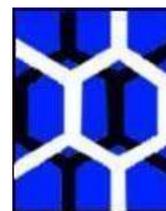




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



IQB

Alice de Barros Ferro

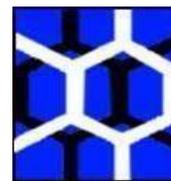
**Tratamento do efluente contendo hexametilfosforamida oriundo do
processo de produção de feromônios.**

Maceió – AL
2022



UFAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



IQB

Alice de Barros Ferro

Tratamento do efluente contendo hexametilfosforamida oriundo do processo de produção de feromônios.

Defesa da dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química e Biotecnologia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem L. P.S. Zanta

Co-orientador: Prof.^a Dr. José Leandro S. Duarte

Maceió – AL
2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

F395t Ferro, Alice de Barros.
Tratamento do efluente contendo hexametilfosforamida oriundo do processo de produção de feromônios / Alice de Barros Ferro. – 2022.
57 f. : il color.

Orientadora: Carmen L. P. S. Zanta.

Co-orientador: José Leandro S. Duarte.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 53-57.

1. Feromônios. 2. Eletroquímica. 3. Águas residuais - Purificação. 4. Poluentes - Persistência. 5. Agricultura sustentável. 6. Métodos de degradação. I. Título.

CDU: 628.349.087

Aos meus pais, Diva Moreira de Barros e Carlos Antonio de Oliveira, pela dedicação, incentivo e zelo. A vocês o meu eterno agradecimento e a quem dedico essa conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e discernimento dado, para a tomada de decisões corretas ao longo dela.

Aos meus pais, Diva Moreira de Barros e Carlos Antônio de Oliveira, por todo o apoio e dedicação ao longo da minha vida.

A minha irmã Amanda Ferro, pelas palavras de incentivo.

A minha orientadora e amiga Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pela oportunidade, pelos ensinamentos e carinho.

Ao meu co-orientador e grande amigo José Leandro da Silva, por tudo.

Aos professores, Dr. Vanderson Bernardo e Dr. Leonardo Magalhães pela troca de conhecimento e apoio.

A minha amiga Kaline Vasconcelos, por todo apoio ao longo da pesquisa.

Ao professor Nivaldo Soares (em memória) por todo conhecimento passado e amizade.

O meu sincero agradecimento.

RESUMO

Com o aumento populacional, cresceu a necessidade da produção de alimentos de forma mais eficiente por hectare plantado. Para tal, houve o desenvolvimento de diversos defensivos agrícolas, com o intuito de prevenir e combater pragas que prejudicam a produção dos cultivos. Mas o uso destes produtos de forma indiscriminada ocasionou danos ao meio ambiente, seja por contaminação do solo e lençóis freáticos, como danos à saúde do homem, tanto o trabalhador agrícola, quanto o que consome o alimento contaminado. Na intenção de obter uma produção agrícola sustentável, surgiram várias pesquisas objetivando a redução da aplicação de agrotóxicos. Uma dessas linhas de pesquisa foi a identificação, isolamento e utilização dos feromônios das pragas, visando seu controle e reduzir a aplicação de substâncias tóxicas nas plantações. Após identificação destes feromônios, é necessário desenvolver um método de síntese para a produção em larga escala. Infelizmente, muitos destes processos utilizam como matérias primas, substâncias altamente tóxicas, como por exemplo o hexametilfosforamida (HMPA), que são persistentes e são encontrados no efluente final do processo de produção. Dentro deste contexto, este trabalho visou avaliar a eficiência dos tratamentos: químico com hipoclorito de sódio e eletroquímico empregando Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), tanto na degradação de um efluente sintético quanto de um efluente real contendo HMPA. O processo químico mostrou ser pouco eficiente no tratamento do efluente, tendo sido observada grande quantidade do poluente (HMPA) no final do tratamento, e a formação de alguns produtos da degradação HMPA mesmo após 96 horas de reação com o hipoclorito concentrado. Já no processo eletroquímico do efluente sintético de HMPA utilizando NaCl como eletrólito, obteve-se a degradação total do poluente e a formação de alguns produtos, após apenas 2h de reação. Para o efluente real, após 2 horas de reação eletroquímica ainda se observou a presença do poluente inicial, já após 6 horas de reação obteve-se a redução de aproximadamente 90% do poluente. Os resultados indicam que o processo eletroquímico é uma tecnologia promissora para a degradação do

contaminante, oriundo do processo de síntese de feromônios contendo HPMA, necessitando apenas otimizar as condições experimentais, como tempo de reação, para atingir a degradação total do poluente e dos subprodutos formados.

Palavras-chaves: Síntese de feromônio; Eletroquímica; Tratamento de efluentes; Poluentes persistentes; Agricultura sustentável; Métodos de degradação.

Abstract

With the population increase, the need to produce food more efficiently per hectare planted grew. To this end, several agricultural pesticides were developed, with the aim of preventing and combating pests that harm crop production. But the indiscriminate use of these products has caused damage to the environment, either by contaminating the soil and groundwater, or by damaging human health, both the agricultural worker and the person who consumes the contaminated food. With the intention of obtaining a sustainable agricultural production, several researches appeared aiming at the reduction of the application of pesticides. One of these lines of research was the identification, isolation and use of pest pheromones, aiming at their control and reducing the application of toxic substances in plantations. After identifying these pheromones, it is necessary to develop a synthesis method for large-scale production. Unfortunately, many of these processes use highly toxic substances as raw materials, such as hexamethylphosphoramide (HMPA), which are persistent and are found in the final effluent of the production process. Within this context, this work aimed to evaluate the efficiency of treatments: chemical with sodium hypochlorite and electrochemical using Dimensionally Stable Anodes (ADE), both in the degradation of a synthetic effluent and a real effluent containing HMPA. The chemical process proved to be inefficient in treating the effluent, with a large amount of the pollutant (HMPA) being observed at the end of the treatment, and the formation of some HMPA degradation products even after 96 hours of reaction with concentrated hypochlorite. In the electrochemical process of the synthetic HMPA effluent using NaCl as electrolyte, the total degradation of the pollutant and the formation of some products was obtained after only 2 hours of reaction. For the real effluent, after 2 hours of electrochemical reaction, the presence of the initial pollutant was still observed, and after 6 hours of reaction, a reduction of approximately 90% of the pollutant was obtained. The results indicate that the electrochemical process is a promising technology for the degradation of the contaminant, originating from the synthesis process of pheromones containing HPMA, only needing to

optimize the experimental conditions, such as reaction time, to reach the total degradation of the pollutant and the formed by-products.

Keywords: Pheromone synthesis; Electrochemistry; Wastewater treatment; Persistent pollutants; Sustainable Agriculture; Degradation methods.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Classificação dos semioquímicos	14
Figura 2: Armadilha comercial com piso adesivo iscada com feromônio sexual sintético, formulado em septo de borracha.	15
Figura 3: Hexametilfosforamida (HMPA)	16
Figura 4: Métodos de tratamentos de efluente.	18
Figura 5: Cromatograma do extrato do experimento controle (HMPA diluído em água).	27
Figura 6: Cromatograma do extrato do HMPA com AS diluída após 2h de reação.	27
Figura 7: Cromatograma do extrato do HMPA com AS diluída após 24h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min	28
Figura 8: Cromatograma do extrato do HMPA com AS concentrada após 2h de reação.	28
Figura 9: Cromatograma do extrato do HMPA com AS concentrada após 24h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min	29
Figura 10: Cromatograma do extrato do HMPA com AS diluída após 96h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min	30
Figura 11: Cromatograma do extrato da reação de eletrodegradação do HMPA com NaCl como eletrólito, após 2h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min	31
Figura 12: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica 32 do HMPA com Na ₂ SO ₄ como eletrólito, (A) Cromatograma total; (B) cromatograma expandido na região de 13-17 min	32
Figura 13: Processo eletroquímico do efluente real.	33
Figura 14: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica 34 do efluente real contendo HMPA, (A) Cromatograma completo; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.	34
Figura 15: Comparativo dos cromatogramas entre tratamento eletroquímico	35

dos efluentes simulados e real (Verde - NaCl, azul - Na₂SO₄, rosa - real, preto - HMPA sem tratamento).

Figura 16: Comparativo dos cromatogramas entre tratamento eletroquímico dos efluentes simulados com variação de tempo, corrente e concentração de eletrólito (preto – 2h - 2A – 2 mol/L de NaCl, rosa - 6h – 0,5A – 1 mol/L de NaCl, azul - 6h – 0,5A – 2 mol/L de NaCl, vermelho- 6h – 2A – 2 mol/L de NaCl, Verde - 6h – 2A – 2 mol/L de NaCl,).

Figura 17: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente sintético contendo HMPA, (A) Cromatograma reação em batelada; (B) Cromatograma reação em fluxo.

Figura 18: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, (A) Cromatograma reação em fluxo de 1h; (B) Cromatograma reação em fluxo de 2h.

Figura 19: Cromatograma do extrato da flotação decorrente da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados	28
Tabela 2: Variação de concentração do eletrólito, corrente e tempo de reação	30
Tabela 3: Avaliação do tratamento químico do HMPA	33
Tabela 4: Consumo energético em kWh/L do processo eletrolítico	46

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
2	Objetivos.....	14
2.2	Objetivo geral	14
2.3	Objetivo específico	14
3	Fundamentos teóricos.....	15
3.1	Feromônios.....	15
3.2	Síntese de Feromônios.....	17
3.3	Hexametilfosforamida (HMPA).....	17
3.4	Processos Oxidativos (POAs).....	18
3.5	Processos Eletrolíticos.....	21
3.6	Processos Eletroflotação.....	23
4	Materiais e métodos	24
4.1	Materiais.....	24
4.2	Instrumentação.....	25
4.3	Métodos.....	25
4.3.1	Teste de degradação do HMPA com NaClO comercial.....	25
4.3.2	Processos Eletrolíticos.....	25
4.3.3	Análise cromatográficas.....	27
4.3.4	Cálculo de Consumo Energético.....	27
5	Resultados.....	28
5.1	Teste do tratamento com hipoclorito de sódio comercial	28
5.2	Processo eletrolítico.....	32
6	onclusão.....	42
7	Perspectiva.....	43
	Referências.....	44

1 Introdução

Com o aumento populacional, cresceu a necessidade da produção de alimentos de forma mais eficiente, visando uma maior produtividade por hectare plantado, a fim de atender a demanda mundial por alimentos. Para tal, houve o desenvolvimento de diversos defensivos agrícolas, com o intuito de prevenir e combater pragas, que prejudicam a produção dos cultivos. O primeiro a ser usado em grande escala foi o diclorodifeniltricloroetano (DDT), criado em 1942 na 2ª guerra mundial, para proteger os soldados contra doenças transmitidas por insetos transmissores da febre amarela e malária. Terminada a guerra, a indústria procurou novas utilizações para o DDT e, assim, ele foi empregado na proteção das plantações contra insetos e para exterminar a malária. Entretanto, seu uso desenfreado acarretaria em efeito contrário, pois o mosquito transmissor da doença teria ficado resistente ao inseticida, assim como muitas outras espécies adquiriram resistência a este pesticida (EPA, 2022). A resistência é um dos fatores que gerou a necessidade de desenvolver novos pesticidas mais eficientes.

O uso destes produtos de forma indiscriminada acabou causando danos ao meio ambiente, seja por contaminação do solo e lençóis freáticos, e também para a população de forma direta, como no caso das pessoas que trabalham no campo e que aplicam o produto de forma inadequada, seja pelo não uso de equipamentos de proteção e/ou aplicação em altas concentrações pela falta de conhecimento, ou indiretamente através do consumo de alimento contaminados.

Frente a essa realidade, novas tecnologias foram desenvolvidas buscando um tipo de manejo com menor impacto ambiental possível, o chamado Manejo Integrado de Pragas (MIP). O MIP visa, também, o controle biológico, mantendo as pragas abaixo do nível de prejuízo econômico, preservando a harmonia entre meio ambiente e homem (Thomazini, 2009).

No MIP destaca-se a tática de controle, baseado no comportamento das pragas, principalmente nos aspectos de comunicação entre insetos e/ou

insetoplanta, que pode ocorrer de diferentes meios, entre eles visuais e químicos.

Os odores são sinais químicos muito importantes na localização, defesa, acasalamento e diversos tipos de comportamento. Logo, cada espécie tem seus odores específicos, facilitando a comunicação a longa e curta distância. Quando a substância se comunica entre organismos da mesma espécie, são denominadas feromônios (sexual, trilha e agregação). Se o funcionamento da substância é entre organismos de espécies diferentes, são denominadas aleloquímicos (defesa, agressividade e seleção de plantas) (Thomazini, 2009). Conhecendo a composição e as características dessas substâncias, desenvolveu-se técnicas de isolamento e síntese desses produtos para aplicação em larga escala.

Como em muitos casos de produção e síntese de produtos químicos, têm-se a geração de resíduos líquidos que precisam ser adequadamente tratados antes do seu descarte. No caso da produção de feromônios utilizados no controle de pragas, um produto frequentemente utilizado na síntese e que é comumente encontrado no efluente gerado é o hexametilfosforamida (HMPA). O HMPA é uma substância altamente tóxica (FU & Bergbreiter, 2020) sendo responsável por casos de câncer nasal em ratos após exposição constante (Zapp, 1975), e seus produtos de oxidação também são mutagênicos (Blotevogel & Borch, 2011).

Usualmente o método de tratamento utilizado para a degradação do HMPA que permanecesse no efluente após síntese nas indústrias, é um tratamento químico a base de hipoclorito de sódio. No entanto, não há comprovação na literatura vigente que este processo seja eficaz na degradação do poluente, o que torna necessária a sua comprovação e posterior desenvolvimento de alternativas eficientes para tratamento desse efluente para o adequado descarte.

Uma alternativa que tem se mostrado eficiente em tratamento de efluentes e resíduos contendo poluentes persistentes e emergentes, como os desreguladores endócrinos, corantes sintéticos e outros componentes de difícil

degradação, são as reações eletroquímicas (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Ganiyu et al. 2020 e 2021).

Os processos eletroquímicos, além de eficientes, são considerados adequados ambientalmente, podem ser utilizados no tratamento em pequena e larga escala, e o sistema pode ser associado a outros processos aumentando a eficiência do tratamento (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Diante do exposto, decidiu-se avaliar a eficiência do processo eletroquímico no tratamento do efluente gerado na produção de um hormônio utilizado no controle de pragas local, e desenvolver um sistema de tratamento eficiente e economicamente viável para a produção em baixa escala, que visa atender empresas de pequeno e médio porte.

OBJETIVOS:

2.1 Objetivo geral:

Desenvolver um tratamento eficiente na degradação total da hexametilfosforamida (HMPA) contida em efluentes oriundos do processo de síntese de feromônios.

2.2 Objetivos específicos:

- Verificar a eficiência do tratamento químico com hipoclorito de um efluente contendo HMPA;
- Avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico de um efluente contendo HMPA;
- Examinar a influência das condições experimentais como eletrólito de suporte e tempo de reação, na eficiência do processo de degradação do HMPA;
- Testar a eficiência do processo eletroquímico no tratamento de um efluente real oriundo do processo de síntese de feromônio.

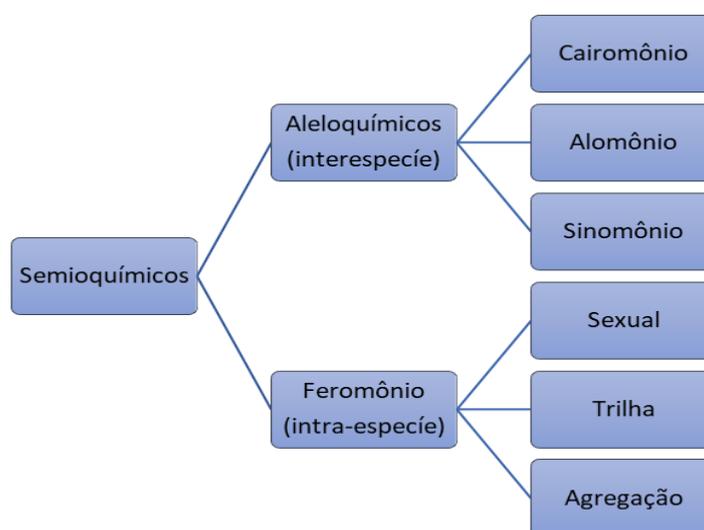
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Feromônios

Como relatado em diversos registros do homem ao longo da história, inclusive na bíblia, agricultura sofre desde seus primórdios com o ataque de pragas, danificando e até destruindo plantações inteiras. Com o passar do tempo e o desenvolvimento tecnológico, diversos produtos foram desenvolvidos para o combate às pragas de forma eficiente e economicamente viável, como o diclorodifeniltricloroetano (DDT) o primeiro defensivo agrícola organossintético (Waquil, 2002). Mas o uso indiscriminado dessas substâncias acarretou na contaminação do solo, plantas e frutos, além dos corpos d'água, e assim, houve a necessidade do desenvolvimento de mecanismos de controle de pragas eficazes, economicamente e ambientalmente viáveis.

Observando e estudando a fisiologia dos insetos, constatou-se que cada espécie utilizava diferentes compostos químicos para a comunicação comportamental específica, sexual, trilha e agregação, por exemplos. Denominadas de semioquímicos essas substâncias agem como sinal químico. Quando o semioquímico age intra-espécie é chamado de feromônio, já quando a ação é interespecie denomina-se aleloquímico (Figura 1), (Zarbin et al., 2009).

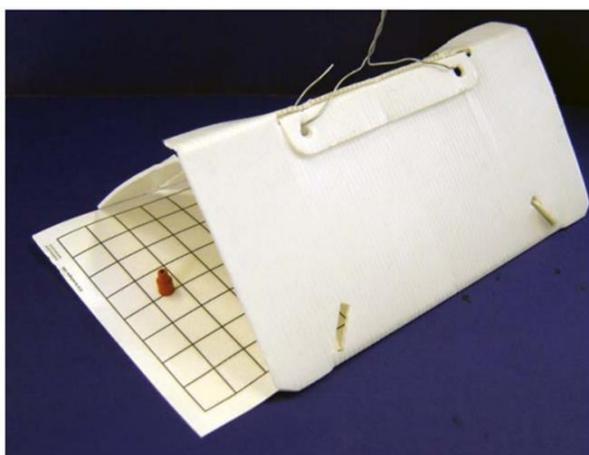
Figura 1: Classificação dos semioquímicos.



Fonte: adaptado de Zarbin et al., 2009.

Logo, observou-se que o efeito atrativo, seja de agregação ou sexual dos feromônios poderia ser utilizado como uma forma eficiente do controle das espécies. Para isso foram criadas técnicas de monitoramento da quantidade ou de controle de insetos na plantação, realizada com a implantação de armadilhas com feromônios para atraí-los. Essa técnica pode ser associada com o uso de pesticidas na armadilha ou piso adesivo (Figura 2), evitando o uso direto do defensivo nas plantas, lavouras e conseqüentemente do meio ambiente (Bernardo, 2017). Nas armadilhas os feromônios são dispostos em recipientes, que podem ser de materiais como borracha e plástico (Arioli et al., 2013), o que acaba gerando lixo não reciclável. Com isso muitas pesquisas com diferentes tipos de matérias adsorventes vêm sendo desenvolvidas para agirem como suporte, como por exemplo carvão e sílica (Zanoni et al., 2019; de Meneses et al., 2021), e camadas de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), ou como hospedeiro de diversas substâncias utilizadas no manejo agrícola, como feromônios e pesticidas (Zobir et al., 2021).

Figura 2: Armadilha comercial com piso adesivo iscada com feromônio sexual sintético, formulado em septo de borracha.



Fonte: (Arioli et al., 2013)

Mas para implementação dessa técnica em grandes áreas de cultivos precisa-se de uma grande quantidade de produto, e para isso, primeiro houve

a necessidade da identificação do feromônio de dada praga, e em seguida desenvolver a metodologia para sintetizar em larga escala (Bernardo, 2017).

3.2 Síntese de Feromônios

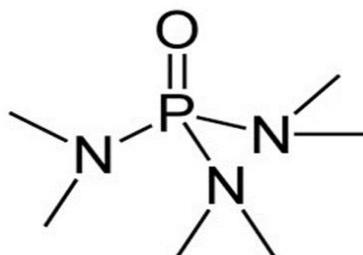
A primeira identificação e isolamento de um feromônio sexual (bombykol) precisou de mais de quinhentos mil insetos *Bombyx Mori* (bicho da seda) (Quilici, 1997), mas esse processo rendeu, apenas, pequenas quantidades de feromônios, tornando-o inviável para utilização em larga escala, assim houve a necessidade de desenvolver técnicas de sintetise.

A síntese depende da estrutura molecular do feromônio, a reação de HornerWittig, por exemplo, leva a alquenos E, com uso ildeos estáveis provenientes de ésteres fosforatos (da Silva, 2006). Porém existem diversos métodos para obtenção dos feromônios, alguns com o uso de metais alcalinos (Na e Li) em soluções de tolueno ou amônia, como também a utilização de catalisadores, tais como, Lindlar(Pd/BaCO_3) para redução de ligações triplas, ou THF (Tetrahidrofurano) (da Silva, 2006) e o HMPA (hexametilfosforamida) como co-solvente, este é utilizado nas reações de alquilação, por sua alta eficiência, pois como nestas reações utiliza-se como base hidróxido de lítio e como eletrófilos haletos de alquila, o oxigênio do HMPA tem forte complexação como o íon Li^+ , facilitando a substituição de segunda ordem, proporcionando alto rendimento dos produtos da síntese (Bernardo, 2017).

3.3 Hexametilfosforamida (HMPA)

A hexametilfosforamida (Figura 3) é um organocatalisador e um solvente aprótico polar, aplicado em reações como alilações, adições de aldol, reduções, reações aldol redutivas, alquilação redutiva, adição de alcinos, reações de abertura de anel e radicais de polimerização (Fu & Bergbreiter, 2020), bem como solvente para gases (Blotevogel & Borch, 2011).

Figura 3: Hexametilfosforamida (HMPA).



Fonte: autora, 2022

O HMPA é utilizado em larga escala desde a década de 1970 pela sua excepcional eficiência, sua toxicidade é de baixa a moderada por ingestão, inalação e absorção pela pele a partir de experiências em animais. Para maior detalhamento da toxicidade do HMPA, foi realizado experimento com longa exposição de ratos ao catalisador, onde notou-se que além de causar pneumonia, causa câncer nas cavidades nasais e cérebro dependendo na concentração do HMPA no meio (Zapp, 1975).

O seu uso, atualmente, seja como catalisador ou como solvente, tem sido limitado devido à sua toxicidade e dos seus produtos de oxidação. Sua alta solubilidade dificulta de separá-lo dos produtos finais, muitas pesquisas visam substituí-lo, como por exemplo o uso do 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) (Lo and Chao, 1990), mas sua alta eficiência, comparado a outros catalisadores e solventes, faz com que o HMPA continue sendo utilizado.

A toxicidade carcinogênica e mutagênica do HMPA é de especial preocupação, pois, separá-lo da fase orgânica, de um produto ou de uma fase residual aquosa após uma reação é problemático, pois tem um alto ponto de ebulição e é miscível tanto em muitos solventes orgânicos quanto em água, dificultando a separação após uma reação (FU & Bergbreiter, 2020). Com isso o HMPA está sempre presente no efluente gerado no processo de produção de feromônios, por exemplo, sendo esse efluente de difícil tratamento.

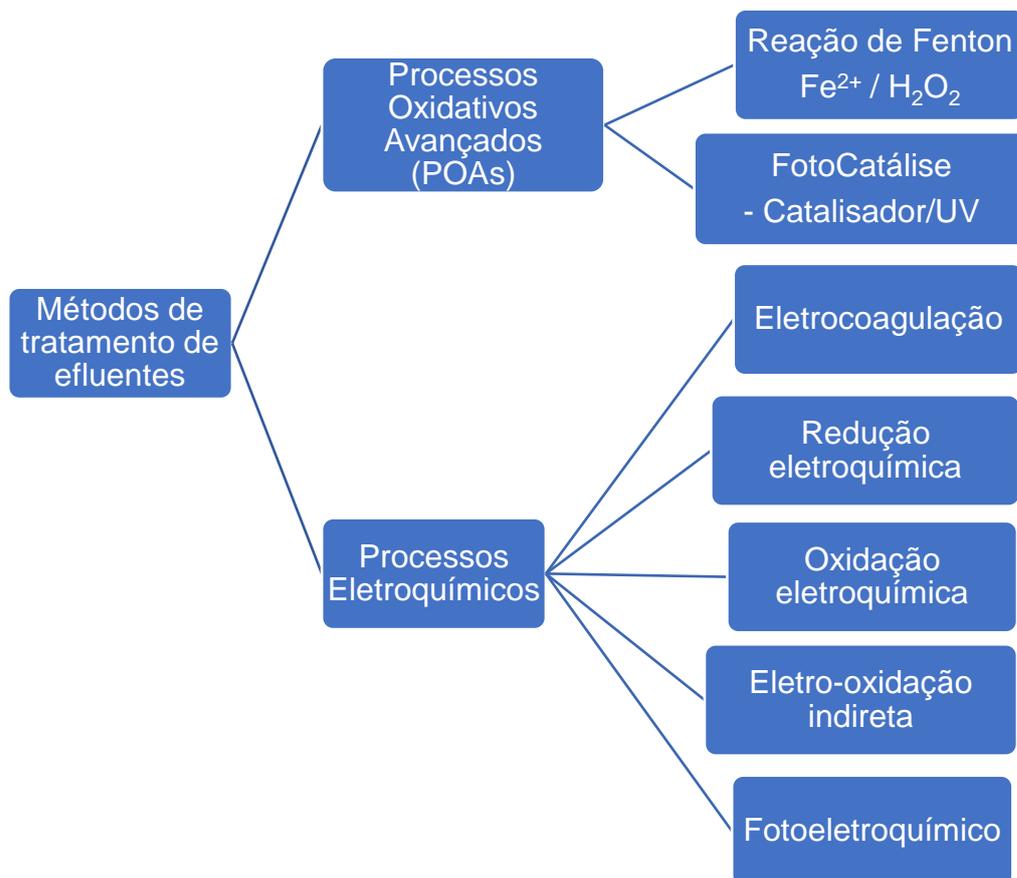
Usualmente, em laboratórios de síntese orgânica, que fazem a utilização de HMPA como catalisador, o efluente é tratado com hipoclorito de sódio comercial, no entanto, esse método não tem comprovação eficácia na

degradação do HMPA descrita na literatura atual, necessitando da busca de um método que possa ser eficiente.

3.4 Processos Oxidativos (POAs)

As tecnologias convencionais de tratamento de efluentes vêm se mostrando ineficazes na degradação de poluentes persistentes, que causam sérios problemas ambientais, além de danos à saúde do homem, como desequilíbrio endócrino e câncer. Tendo em vista essa problemática, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, buscando tratamentos eficientes e adequados para efluentes oriundos de processos industriais e domésticos. Dentro das novas tecnologias destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), estes estão demonstrados na Figura 4.

Figura 4: Métodos de tratamentos de efluente.



Fonte: Adaptado de Brillas & Martínez-Huitle, 2015.

Os POAs são definidos como processos que geram espécies que têm elevado poder oxidante, como por exemplo os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que degradam de forma não seletiva poluentes orgânicos, tendo como produtos desta reação sais inorgânicos, CO_2 e água, como demonstrado na equação 1. (Guelfi, 2019).



As reações de oxidação dos contaminantes orgânicos envolvendo radicais hidroxilas dependem da estrutura do composto, e podem ocorrer através da abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radicalares (Nogueira et al., 2007).

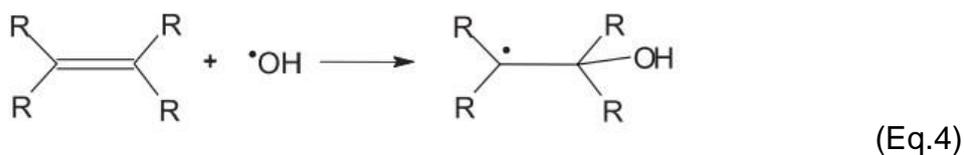
Abstração de átomo de hidrogênio

A oxidação dos compostos orgânicos é realizada por abstração de hidrogênio através dos radicais de hidroxila (Eq. 2). Em seguida ocorre a adição de oxigênio formando radicais peróxido (Eq. 3) intermediários que iniciam as reações em cadeia levando à degradação (Nogueira et al., 2007).



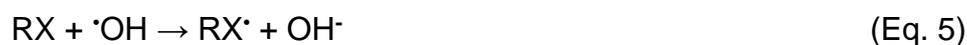
Adição eletrofílica

Hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, em geral, sofrem adição eletrofílica de radical hidroxila na sua ligação π , formando radicais orgânicos, como mostrado na equação (Eq. 4) (Nogueira et al., 2007).



Transferência eletrônica

Transferência eletrônica, um tipo de reação que ocorre quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Eq. 5) (Nogueira et al., 2007).



Reações radical-radical

No ponto de vista de oxidação orgânica, outras reações radicalares também podem ocorrer, mas são indesejáveis (Eqs. 6 e 7), pois consome os radicais $\text{OH}\cdot$ findando a cadeia reacional desses radicais, prejudicando a eficiência do processo de degradação (Nogueira et al., 2007).



3.5. Processos Eletrolíticos

Dentre os POAS, as tecnologias eletroquímicas são utilizadas como tecnologias de tratamento para a eliminação de uma ampla gama de contaminantes orgânicos da água (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Os tratamentos eletroquímicos são considerados promissores para degradação de poluentes persistentes, pois o elétron (principal reagente) é um

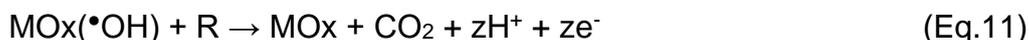
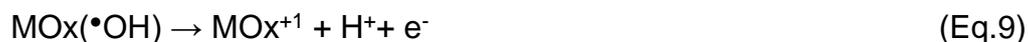
reagente limpo, tem alta eficiência energética, facilidade de automação, simples manuseio devido os equipamentos utilizados, seguro por operar em temperatura e pressão ambiente, além da sua versatilidade podendo ser utilizado em processos de pequena e larga escala (Brillas, 2021).

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) têm recebido grande atenção por promover remoção e/ou destruição de poluentes de forma direta ou indireta, através de oxidação ou redução, sem adição de grandes quantidades de reagentes, evitando o aumento do volume do efluente e de possíveis organometálicos (Rezende et al., 2010) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Inicialmente, os processos eletroquímicos eram limitados devido ao custo elevado dos materiais eletródicos (ex. eletrodos de ouro ou platina) ou instabilidade (ex. grafite). No entanto, a aplicação da eletroquímica no tratamento de efluentes aumentou com o desenvolvimento dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) e posteriormente os eletrodos de diamante dopados com Boro (DDB).

Os ADEs são compostos de uma mistura de óxidos depositados sobre uma base de titânio. A alta eficiência dos ADEs está associada às propriedades catalíticas (RuO_2 ou IrO_2) e estabilizantes (TiO_2) dos seus óxidos e são eficazes na degradação de diversos compostos orgânicos como pesticidas e corantes. (Costa et al., 2008).

A oxidação/degradação dos poluentes através dos ADEs ocorre devido a uma série de reações. Inicialmente nos ADEs formam-se radicais hidroxila adsorvidos sob a superfície dos eletrodos (eq. 8), em seguida dependendo da composição e das condições experimentais, tem-se a formação de óxidos com estado de oxidação superior (eq. 9). Ambas as espécies ($\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ e MO_x^{+1}) participam da oxidação do poluente. A espécie MO_{x+1} promove a oxidação seletiva do poluente (eq. 10). Já o radical hidroxila quimicamente adsorvido ($\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$) atua como mediador da oxidação não seletiva em ânodos ativos (eq. 11) (de Souza, 2013).



Adicionalmente, a oxidação do poluente pode ocorrer de forma indireta, onde são gerados oxidantes fortes durante a eletrólise que reagem com poluentes orgânicos, resultando na degradação parcial ou total do poluente tratado. Em meio contendo cloreto, tem-se a geração do cloro livre gasoso e de espécies cloradas como íons hipoclorito (ClO^-) (Eq. 13) e o ácido hipocloroso (HClO) (Eq. 14), que dependendo do pH, podem promover a degradação parcial ou total do poluente (Eq. 15) (Sala & Gutiérrez-Bouzán, 2012).



3.6. Processos Eletroflotação

Geralmente o processo de oxidação do poluente ocorre em potenciais onde tem-se a geração do oxigênio, de forma a evitar o envenenamento da superfície devido à adsorção. Em função disso gases são gerados simultaneamente ao processo de oxidação promovendo a eletroflotação. A eletroflotação é produzida pela eletrólise da solução aquosa, por meio das microbolhas gerada, na fase gasosa de H_2 e O_2 (Eq. 16 e 17), que agem como coagulantes. As bolhas removem eficientemente óleos e partículas em

suspensão da solução. As partículas coaguladas vão para a superfície da solução, facilitando a remoção do poluente. Essa técnica apresenta custo menor que a forma tradicional (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Ânodo (+)



Cátodo (-)



As moléculas orgânicas resistentes, são quebradas pelo oxigênio gerado, pois, este é altamente reativo, enquanto o hidrogênio funciona com redutos destas moléculas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes.

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes analíticos PA, sem qualquer purificação. Os reagentes utilizados nestes estudos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Teor	Massa Molar (g/mol)
Cloreto de sódio	NaCl	Synth	99%	58,44
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	Vetec	99%	142,04
Acetato de etila	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	Synth	99,5%	88,11
Hexametilfosforamida (HMPA)	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	Sigma	98%	179,20
Hipoclorito de sódio	NaClO	Comercial	2,5%	74,44

Fonte: a autora, 2022

O poluente usado foi o HMPA, cedido pelo Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais (LPqRN) da UFAL, tanto o reagente para testes com concentração conhecida, como também o efluente real proveniente de sínteses de feromônios.

4.2 Instrumentação

Para este estudo foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Fonte de corrente contínua da Instrutherm DC Power Supply FA-3005.
- Agitador magnético da SP Labor
- Rotaevaporador FISATON

- Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas (CGEM) Shimadzu QP-2010 Ultra.

4.3 Métodos

4.3.1 Teste de degradação química do HMPA com NaClO comercial

Inicialmente pesou-se 300 mg de HMPA em seis Erlenmeyer, em um deles foi adicionado 30 mL de água, este usado como controle, em dois outros adicionou-se 30 mL de uma solução de hipoclorito de sódio comercial (HC) e água na proporção de 1:10, em outros três foram adicionados 30 mL de HC concentrada (2,5% de hipoclorito de sódio v/v). As soluções foram deixadas em repouso por 2 e 24h. Para a solução com HC concentrada também foi mantida até 96 horas.

Após repouso, a solução foi transferida para um funil de separação e realizou-se a extração do HMPA com acetato de etila (ActOEt) por três vezes com o volume igual da solução. Em seguida, a solução foi concentrada no rotaevaporador, e o resíduo recuperado foi enviado para análise no CG/MS.

4.3.2 Processos Eletrolíticos

Avaliação da influência do eletrólito

As primeiras reações eletroquímicas foram realizadas utilizando eletrodos de ADE[®] comercial com composição $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$ e com área de 16 cm^2 , aplicando-se a corrente 1 A cm^{-2} . No processo eletrolítico utilizou-se 200 mL de efluente simulado contendo 0,01% de HMPA diluído em água destilada, como eletrólito de suporte foi utilizado NaCl e Na_2SO_4 na concentração de $0,50\text{ mol L}^{-1}$. A adição do NaCl como eletrólito ocorreu visando aproximar a composição do efluente simulado ao efluente real.

O tratamento eletroquímico também foi aplicado para um efluente real que foi obtido no Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais (LPqRN), em

que não foi adicionado nenhum tipo de eletrólito, tendo em vista que o efluente já contém grande quantidade de NaCl que é utilizado no processo de extração. A corrente aplicada foi a mesma que no efluente simulado.

Variação das condições experimentais

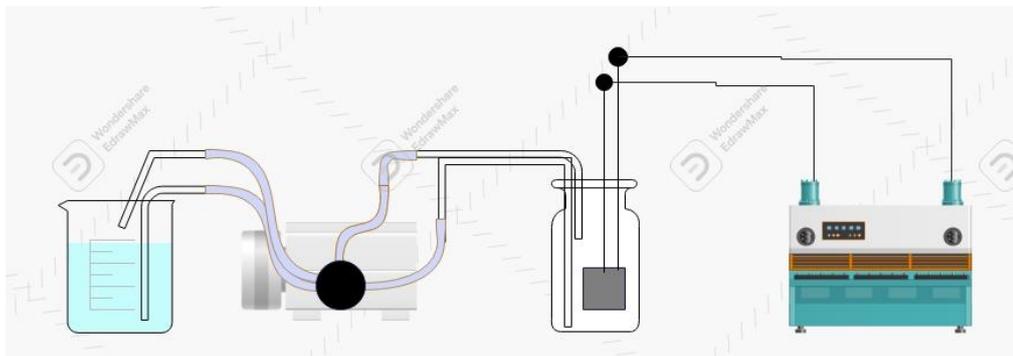
Em uma segunda bateria de testes, variou-se o tempo da reação, a concentração do eletrólito e a corrente aplicada, conforme tabela 2. A concentração do poluente, foi mantida em 0,01% vv.

Tabela 2: Variação de concentração do eletrólito, corrente e tempo de reação.

Concentração do eletrólito (NaCl)	Corrente (A)	Tempo (h)
1 mol/L	0,5A	2h
1 mol/L	0,5A	6h
1 mol/L	2A	2h
1 mol/L	2A	6h
2 mol/L	0,5A	2h
2 mol/L	0,5A	6h
2 mol/L	2A	2h
2 mol/L	2A	6h

Em seguida, aplicando uma corrente de 0,5 A por 2 horas foram realizadas reações triplicando a concentração do poluente no efluente simulado passando de 0,01% para 0,03%vv, visando aproximar a concentração do efluente real. Nessa etapa utilizou-se um volume total de 500mL de efluente e a concentração do eletrólito usada foi de 1 mol/L de NaCl. Esse estudo foi realizado em batelada e em reator de fluxo ascendente (figura 5). As mesmas condições foram aplicadas no tratamento de um efluente real utilizando o mesmo reator.

Figura 5: Esquema do reator eletroquímico de fluxo ascendente.



Após as reações realizou-se a separação da fase orgânica utilizando acetato de etila e neutralização com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), para que não houvesse ácido acético na amostra que atrapalhasse a análise, em seguida a amostra foi concentrada no rotaevaporador e enviada para análise cromatográfica.

4.3.3. Análise cromatográficas

As análises foram realizadas no Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas (GCMS) Shimadzu QP-2010 Ultra, equipado com coluna NST-5 (30m x 0,25mm d.i. x 0,25 μm NanoSeparation Technology®). Ionização eletrônica a 70 eV com varredura de 25 a 500 m/z. As amostras foram preparadas injetando 0,5 μL do material dissolvido em 1 mL de CH_2Cl_2 (HPLC). Desta solução, 1 μL foi injetado em modo *split* e fluído sob um fluxo de 1,2 mL/min de hélio. A temperatura inicial foi mantida em 50°C por 5 minutos, sendo posteriormente elevada em uma rampa de 15 °C/min até 280°C, na qual foi mantida por mais cinco minutos. A fonte de íons se manteve constante a 250°C e a interface a 220°C. A caracterização dos compostos foi feita pela análise de seu padrão de fragmentação do espectro de massas.

4.3.4. Cálculo de Consumo Energético:

Aplicando a equação 18, foi calculado o consumo energético do processo eletrolítico.

$$\text{Consumo Energético} = \frac{V \times A \times t}{V_s} \quad (\text{Eq. 18})$$

onde: t é o tempo da reação eletrolítica (h); A (amperes) e V (volt) são, respectivamente, a corrente e o potencial do sistema eletroquímico; e V_s é o volume da solução (L) (Brillas, 2009).

5 Resultados

5.1 Teste do tratamento químico com hipoclorito de sódio comercial.

Após o tratamento com hipoclorito de sódio comercial (HC), o HMPA foi extraído com ActOEt e concentrado no rotaevaporador, o material recuperado foi pesado e analisado por GCMS, onde observou-se que tanto para o controle quanto para as reações com HC concentrada e diluída, após 2 h de reação obteve-se a recuperação de aproximadamente 70% ou mais de massa, sendo o material recuperado composto de 100% do HMPA, indicando que o poluente não reagiu, e o fato de que com o controle também observou-se a perda de 21% da massa, indica que parte do poluente foi perdido no processo de extração.

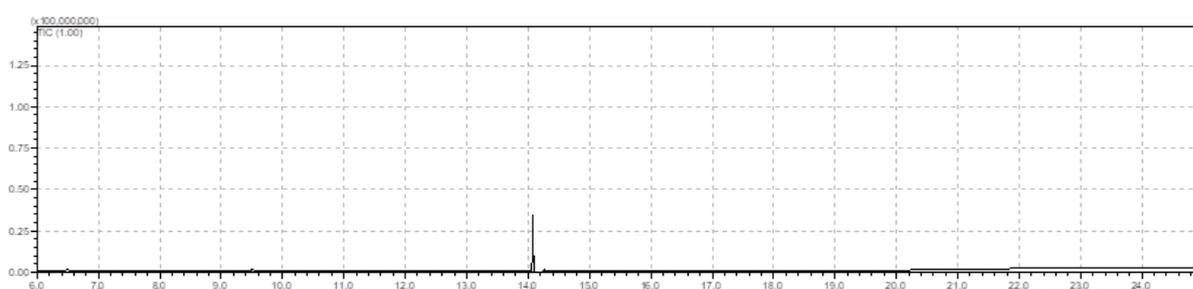
Nas amostras com 24 horas de reação recuperou-se 44% de massa contendo 78% de HMPA para o tratamento com a solução diluída de HC, e recuperou-se 53% de massa contendo 68% de HMPA para o tratamento com HC concentrada. Esses resultados indicam a baixa eficiência do processo químico na degradação do poluente. A baixa eficiência também foi observada para o tratamento com HC concentrada mesmo após 96h de reação, onde obteve-se a recuperação de 41% da massa com 67% de HMPA. Os dados obtidos estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3: Avaliação do tratamento químico do HMPA.

EXP	HMPA	Tratamento	Tempo	Massa recuperada mg (% mg)	GCMS (% HMPA)
1	300 mg	Água	-	237 (79%)	100 %
2	300 mg	HC:Água 1:10	2 h	257 (86%)	100 %
3	300 mg	HC:Água 1:10	24 h	131 (44%)	78 %
4	300 mg	HC (concentrada)	2 h	206 (69%)	100 %
5	300 mg	HC (concentrada)	24 h	159 (53%)	68 %
6	300 mg	HC (concentrada)	96	122 (41%)	67 %

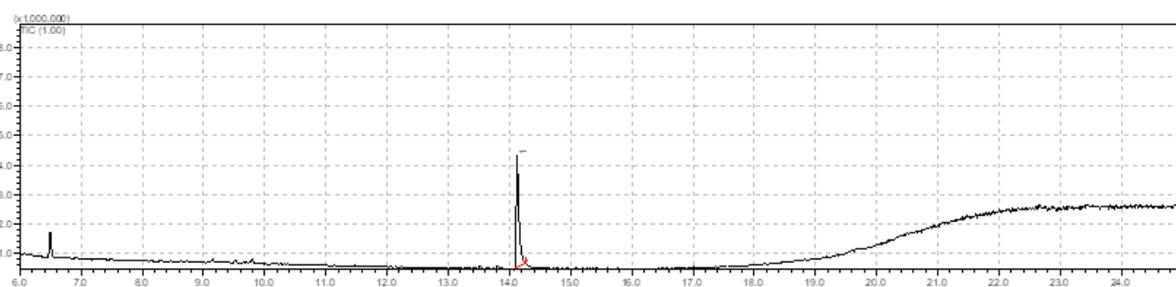
Nos cromatogramas, o sinal do HMPA aparece em 14,1 minutos, de acordo com a cromatografia realizado com o poluente puro. Nas amostras dos experimentos tanto com o HMPA diluído em água (Figura 6), quanto no pós-tratamento com hipoclorito diluído em 2h (Figura 7), o pico do HMPA é o único que aparece indicando que não formou outros produtos.

Figura 6: Cromatograma do extrato do experimento controle (HMPA diluído em água).



Fonte: Autora, 2022

Figura 7: Cromatograma do extrato do HMPA com HC diluído após 2h de reação.

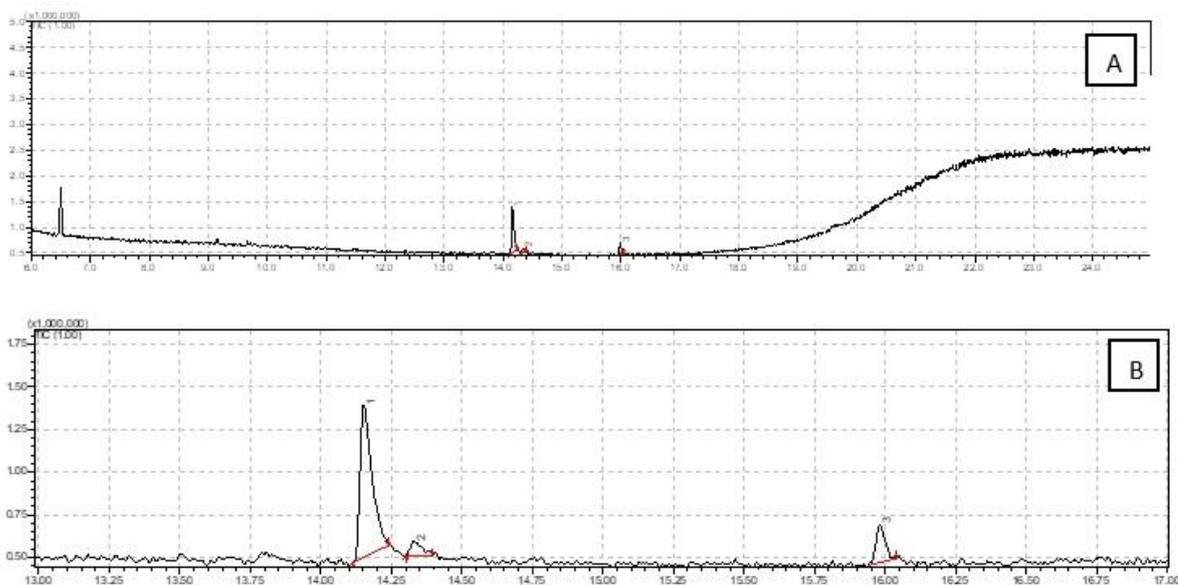


Fonte: Autora, 2022

O teste de degradação após 24h com hipoclorito diluído, houve formação de um produto (em 16 min), como pode ser observado nas figuras 8A e 8B, mas o HMPA ainda está presente em maior porcentagem da amostra extraída.

Figura 8: Cromatograma do extrato do HMPA com HC diluído após 24h de reação.

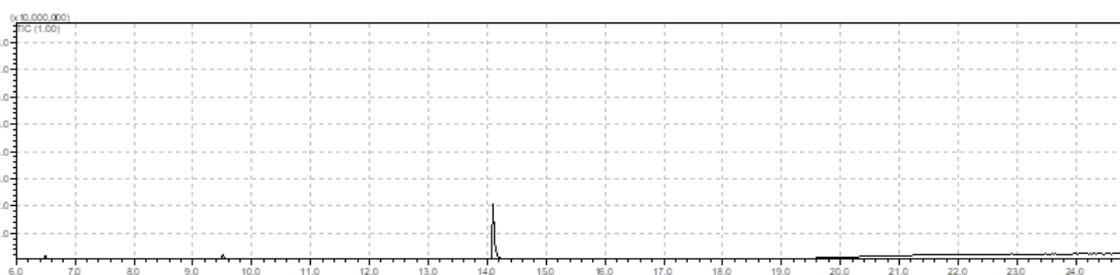
(A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.



Fonte: Autora, 2022

Na figura 9, pode ser observado que a utilização do hipoclorito concentrado, por 2 horas, tem a mesma eficiência que nos experimentos com a HC diluída, tendo sido observado apenas o pico do HMPA. A quantidade de HMPA no resíduo recuperado após extração, continua elevada em cerca 69%.

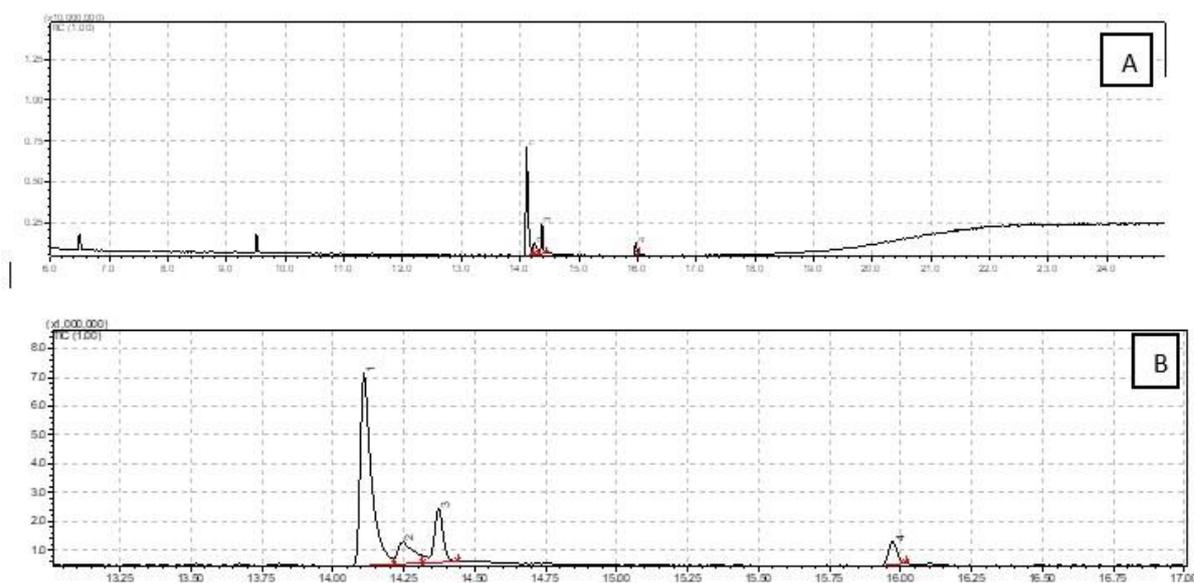
Figura 9: Cromatograma do extrato do HMPA com HC concentrada após 2h de reação.



Fonte: Autora, 2022

No cromatograma do experimento com hipoclorito concentrado após 24 h de reação nota-se, que ainda resta grande quantidade do poluente, além da formação de produtos da degradação (Figura 10 A e B).

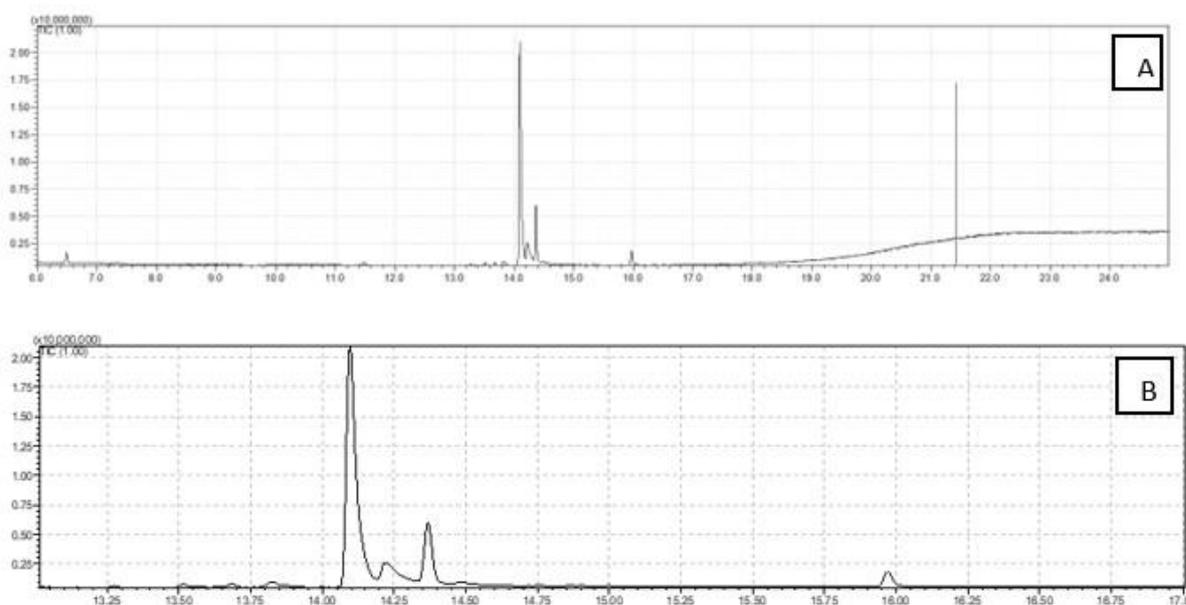
Figura 10: Cromatograma do extrato do HMPA com HC concentrado após 24h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.



Fonte: Autora, 2022

Após 96 horas de tratamento do HMPA com hipoclorito concentrado continuou sendo ineficiente, com a permanência da maior parte do poluente ao final do tratamento (Figura 11) e formação de alguns produtos, que serão identificados em estudos futuros.

Figura 11: Cromatograma do extrato do HMPA com HC concentrado após 96h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.



Fonte: Autora, 2022

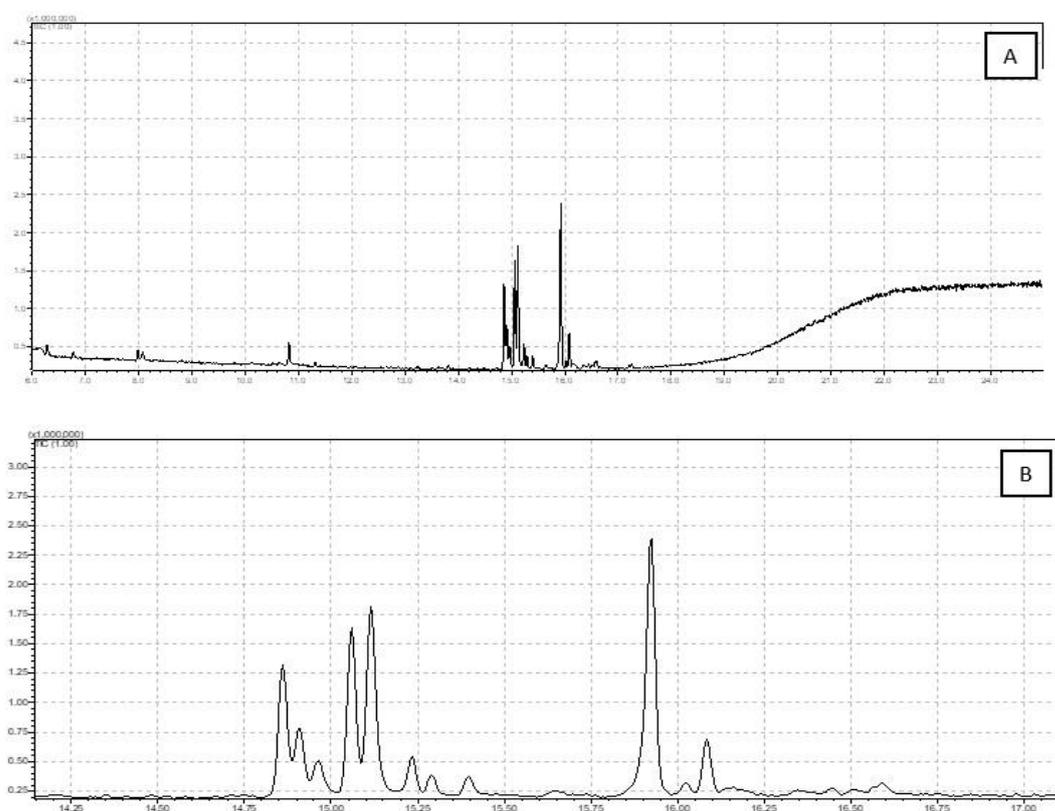
5.2 Processo Eletrolítico

Avaliação da influência do eletrólito

Tendo em vista a viabilidade e a fácil implementação do processo eletroquímico na degradação completa de poluente, sendo este processo já utilizado em escala industrial, tanto para obtenção ou degradação de substâncias, utilizou-se este para degradação do HMPA em efluentes simulados, a fim de avaliar a eficiência do processo quanto ao eletrólito (NaCl e Na_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$) e o tempo de reação.

Na análise em cromatógrafo gasoso (CGMS), observou-se a degradação total do poluente, onde não foi mais observado o sinal no HMPA em 14,1 min (Figura 12). No cromatograma, também nota-se a formação de diversos produtos, o que pode ser observado melhor na Figura 12B.

Figura 12: Cromatograma do extrato da reação de eletrodegradação do HMPA com NaCl como eletrólito, após 2h de reação. (A) Cromatograma total; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.



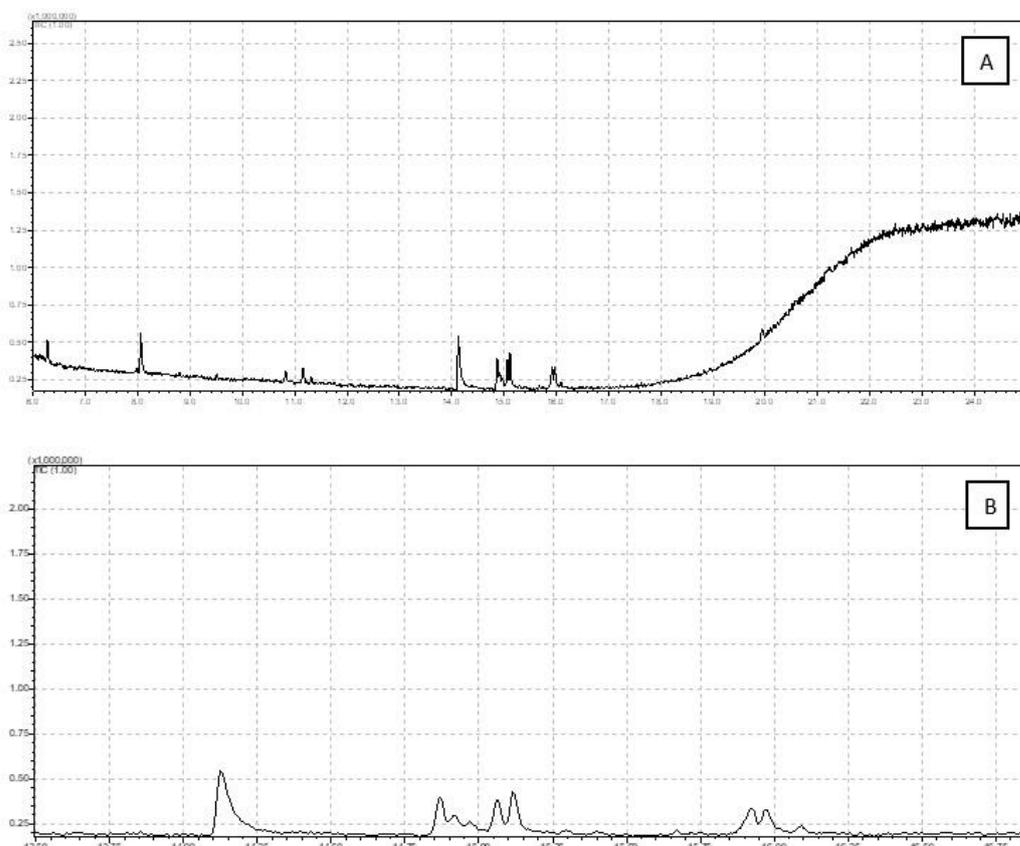
Fonte: Autora, 2022

Na reação seguinte, houve a substituição do NaCl para o sulfato de sódio (Na_2SO_4) aplicando a mesma corrente e voltagem do experimento anterior, e foram mantidos o volume e concentração da solução de poluente, além do tempo reacional. Assim como o processo com NaCl, neste houve a necessidade de neutralização do ácido formado antes da extração.

No processo eletroquímico com Na_2SO_4 é possível ver no cromatograma (Figura 13) o sinal que corresponde ao HMPA, indicando que o poluente não foi totalmente degradado, além da formação de vários produtos em diferentes regiões.

Figura 13: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do HMPA com Na_2SO_4 como eletrólito, (A) Cromatograma total; (B) cromatograma

expandido na região de 13-17 min.



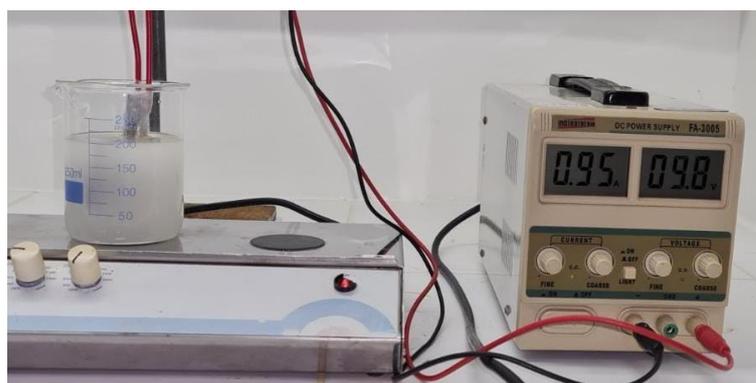
Fonte: Autora, 2022

A maior eficiência da degradação do HMPA observada na eletrooxidação com NaCl está associada a eficiência do processo eletroquímico indireto na degradação do poluente, ou seja, as espécies cloradas eletrogeradas contribuem para oxidação/degradação do poluente. A eficiência da eletrooxidação indireta na degradação de poluentes é amplamente documentada na literatura (Baddouh, et al. 2018; Brillas, & Martínez-Huitle, 2015; GANIYU, et al. 2021), no entanto, os estudos observam a formação de espécies organocloradas que são muitas vezes mais tóxicas que a molécula do poluente

inicial. Para contornar esse problema o processo de eletrooxidação precisa ser conduzido até a oxidação total do poluente (mineralização) e dos produtos formados.

Utilizando-se a mesma metodologia no tratamento de um efluente real, foram empregadas as mesmas condições experimentais (corrente de ~1 A com tempo reacional de 2 horas) no tratamento de 200 mL de efluente real (Figura 14), proveniente do processo de síntese de feromônios obtido no Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais (LPqRN) da UFAL. A reação ocorreu sem acréscimo de eletrólito, tendo em vista que no processo de síntese usa-se solução saturada de NaCl para lavagem, e após a reação eletroquímica realizou-se a extração com ActOEt, seguida de neutralização com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), nova extração e análise da amostra em GCMS.

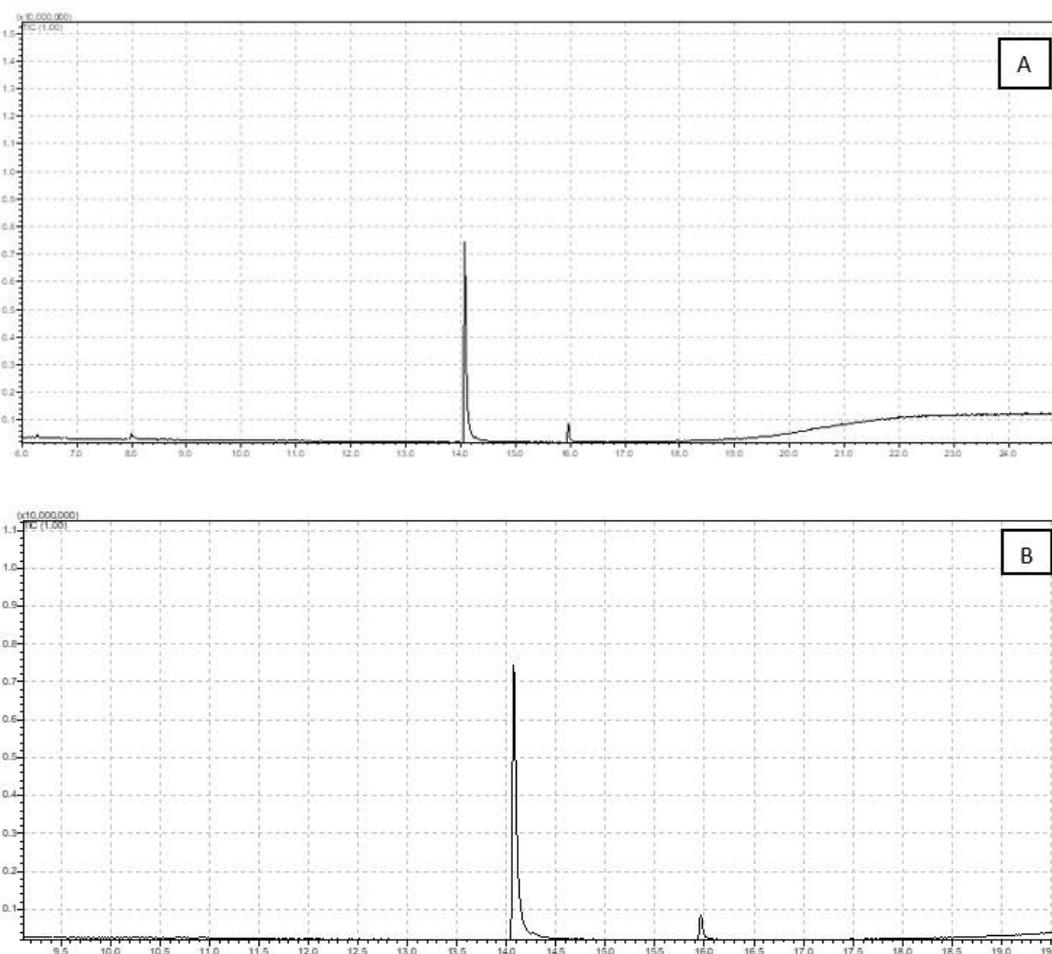
Figura 14: Processo eletroquímico do efluente real.



Fonte: Autora, 2022.

No cromatograma (Figura 15) referente ao tratamento eletroquímico do efluente real após 2h de reação, verifica-se a presença do sinal do HMPA, demonstrando que a reação não foi eficiente para eliminação total do poluente.

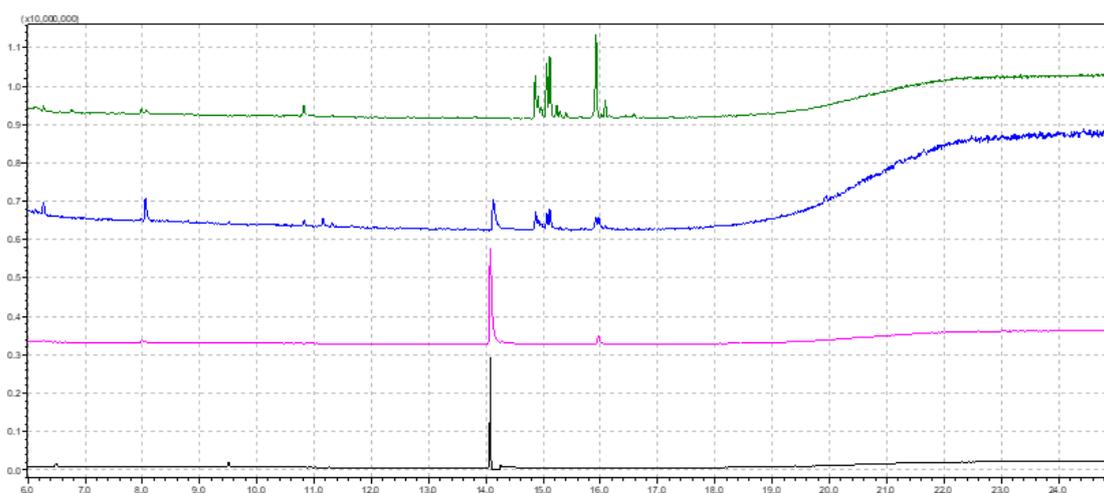
Figura 15: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, (A) Cromatograma completo; (B) Cromatograma expandido na região de 13-17 min.



Fonte: Autora, 2022.

Ao fazer o comparativo entre as reações de degradação do poluente (Figura 16) com duração de 2 horas, observa-se que a reação eletroquímica com efluente simulado tendo o NaCl como o eletrólito de suporte houve a total degradação do HMPA; já o processo que teve como eletrólito o Na₂SO₄, restou uma pequena quantidade de poluente; contudo no tratamento do efluente real esse tempo reacional não foi insuficiente para degradar do poluente.

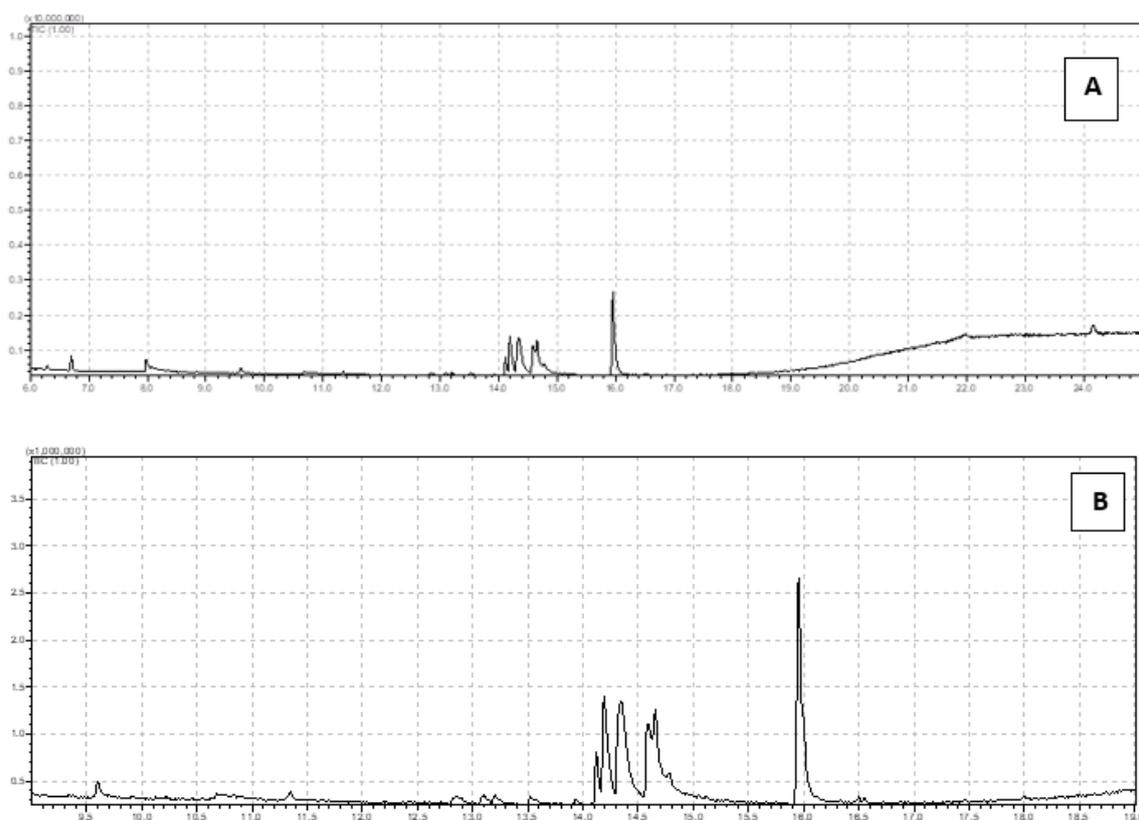
Figura 16: Comparativo dos cromatogramas entre tratamento eletroquímico dos efluentes simulados e real em 2h de reação (Verde - NaCl, azul - Na₂SO₄, rosa - real, preto - HMPA sem tratamento).



Fonte: Autora, 2022.

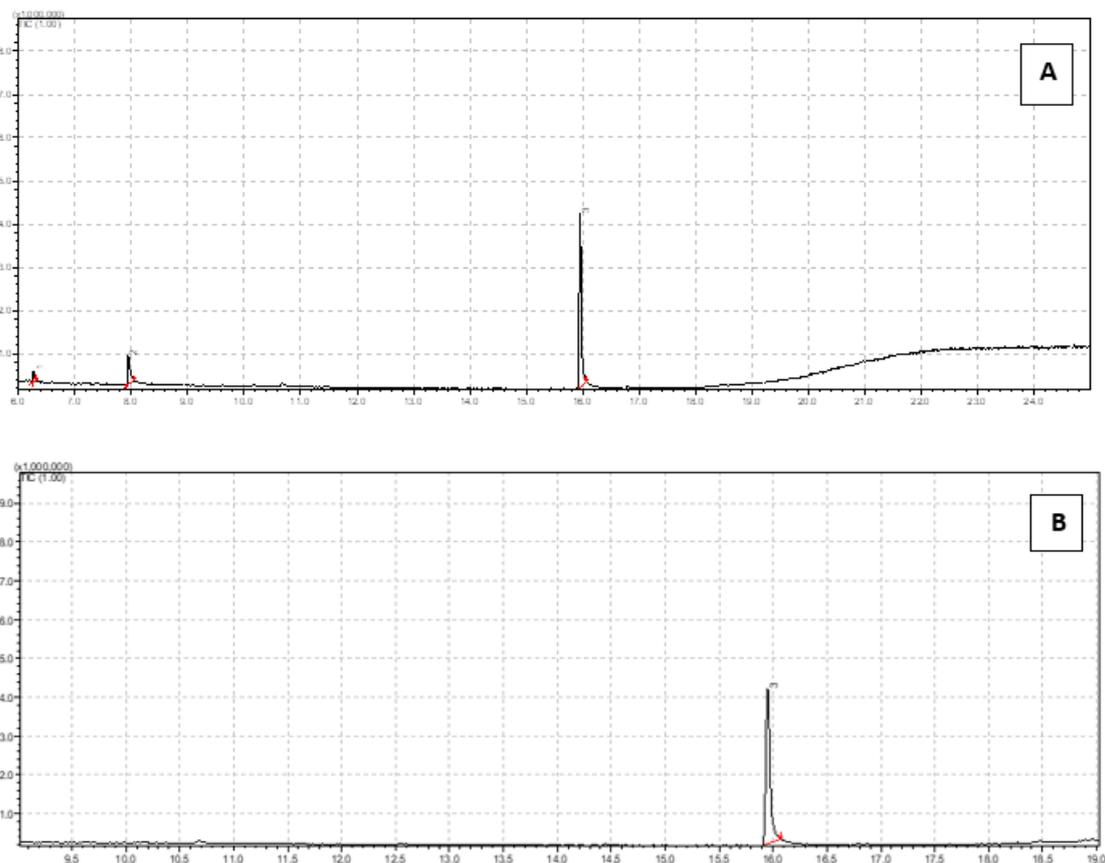
Objetivando aumentar a eficiência do processo, testou-se diferentes tempos de reação com o efluente real, variando de 6, 12 e 24 horas. Em 6 horas de tempo reacional pode ser observado no cromatograma (Figura 17) a degradação quase total do poluente, com formação de alguns produtos.

Figura 17: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, por 6 horas (A) Cromatograma completo; (B) Cromatograma expandido na região de 9,5 -19 min.



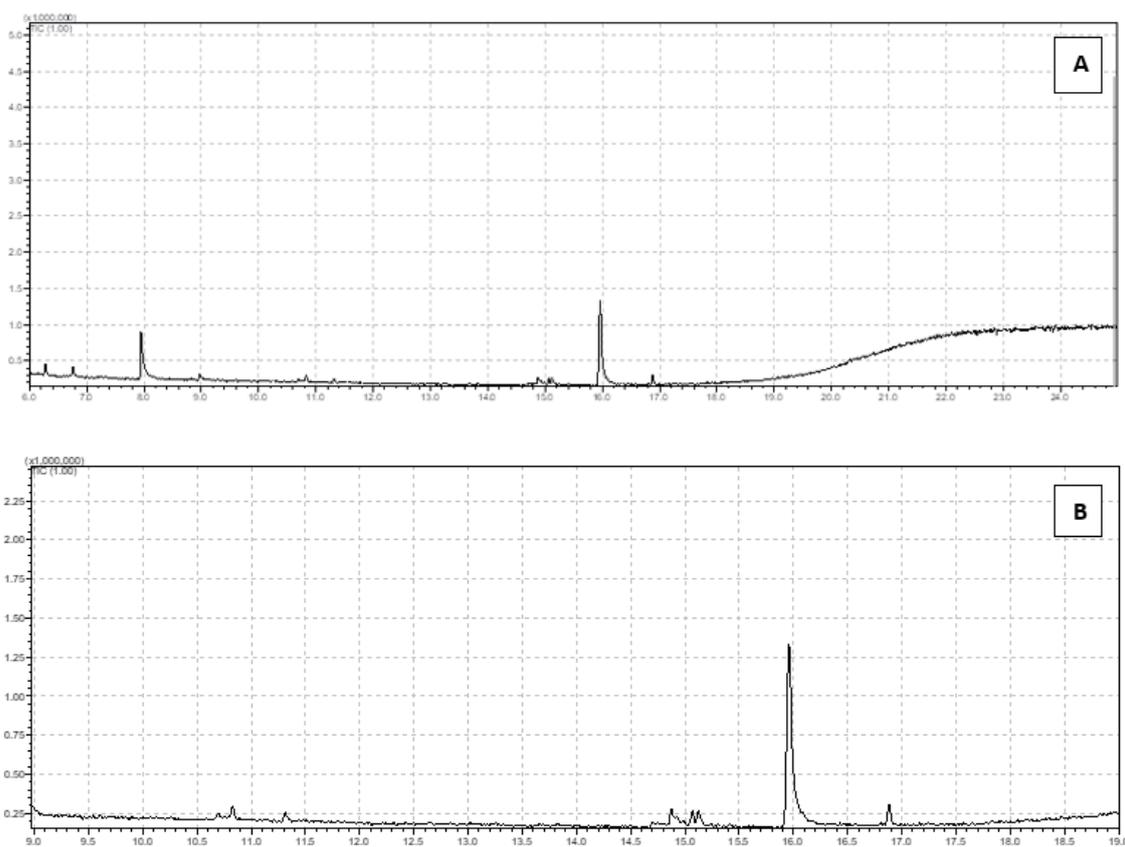
Em 12 horas de reação, houve a degradação total do poluente, com formação de um produto que pode ser visto na região de 16 minutos (Figura 18), os sinais visualizados em 6 e 8 minutos (Figura 18 A) são produtos do solvente.

Figura 18: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, por 12 horas (A) Cromatograma completo; (B) Cromatograma expandido na região de 9,5 -19 min.



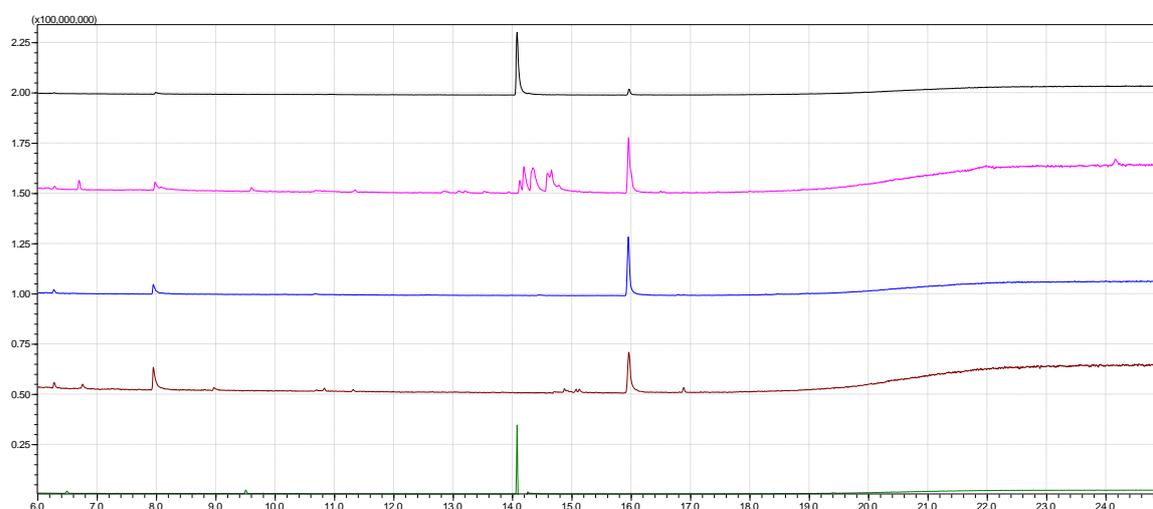
A mesma eficiência percebida nos tempos reacionais anteriores, também é vista em 24 horas de reação (Figura 19), mas com formação de mais produtos que a degradação de 12 horas.

Figura 19: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, por 24 horas (A) Cromatograma completo; (B) Cromatograma expandido na região de 9,5 -19 min.



É perceptível ao comparar os cromatogramas, Figura 20, que a partir de 6 horas há uma maior eficiência de degradação do HMPA, mas que em 12 horas tem uma menos formação de produtos.

Figura 20: Comparativo dos cromatogramas entre tratamento eletroquímico do efluente real com variação de tempo (preto – 2h, rosa – 6h, azul – 12h, marrom – 24h, Verde – HMPA sem tratamento).



Avaliação das condições experimentais

Foram realizadas reações eletroquímicas, com variações de concentração de eletrólito, corrente aplicada e tempo de reação, conforme tabela 4, mantendo a concentração do poluente em 0,01%vv.

Tabela 4: Consumo energético em kWh/L do processo eletrolítico.

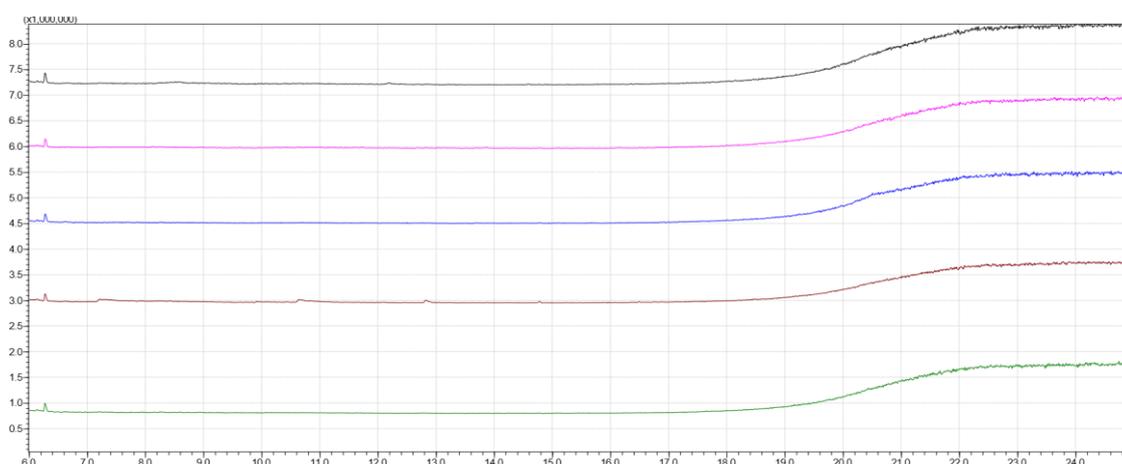
Concentração do eletrólito (NaCl)	Corrente (A)	Tempo (h)	Consumo energético (KWh/L)	Custo (R\$)
1 mol/L	0,5A	2h	18,5	13,88
1 mol/L	0,5A	6h	51	38,27
1 mol/L	2A	2h	88	66,04
1 mol/L	2A	6h	264	198,13
2 mol/L	0,5A	2h	15	11,26
2 mol/L	0,5A	6h	46,5	34,90
2 mol/L	2A	2h	80	60,04
2 mol/L	2A	6h	222	166,61

Fonte: Autora, 2023.

Em todas as reações foi obtida total degradação do HMPA, Figura 21, mostrando que o aumento na concentração do eletrólito de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, possibilitou a degradação total do poluente.

Analisando o consumo energético e o custo da reação (Tabela 4) observou-se menores valores na menor corrente aplicada ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) e menor tempo de reação (2h), mostrando que essas condições são as mais economicamente viáveis.

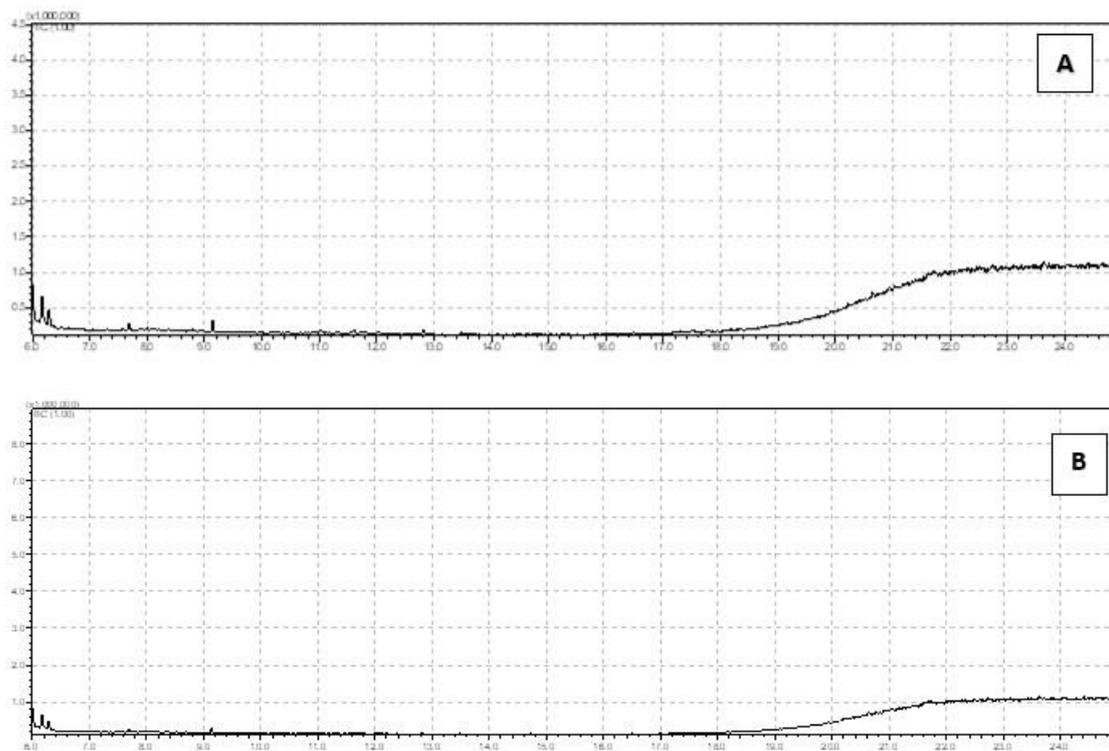
Figura 21: Comparativo dos cromatogramas entre tratamento eletroquímico dos efluentes simulados com variação de tempo, corrente e concentração de eletrólito (preto – 2h - 2A – 2 mol/L de NaCl, rosa - 6h – 0,5A – 1 mol/L de NaCl, azul - 6h – 0,5A – 2 mol/L de NaCl, vermelho- 6h – 2A – 2 mol/L de NaCl, Verde - 6h – 2A – 2 mol/L de NaCl,).



Fonte: Autora, 2023.

Aplicando a condição otimizada (1 mol/L de NaCl, corrente de $0,5\text{A}$ e duas horas de reação) e aumentando a concentração do poluente para aproximar a do efluente real, realizou-se o tratamento do efluente sintético no reator em batelada e no reator de fluxo ascendente. Na Figura 22, observa-se que em ambas as condições no final da reação não há o pico referente ao HMPA (em 14min) indicando a total degradação do poluente.

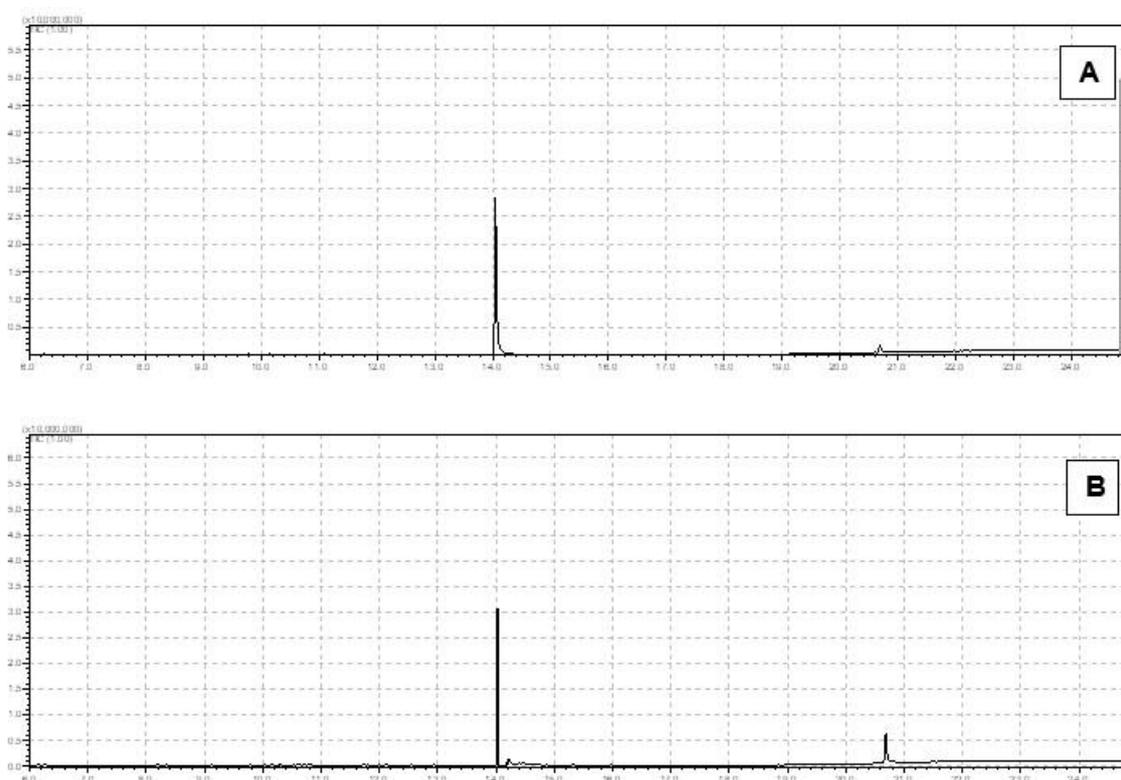
Figura 22: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente sintético contendo HMPA, (A) Cromatograma reação em batelada; (B) Cromatograma reação em fluxo.



Fonte: Autora, 2023.

Empregando o reator de fluxo ascendente, aplicando-se a corrente de 0,5A, realizou-se o tratamento do efluente real por 1, 2 e 6h de reação. Na Figura 23, observa-se que em 1 e 2 h no final da reação ainda há resquícios do poluente, indicando a necessidade de um tempo maior de reação. Já após 6h de reação observou-se a degradação completa do poluente.

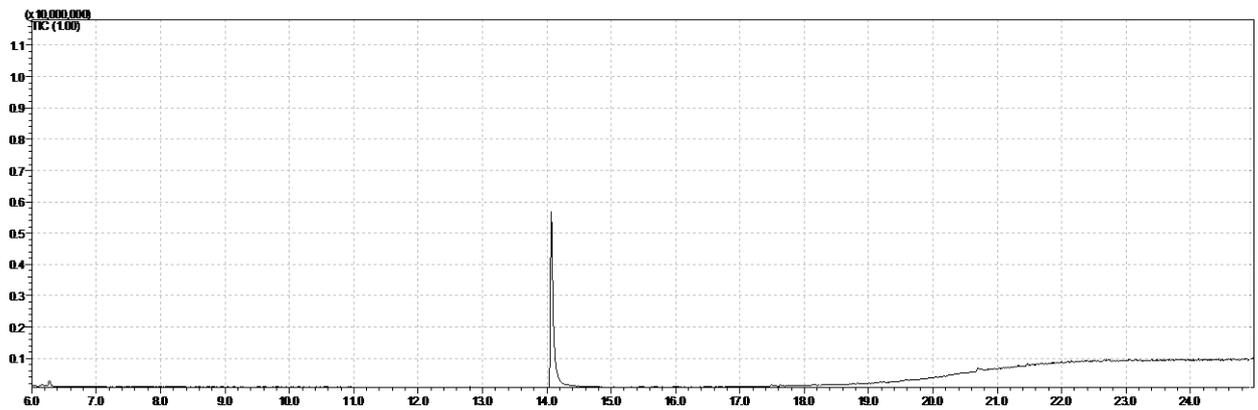
Figura 23: Cromatograma do extrato da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA, (A) Cromatograma reação em fluxo de 1h; (B) Cromatograma reação em fluxo de 2h.



Fonte: Autora, 2023.

No tratamento do efluente real durante a reação eletroquímica observou-se o processo de eletroflotação, onde materiais da solução foram arrastados para a superfície da solução pelos gases eletrogerados, no caso desse estudo, O_2 , H_2 e Cl_2 . O material flotado ficou na superfície do efluente, sendo levado ao recipiente de armazenamento e, uma parte, impregnado nas paredes laterais do reator. Após o tempo de reação, esses materiais foram coletados, com auxílio de pipeta Pasteur e acetato de etila, e analisado por cromatografia. A Figura 24, mostra que o material flotado é o HMPA.

Figura 24: Cromatograma do extrato da flotação decorrente da reação de degradação eletroquímica do efluente real contendo HMPA.



Fonte: Autora, 2023.

Esse resultado indica que no tratamento eletroquímico do efluente real, a eficiência do processo está associada à oxidação direta do poluente na superfície do eletrodo através das espécies ($\text{MOx}(\bullet\text{OH})$ e MOx^{+1}), indireta através dos agentes oxidantes clorados formados (HClO e ClO^-) e pela eletrofloração que remove o material particulado.

No caso, o processo de eletrofloração se torna interessante pois tem-se a possibilidade de recuperar parte do HMPA que seria descartado no efluente.

Avaliando o custo operacional para o tratamento eletroquímico do efluente real, aplicando a corrente de 1A, com 1h de reação teve custo energético de R\$2,55 por litro e a com 2h de reação R\$ 5,10 por litro.

6 Conclusão

Nesse estudo constatou-se que o tratamento químico convencional do efluente contendo HMPA com hipoclorito diluído ou concentrado não é eficiente na degradação do poluente, tendo em vista a quantidade de HMPA e subprodutos no final da reação. Mesmo após 96 horas de reação com o hipoclorito concentrado, ainda se observou uma grande quantidade do poluente e formação de alguns produtos.

Já o tratamento eletroquímico do efluente sintético de HMPA, mostrou ser dependente das condições experimentais como o eletrólito de suporte. Utilizando Na_2SO_4 como eletrólito obteve-se a degradação parcial do poluente. Já com NaCl como eletrólito foi observada a degradação total do poluente e a formação de alguns produtos, após apenas 2h de reação, seja em sistema de batelada ou em fluxo.

Para o efluente real, após 2 horas de reação eletroquímica ainda observou-se a presença do poluente, já após 6 horas de reação obteve-se a redução quase total do poluente comprovando a eficiência do processo. A eficiência desse processo está associada à oxidação direta, indireta e eletroflotação.

Os resultados indicam que o processo eletroquímico é mais eficiente do que químico convencional para o tratamento do efluente oriundo da síntese de feromônios contendo HPMA, e que adequação das condições experimentais são fundamentais para atingir a degradação total do poluente.

7 Perspectiva

- Identificar os compostos intermediários provenientes da degradação do HMPA, ou otimizar o processo até a eliminação total dos subprodutos formados.
- Avaliar a toxicidade do efluente gerado.
- Otimizar o processo eletroquímico no tratamento de um efluente real oriundo do processo de síntese de feromônio.

Referências

Arioli, C. J., Botton, M., Mafra-Neto, A., Molinari, F., Borges, R., & Pastori, P. L. (2013). Feromônios sexuais no manejo de insetos-praga na fruticultura de clima temperado. Embrapa. <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/95271/1/Feromonios-ULTIMA-VERSAO-08-07-2013.pdf>

Baddouh, A., Bessegato, G. G., Rguiti, M. M., El Ibrahim, B., Bazzi, L., Hilali, M., & Zanoni, M. V. B. (2018). Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2041-2047.

Bernardo, V. B. (2017). Elucidación estructural e síntese de feromônios sexuais de insetos: avanços no controle de pragas agrícolas e do vetor da Leishmaniose Visceral. www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/3621/1/Elucidación%20estructural%20e%20síntese%20de%20feromônios%20sexuais%20de%20insetos%2C%20avanços%20no%20control.pdf

Blotevogel, J., Thomas, B. (2011) Determination of hexamethylphosphoramide and other highly polar phosphoramides in water samples using reversed-phase liquid chromatography/electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218 (37), 6426-6432, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.020>.

Brillas, E. (2021). Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. *Journal of Cleaner Production*, 1(290), 1-40. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167(1), 603-643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>

Brillas, E., et al. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews* 109.12, 6570-631. <https://doi-org.ez9.periodicos.capes.gov.br/10.1021/cr900136g> (2009).

Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(1), 1857-1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)

Comninellis, C., & De Battisti, A. (1996). Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *All issues*, 93(1), 673-679. <https://doi.org/10.1051/jcp/1996930673>

Costa, C. R., Botta, C. M.R., Espindola, E. L.G., & Olivi, P. (2008). Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. *Journal of Hazardous*

Materials, 153(1-2), 616-627. <https://www.sciencedirect.ez9.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0304389407012903>

da Silva, C. R. (2006). Obtenção de precursores sintéticos do acetato de (3e,8z,11z)3,8,11-tetradecatrienila, componente principal do feromônio sexual da mariposa *Scrobipalpuloides absoluta*, praga da cultura de tomates. *Repositório UNB*. https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/4724/4/2006_CarlosRobertodaSilva.pdf

de Meneses, A. T., dos Santos, M. A., Melo, L. L. d. A., Brandão, R. J., Soletti, J. I., & Goulart, H. F. (2021). Release study Rincoforol adsorbed on activated carbon of the palm oil endocarp. *Diversitas Journal*, 6(2), 2421-2436. https://periodicos.ifal.edu.br/diversitas_journal/

de Souza, F. L. (2013). Processos eletro-oxidativos aplicados à degradação de dimetil ftalato. *teses.usp.br*. https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-30072013-092845/publico/Fernanda_deLourdesSouza.pdf

Epa, U. (2022, April 21). DDT - A Brief History and Status | US EPA. EPA. Retrieved September 11, 2022, from <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticideproducts/ddt-brief-history-and-status>

Fiorese, M., Dos Santos, E. P., & Schmachtenberg, N. (2014). Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET*, 18(1), 79-91.

<https://periodicos.ufsm.br/index.php/reget/article/view/10662>

Fu, Y.-H., & Bergbreiter, D. E. (2020). Recyclable Polyisobutylene-Bound HMPA as an Organocatalyst in Recyclable Poly(α -olefin) Solvents. *ChemCatChem*, 12(23), 6050-6058. <https://chemistryeuropeonlinelibrarywiley.ez9.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/cctc.202001207>

Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100678.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., (2020) Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: a critical review of fundamental concepts and applications. *Appl Catal B Environ* 2020, 270:118857, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118857>.

Goulart, H. F., Lima, M. R. F., de Moraes, R. K. S., & Bernardo, V. B. (2015). Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. *Revista Virtual de Química*, 7(4), 1205-1224. 10.5935/1984-6835.20150068

Guelfi, D. R. V. (2019). Ensuring the overall combustion of herbicide metribuzin by electrochemical advanced oxidation processes. Study of operation variables, kinetics and degradation routes. *Separation and Purification Technology*, 1(211), 637-645. www.elsevier.com/locate/seppur

Lo, C.C., Chao, P.M. (1990). Substituição do solvente cancerígeno HMPA por DMI na síntese de feromônio sexual de insetos. *J Chem Ecol* **16**, 3245-3253. <https://doi-org.ez9.periodicos.capes.gov.br/10.1007/BF00982095>

Lustosa, G.M.M.M., Moita Neto, J.M., & Da Silva, C.E. (2013). Degradation of Textile Effluente by Fenton Reaction. *Revista Virtual de Química*, 5(1), 973-980. 10.5935/1984-6835.20130070

Mori, K. (2004). Pheromone Synthesis. In: Schulz, S. (eds) *The Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals I. In Topics in Current Chemistry* (pp. 1-50). Springer. 10.1007/b95448

Nogueira, R. F. P., Trovó, A. G., & da Silva, M. R. A. (2007). Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. *Química Nova*, 30(2), 400 - 408. <https://www.scielo.br/j/qn/a/qHcKf8JsnJjjpk4pxp6wZCr/?format=pdf&lang=pt>

Quilici, R. D. (1997). De novo biosynthesis of aggregation pheromone components by the pine bark beetles, *Ips paraconfusus* Lanier and *Ips pini* (Say) (Coleoptera: Scolytidae), and identification of an interruptant and a synergist produced by *Ips pini*. ProQuest. <https://www.proquest.com/openview/3d389f9eff5bf962d34985c4abc9c1c2/1?cbl=18750&diss=y&pq-origsite=gscholar&parentSessionId=dPVvVuMVha6CEmyF9LvWZNUUdKG3hyrrRGdhoy7daes%3D>

Rezende, L. G. P., Prado, V. M., Rocha, R. S., Beati, A. A. G. F., Sotomayor, M. D. P. T., & Lanza, M. R. V. (2010). Electrochemical degradation of the chloramphenicol at flow reactor. *Química Nova*, 33(5), 1088-1092. <https://www.scielo.br/j/qn/a/9gZZjj4zRJ35kpxDPbfyGNP/?format=pdf&lang=pt>

Sala, M., & Gutiérrez-Bouzán, M. C. (2012). Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment. Review Article, 2012(Especial), 12. <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/629103/>

Thomazini, M. J. (2009). A Comunicação Química entre os Insetos: Obtenção e Utilização de Feromônios no Manejo de Pragas. In *Embrapa Acre: ciência e tecnologia para o desenvolvimento sustentável do Sudoeste da Amazônia* (pp.

338-354). Embrapa Acre.
<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/56267/1/CAP-Marcilio.pdf>

Waquil, J. M. (2002, 09 06). Manejo integrado de pragas:revisão histórica e perspectivas Introdução A Descoberta da Agricultura. Agropedia brasiliis - Ainfo. Retrieved September 9, 2022, from <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/34902/1/Palestra-Manejo-integrado.pdf>

Zanoni, E. T., Savi, G. D., Valadares, M. F., & Angioletto, E. (2019). Synthesis and evaluation of mesoporous silica nanoparticles in the controlled release of bee repellent pheromones. *Cerâmica*, 65(2019), 200-206.
<https://www.scielo.br/j/ce/a/XbDpxgM7KGBmNzTkrdXVz7H/?format=pdf&lang=pt>

Zapp, J. A. (1975). Inhalation toxicity of hexamethylphosphoramide. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 36(12), 916-919.
<https://www.tandfonline.ez9.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1080/0002889758507365?needAccess=true>

Zarbim, P. H. G., Rodrigues, M. A. C. M., & Lima, E. R. (2009). Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. *Quim.Nova*, 32(3), 722-731.
<https://www.scielo.br/j/qn/a/BNfcLDYbZYBF3Vt48zQR5Qw/?format=pdf&lang=pt>

Zarbin, P. H. G., Ferreira, J. T. B., & Leal, W. S. (1999). General methodologies employed on the isolation and structural identification of insects pheromones. *Quím. Nova*, 22(2), 263-268.
<https://www.scielo.br/j/qn/a/ghqdfNGvVKHt5XNnXYJMNJf/?lang=pt#>

Zobir, S. A. M., Ali, A., Adzmi, F., & Sulaiman, M. R. (2021). A Review on Nanopesticides for Plant Protection Synthesized Using the Supramolecular Chemistry of Layered Hydroxide Hosts. *MDPI*, 10(1077), 1-24.
<https://www.mdpi.com/2079-7737/10/11/1077>