillas, Chemosphere **2020**, 250, 126198.
- AGENDA 2030. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. P. 49, 2023.
- 19. H.L. Barazorda-Ccahuana, A.S. Fajardo, A.J. dos Santos, M.R.V. Lanza. *Chemosphere*. **2023** Nov; *342*, 140079.
- 20. D. Li, Y. Zhou, Z. Liu, J. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Liu, Y. Zhang. J Hazard Mater. **2020** Sep; *396*, 122591.
- 21. A.L. Magdaleno, G.A. Cerrón-Calle, A.J. dos Santos, M.R.V. Lanza, O.G. Apul, S. Garcia-Segura. *Small*. **2024** Jan *18*; *20*(*3*), 2304547.
- 22. F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar. *Appl Catal B Environ*. **2017** Mar; *202*:217–261.
- 23. S. Garcia-Segura, J.D. Ocon, M.N. Chong. *Process Saf Environ Prot.* **2018** Jan; *113*, 48–67.