UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RICARDO BERTHOLO VALIM

**Estudo do comportamento eletroquímico de carbono
Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9,10-antraquinona
e 2-etil-9,10-antraquinona para a eletrogeração de H₂O₂
em meio ácido**

São Carlos

2012

Ricardo Bertholo Valim

Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona para a eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Assinatura: Ricardo Bertholo Valim
Data: 20/11/2012

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao
Usuário do SBI/IQSC*

Valim, Ricardo Bertholo

Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado
Com 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona para a
Eletrorogação de H_2O_2 em meio ácido. / Ricardo Bertholo Valim. -- São
Carlos, 2012.
94p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2012.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

1. Quinonas. 2. Eletrodo de fusão gasosa. 3. Eletrodo rotatório de disco e
anel. I. Título

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicatória

Dedico esta Dissertação aos meus pais que me ajudaram de forma não mensurável, me dando força sempre, ao meu orientador, Marcos, pela confiança e carinho, aos meus amigos Rafael e Robson, pois, sem eles, este trabalho não existiria, aos meus amigos Guilherme (Morcego) e Erik (Emo), pelas horas de distração, me arrastando para festas, para jantar e pela ótima companhia nestes mais de 6 anos de convivência.

É de um Sonho que vem o Desejo de mudar as coisas, o Delírio de como seria, o Desespero da frustração, a Destruição da vontade de ter e ser e, caso não seja o que estava no seu Sonho, a Morte deste Sonho logo em seguida, sendo ele bom ou não, afinal, tudo tem um fim pra que tenha um novo começo.

Agradecimentos

Neste trecho agradeço a todos aqueles que me ajudaram, cada um a sua maneira, nesta importante parte da minha vida. A realização deste trabalho foi mais do que aprendizado acadêmico, foi também um ensinamento sobre amizades e sobre confiança em minhas capacidades.

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, Onofre e Antonia, pela paciência e amor que tiveram nos momentos difíceis. Ao meu orientador, Marcos, não só pelas orientações no trabalho, mas principalmente pela amizade que foi construída e pelos ensinamentos sobre a vida, sou muito grato e hoje tenho certeza da carreira que quero seguir graças a ele. Ao professor Sergio Spinola pela amizade, por ter me aceitado como aluno de iniciação, o que me fez entrar em contato e gostar da área de pesquisa que trabalho hoje, como também pelas discussões sobre meu trabalho atual, tanto informalmente quanto no seminário de qualificação. Agradeço também ao doutor Marcelo Calegari, pela amizade e pela orientação na minha iniciação, que me ajudou muito na escolha do início de carreira. Aos meus amigos, Morcego, Emo, Gisele, Magali, Diego, Dani, Paulo, Jeferson, Rafael (carinhosamente chamado de O Vermelho) e Robson, por todo o companheirismo e respeito que tiveram comigo em todos os momentos. A todos os meus colegas e amigos de laboratório, em especial ao Rafael (O Vermelho), ao Robson pelos ensinamentos e por me ajudar nas discussões deste trabalho e de vários trabalhos paralelos realizados ao longo do mestrado.

A todos meu obrigado, e que a minha vida demonstre a todos o quanto sou grato.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico de materiais à base de carbono Printex 6L, sem e com a adição de compostos orgânicos da classe das quinonas (2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA) e 2-etil-9,10-antraquinona (EA)) para a produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir da reação de redução do oxigênio gasoso (O_2). Na primeira etapa, foi utilizada a técnica de microcamada porosa depositada sobre um eletrodo de disco/anel rotatório, sendo que a partir dos resultados obtidos foram confeccionados eletrodos de difusão gasosa (EDG) para a eletrogeração de H_2O_2 . Os melhores resultados utilizando a microcamada porosa foram para os materiais com a adição dos modificadores, sendo que o material com 1,0% (m/m) de TBA na demonstrou ser o mais eficiente na geração de peróxido de hidrogênio, apresentando eficiência 20% maior comparado ao Printex 6L sem modificador. Com o eletrodo de difusão gasosa confeccionado com o composto orgânico escolhido, na melhor porcentagem de adição mássica de modificador, obteve-se a concentração de 301 mg L^{-1} , sendo que com o eletrodo confeccionado com Printex 6L sem modificador obteve-se a concentração de 175 mg L^{-1} , sob as mesmas condições experimentais. A eficiência cinética também apresentou os mesmos resultados quanto à eficiência dos materiais escolhidos, sendo de $5,94 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o material com 1,0% de TBA, no potencial de $-1,0 \text{ V}$ (vs. ECS), e de $3,05 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o eletrodo de difusão gasosa sem modificador, no potencial de $-0,8 \text{ V}$ (vs. ECS).

Abstract

In this work, the electrochemistry behavior of the materials prepared with Printex 6L, with and without addition of organic compounds of the class of quinones, being the compounds: 2-tert-butyl-9,10-anthraquinone (TBA) and 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EA). These materials were used to promote the electrogeneration of hydrogen peroxide through the oxygen reduction reaction. In the first phase, it was used the technique of porous microlayer deposited on the rotating ring/disk electrode, and after has been confectioned gas diffusion electrodes (GDE). The best results using the porous microlayer were for the materials with addition of modifiers, and the material with 1.0% (m/m) of 2-terc-butyl-9,10-anthraquinone was demonstrated to be the most efficient in generating hydrogen peroxide, presenting an efficiency 20% higher when compared to Printex 6L without the modifier. The gas diffusion electrode made with the chosen organic compound, in the best massic percentage of modifier, obtained the concentration of 301 mg L^{-1} , and the electrode made with Printex 6L without the modifier obtained the maximum concentration of 175 mg L^{-1} , under the same experimental conditions. The kinect efficiency also demonstrated the same results regarding the efficiency of the chosen materials, which means $5.94 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the material with 1.0% of 2-terc-butyl-9,10-anthraquinone, in the potential of -1.0 V (vs. SCE) , and $3.05 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the gas diffusion electrode without the modifier, in the potential of -0.8 V (vs. SCE) .

Lista de Figuras

Figura 1 - Reação de obtenção do peróxido de hidrogênio proposto por Kirchner, et al	19
Figura 2 - Mecanismos da reação de redução do oxigênio (RRO), adaptado da literatura ...	21
Figura 3 - Estrutura molecular da 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA)	22
Figura 4 - Estrutura molecular da 2-etil-9,10-antraquinona (EA)	22
Figura 5 - Representação do sistema hidrodinâmico devido à rotação aplicada ao RRDE e do deslocamento periférico da solução	24
Figura 6 - Fluxograma de processo de preparação dos eletrodos de difusão gasosa	29
Figura 7 - Esquema da Célula Eletroquímica a ser utilizada nos ensaios com RRDE. (A) eletrodo de disco-anel rotatório, (B) e (E) contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O capilar de Luggin é representado pela letra (D) e a placa de vidro sinterizado que separa o compartimento do contra-eletrodo, pela letra (C)	31
Figura 8 - Representação esquemática da célula eletroquímica de bancada: (A) EDG; (B) eletrodo de referência de ECS e (C) contra-eletrodo de platina	32
Figura 9 - Mecanismo de oxidação e redução em meio ácido das antraquinonas, sendo o grupo (-R = -Terc-butil; ou -Etil), em solução saturada de N ₂ , sendo [A] = antraquinona; e [B] = hidroquinona	34
Figura 10 - Voltametria Cíclica em RRDE, técnica aplicada em carbono vítreo, no intervalo de +0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a 10,0 mV s ⁻¹ , utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado de N _{2(g)} . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS)	36
Figura 11 - Voltamograma cíclico da microcamada porosa de carbono Printex 6L, no intervalo de potencial de +0,6 V a -0,6 V (vs ECS), com velocidade de varredura de 10,0 mV s ⁻¹ , utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado de N _{2(g)} . Por motivos de comparação, foi adicionado o voltamograma do carbono vítreo. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS)	37
Figura 12 - Voltamograma cíclico de cada microcamada porosa, sendo comparados os valores de corrente obtidos para cada material, no intervalo de +0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a 10,0 mV s ⁻¹ , utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado de N _{2(g)} . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS). O retângulo tracejado representa o intervalo de potencial selecionado para a Figura 13	39

Figura 13 - Destaque do intervalo 0 a -0,4 V (vs. ECS) da Figura 12.....	39
Figura 14 - Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre [A] e [B] em solução saturada de N ₂ , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O ₂	41
Figura 15 - Voltamograma cíclico de cada microcamada porosa, sendo comparados os valores de corrente obtidos para cada material, no intervalo de +0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a 10,0 mV s ⁻¹ , utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado de N _{2(g)} . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS)	42
Figura 16 - Voltamograma cíclico de cada microcamada porosa, sendo comparados os valores de corrente obtidos para cada material, no intervalo de +0,0 V a -0,4 V (vs. ECS), a 10,0 mV s ⁻¹ , utilizando 150 mL de eletrólito de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , saturado de N _{2(g)} . As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS)	42
Figura 17 - Mecanismo de reação em meio ácido, sendo o equilíbrio apresentado entre [A] e [B] em solução saturada de N ₂ , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O ₂	44
Figura 18 - Gráfico de Voltametria Linear do carbono vítreo do RRDE, comparando as diferentes rotações do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ , no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial	46
Figura 19 - Gráfico de voltametria Linear do carbono vítreo, com escala ajustada para os valores de corrente, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ , no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial	47
Figura 20 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex pura, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de 5,0 mV s ⁻¹ , no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial	48

- Figura 21** - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa contendo 20,0% Pt/C, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +1,0 V a -0,2 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial **49**
- Figura 22** - Gráfico comparativo de voltametrias Lineares, referente às microcamadas porosas de Printex pura e dos diferentes materiais com catalisador orgânico TBA, com velocidade angular constante de 900 rpm, para todos os experimentos, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial **50**
- Figura 23** - Gráfico de Koutechy-Levich para a RRO em carbono Printex 6L puro e com a adição de TBA, o Pt/C 20,0% foi utilizado como padrão para $4e^-$. Os potenciais utilizados foram -0,5 V (vs. ECS), para todos os materiais, menos para a Pt/C, em que utilizou-se 0,0 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 saturado com O_2 ..... **54**
- Figura 24** - Gráfico comparativo de voltametrias Lineares, referente às microcamadas porosas de Printex pura e dos diferentes materiais com composto orgânico EA, com velocidade angular constante de 900 rpm, para todos os experimentos, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e utilizou-se 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial **56**
- Figura 25** - Gráfico de Koutechy-Levich para a RRO em carbono Printex 6L puro e com a adição de TBA, o Pt/C 20,0 % foi utilizado como padrão para $4e^-$. Os potenciais utilizados foram -0,5 V (vs. ECS), para todos os materiais, menos para a Pt/C, em que utilizou-se 0,0 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 saturado com O_2 ..... **59**
- Figura 26** - Voltamograma cíclico comparando os valores de corrente obtidos para os materiais: Carbono Vítreo, Printex 6L, Printex com 1,0 % (m/m) de TBA, e Printex com 1,0 % (m/m) de EA; no intervalo de +0,6 V a -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , saturado com $\text{N}_{2(g)}$. As setas indicam o sentido de varredura de potencial **60**
- Figura 27** - Voltamograma cíclico comparando os valores de corrente obtidos para os materiais: Carbono Vítreo, Printex 6L, Printex com 2,0 % (m/m) de TBA, e Printex com 2,0%

(m/m) de EA; no intervalo de +0,6 V a -0,6 V (vs. ECS), a 10,0 mV s⁻¹, utilizando eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, saturado de N_{2(g)}. As setas indicam o sentido de varredura de potencial 61

Figura 28 - Comparação entre os voltamogramas lineares do Printex puro, com a adição de 1,0 % (m/m) de TBA e com 1,0 % (m/m) de EA, a matriz condutora. O intervalo de potencial de estudo foi de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), com eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, velocidade de varredura de 5,0 mVs⁻¹, os valores de corrente são corrigidos . 62

Figura 29 - Comparação entre os voltamogramas lineares do Printex puro, com a adição de 2,0 % (m/m) de TBA e com 2,0 % (m/m) de EA, a matriz condutora. O intervalo de potencial de estudo foi de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), com eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, velocidade de varredura de 5,0 mVs⁻¹, os valores de corrente são corrigidos . 63

Figura 30 - Micrografias: A) Superfície do RRDE, sendo I = Disco de Carbono Vítreo; II = Teflon; III = Anel de Platina. Micrografia B) Superfície do Carbono Vítreo polido. Aumento de 140x para A) e B). A escala está em µm 64

Figura 31 - Micrografias: A) Superfície do RRDE, sendo I = Disco com Microcamada porosa de Printex sem catalisador; II = Teflon; III = Anel de Platina. Micrografia B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Topografia da superfície, em 3D, referente a superfície da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. A escala colorida está em µm 66

Figura 32 - Micrografias pré voltametrias: A) Superfície do RRDE, sendo I = Disco com Microcamada porosa de Printex com 1,0 % (m/m) de EA; II = Teflon; III = Anel de Platina. Micrografia B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Imagem simulada da topografia da superfície, em 3D, referente a superfície da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. A escala colorida está em µm 68

Figura 33 - Micrografias após voltametrias: A) Superfície do RRDE, sendo I = Disco com Microcamada porosa de Printex com 1,0 % (m/m) de EA; II = Teflon; III = Anel de Platina. Micrografia B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Imagem simulada da topografia da superfície, em 3D, referente a superfície da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha

indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. A escala colorida está em μm 70

Figura 34 - Gráfico referente à comparação entre os valores de corrente obtidos na voltametria inicial e final, em 100 rpm, para avaliar a estabilidade da microcamada 72

Figura 35 - Gráfico de Voltametria linear em EDG de Printex 6L sem catalisador, utilizando os valores corrigidos de corrente. Pressão do N_2 e O_2 : 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} 74

Figura 36 - Gráfico comparativo de voltametrias lineares com valores de corrente corrigidos, para o EDG com carbono Printex 6L com diferentes quantidades de terc-butilantraquinona. Pressão do N_2 e O_2 : 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . 75

Figura 37 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio pelo tempo de experimento com EDG de Printex sem catalisador, representando cada curva para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo de $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito de 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 76

Figura 38 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio pelo tempo de experimento com EDGM de Printex com 0,5% (m/m) de TBA, representando cada curva para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo de $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito de 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 76

Figura 39 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio pelo tempo de experimento com EDGM de Printex com 1,0% (m/m) de TBA, representando cada curva para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo de $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito de 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 77

Figura 40 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio pelo tempo de experimento com EDGM de Printex com 2,0% (m/m) de TBA, representando cada curva para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo de $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito de 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 77

Figura 41 - Variação da concentração final de H_2O_2 em função do potencial estudado utilizando EDG composto de Printex 6L com 0,5%, 1,0% e 2,0% (m/m) de TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} 78

Figura 42 - Gráfico da constante cinética aparente global (k_{ap}) para a formação de H_2O_2 em função do potencial aplicado, considerando os 30 minutos iniciais de experimento, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} **80**

Figura 43 - Gráfico do consumo de energia (CE) para a formação de H_2O_2 em função do potencial aplicado, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} **82**

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores de porcentagem de H₂O₂	52
Tabela 2 – Valores número de elétrons total	53
Tabela 3 – Valores de porcentagem de H₂O₂	57
Tabela 4 – Valores número de elétrons total	58

Lista de Abreviaturas e siglas

POAs - Processos Oxidativos Avançados.

UV - Ultravioleta.

Foto-Fenton - Metodologia de degradação utilizando solução com sulfato de ferro e peróxido de hidrogênio e com incidência luminosa no comprimento de cada estudo.

In situ - síntese atrelada ao meio reacional.

EDG - Eletrodo de Difusão Gasosa

EDGs - Eletrodos de Difusão Gasosa

RRO - Reação de Redução de Oxigênio

Ads. - Abreviatura utilizada na Figura 2, página 5 e 29, significado: **adsorvido**.

e⁻ - elétrons

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

EA - 2-etil-9,10-antraquinona

(Q) - Quinonas

EDGM - Eletrodo de Difusão Gasosa Modificado.

EDGMs - Eletrodos de Difusão Gasosa Modificados.

RRDE - do inglês: Rotating Ring/Disk Electrode, do português: Eletrodo Rotatório de Disco e Anel.

PTFE - poli(tetrafluoretileno)

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado

Lista de Símbolos

r - raio

y - eixo

N - numero de coleta ou coleção, trata-se da relação das áreas do disco e do anel do RRDE.

(m/m) - relação mássica, entre a massa do soluto e a massa total da mistura de sólidos.

H₂O₂ % - Eficiência da geração de peróxido, em porcentagem.

I_a - corrente elétrica medida no anel do RRDE, em ampéres.

n_t - número de elétrons totais.

I_d - corrente elétrica medida no disco do RRDE, em ampéres.

ω - velocidade de rotação, em rotações por minuto.

rpm - rotações por minuto.

Pt/C - Platina depositada em matriz de carbono.

i - corrente total.

i_k - corrente cinética, corrente que depende do transporte de carga.

n - número de elétrons transferidos.

A - Área.

D - coeficiente de difusão do oxigênio.

ν - viscosidade cinemática da solução.

C_o - concentração saturada de O₂ na solução.

x - Colocado após o número significa aumento efetuado por uma lente no microscópio.

k_{ap} - Constante cinética aparente global.

Sumário

Prefácio

1 Introdução	17
1.1 Eletrodos de Difusão Gasosa	20
1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	21
1.3 Eletrodo Rotatório de Disco e Anel	24
2. Objetivos	26
2.1 Objetivos específicos	26
3 Parte Experimental	27
3.1.1 - Preparação dos pigmentos catalíticos	27
3.1.2 - Preparação da microcamada	28
3.1.3 - Preparação dos Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) e Eletrodos de Difusão Gasosa Modificados (EDGM)	28
3.2 Metodologia	29
3.2.1 RRDE	30
3.2.1.1 Microscopia Óptica	31
3.2.2 EDG	31
3.2.2.1 Espectroscopia de Absorção em Ultravioleta	32
4 Resultados e Discussão	33
4.1 Primeira Etapa: Estudo dos materiais em RRDE	33
4.1.1 - Preparação da microcamada porosa	33
4.1.2 - Voltametria Cíclica	34
4.1.2.1 - Voltametria Cíclica em Carbono Vítreo	35
4.1.3.1 - Voltametria Cíclica em microcamada porosa com Printex 6L	36
4.1.3.2 - Estudo voltamétrico das microcamadas porosas com TBA	38
4.1.3.3 - Voltametria Cíclica dos materiais com EA	41
4.1.4 - Estudo da RRO utilizando a Voltametria Linear	44
4.1.4.1 - Voltametria Linear do carbono vítreo	46
4.1.4.2 - Voltametria Linear do Printex 6L	47
4.1.4.3 - Voltametria Linear utilizando Pt/C 20,0 %	48
4.1.4.4 - Voltametria Linear dos Catalisadores com TBA	49
4.1.4.5 - Voltametria Linear das amostras com o composto EA	55
4.1.4.6 - Comparação dos resultados em RRDE	60

4.1.4.6.1 - Comparação entre os materiais por voltametria cíclica	60
4.1.4.6.2 - Comparação entre os catalisadores por voltametria linear	62
4.1.4.7 - Estudo da estabilidade da microcamada porosa	64
4.1.4.7.1 - Micrografias	64
4.1.4.7.2 - Estabilidade da microcamada por voltametria linear	71
4.2 Estudo em EDG e EDGM	73
4.2.1 Comportamento eletroquímico do EDG	73
4.2.2 Estudo da geração de H_2O_2 em Eletrodos de Difusão Gasosa	75
4.2.3 Estudo cinético da formação de H_2O_2	79
4.2.4 Consumo de energia	81
5 Conclusão	84
Referências	86
Anexo 1	91

1 Introdução

Atualmente, o desenvolvimento humano e a necessidade econômica intensificaram a geração de produtos agrícolas e industrializados. Subsequentemente, a quantidade de resíduos gerados nos processos também aumentou, assim como a pressão financeira e social para desenvolvimento sustentável, sendo necessário aumentar a pesquisa na área e desenvolver novos ou mais eficientes sistemas de tratamento de resíduos^[1].

Devido aos mais variados tipos de fontes desses resíduos, sua composição é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo os tipos de resíduos mais comuns os subprodutos de reações industriais, água de lavagem de maquinário, fármacos com validade vencida, rejeitos de indústrias de corante e alimentícios e efluentes urbanos e rurais em geral.

Os tratamentos convencionais utilizados no tratamento dos resíduos em efluentes são os processos físico-químicos, sendo os métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação, coagulação e flotação dos resíduos. Mas esses processos não tratam os resíduos, apenas há transferência de fase, formando lodo que será posteriormente incinerado ou será descartado em lixões municipais.

Há também o tratamento utilizando os processos químicos oxidativos, como a adição de cloro, ozônio e adição de peróxido de hidrogênio, por exemplo. Esses métodos de oxidação química são geradores de radical hidroxila, porém são processos que demandam tempo relativamente grande para promover a mineralização ou minimizar os compostos presentes no efluente a ser tratado.

Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) são os processos que geram radical hidroxila em grande quantidade e em tempo reduzido, comparativamente à oxidação química, sendo, os POAs, os mais utilizados nos tratamentos de efluentes industriais. Dentre os POAs, pode-se destacar que muitos são processos atrelados, como a utilização de ozônio com radiação UV, foto-Fenton, e a adição de peróxido de hidrogênio a esses processos auxilia na formação de radical $\text{OH}^\bullet$, aumentando a eficiência de degradação dos compostos^[2,3]. Porém, assim como todos os métodos citados anteriormente apresentam desvantagens, os POAs são processos que necessitam de alto investimento, o que pode torná-los inviáveis no tratamento de grandes quantidades de efluente.

Considerando a necessidade de tratamentos mais avançados, a necessidade de métodos alternativos como a aplicação da tecnologia eletroquímica^[1] pode oferecer um meio eficiente no tratamento dos resíduos e efluentes, por meio de reações redox através de reações diretas

entre o material a ser tratado e a superfície eletródica, ou em processos com espécies oxidantes geradas *in situ*^[3 - 5].

Dentre os processos citados, a utilização do peróxido de hidrogênio parece ser promissora, devido ao fato de o peróxido de hidrogênio ser um forte oxidante não seletivo, que pode ser aplicado tanto isoladamente, quanto em sistemas atrelados, como o processo utilizando Fenton e H₂O₂. A degradação utilizando eletro-Fenton com adição de peróxido de hidrogênio, apresentada na literatura, pode ser representada pelas reações 1,2 e 3, conforme citado por ROCHA *et al.*^[2,3]. A reação apresenta duas etapas, iniciando com a formação do radical hidroxila, como demonstrado na reação 1, e subsequentemente, com a regeneração do Fe⁺², conforme descrito nas reações 2 e 3^[6].

A adição de H₂O₂ ao processo com sulfato ferroso como catalisador para degradação pode ser considerada uma das técnicas mais eficientes para a degradação de compostos orgânicos, pois apresenta uma alta taxa de geração de radical hidroxila, técnica amplamente abordada na literatura^[6 - 8].

Considerando o exposto, nota-se que o peróxido de hidrogênio apresenta grande importância nas técnicas citadas, além de ser amplamente utilizado em outras áreas, como para esterilização de equipamentos hospitalares, em solução ou spray^[9], em síntese orgânica laboratorial e industrial, no branqueamento da celulose em indústrias de papel, por exemplo, sendo importante o estudo na geração deste reagente.

Uma das formas ainda utilizadas para a geração química do oxidante está descrita na patente de Kirchner *et al.*^[10], que consiste na utilização dos gases H₂ e O₂ pressurizados em uma solução orgânica contendo catalisadores orgânicos da classe das antraquinonas, realizado em reator, com temperatura alta. A reação de obtenção do peróxido de hidrogênio pode ser descrita segundo a Figura 1:

Figura 1 - Reação de obtenção do peróxido de hidrogênio proposta por Kirchner et al.^[10]

Como pode ser observada na Figura 1, a reação de obtenção do peróxido de hidrogênio ocorre utilizando antraquinonas. Segundo Kirchner *et al.*, a geração de peróxido de hidrogênio quimicamente é realizada em uma solução cujo solvente é o benzeno, pois a antraquinona não é solúvel em água. O sistema é saturado com $H_{2(g)}$, aquecido, pressurizado e também é utilizado paládio como catalisador para promover a hidrogenação dos grupamentos quinonas; após a formação da hidroquinona respectiva, o meio é novamente saturado, porém com a adição de $O_{2(g)}$, e novamente pressurizado, favorecendo a reação de formação do peróxido de hidrogênio e a recuperação da quinona respectiva. A reação é realizada até que se obtenha a concentração desejada de peróxido e depois é realizada uma extração líquido-líquido, para o meio aquoso^[10].

As condições experimentais de geração de H_2O_2 via química possuem desvantagens, como a utilização de meio orgânico como solvente sendo necessária a extração do produto alvo, a reação ocorre em sistemas com pressões e temperaturas altas, sendo que altas concentrações de peróxido podem causar explosão, a adição de catalisadores metálicos ao sistema, além de cuidados especiais na armazenagem e transporte do peróxido de hidrogênio^[11]. Outras propostas de síntese do peróxido foram estudadas, no interesse de amenizar as condições experimentais e otimizar a geração, como pode ser observado na literatura^[11 - 14].

Nomura *et al.*, propuseram como método alternativo a utilização de uma suspensão nanocoloidal com Pd-Au como catalisador, em presença de $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$ no meio reacional, promovendo a síntese direta de peróxido de hidrogênio^[12].

Thevenet *et al.*^[13] realizaram o estudo de geração de H_2O_2 utilizando os gases $\text{H}_{2(\text{g})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$ na presença de fibras com superfície recoberta de TiO_2 e água, aumentando a estabilidade do peróxido gerado, sendo outro método alternativo de síntese.

Outra proposta foi apresentada por Fu *et al.*^[14], utilizando uma célula combustível microbiana, promovendo a síntese através de reações eletroquímicas acopladas a um sistema microbiano.

Uma proposta de eletrogeração apresentada na literatura foi a utilização de um eletrodo tridimensional de carbono vítreo reticulado com solução saturada de O_2 , em meio básico, com NaOH ($\text{pH} = 11$), e o decaimento da quantidade de O_2 foi monitorado por um sensor de oxigênio dissolvido, e a quantidade de peróxido gerado foi monitorada por titrimetria, utilizando permanganato de potássio^[15]. Porém, foram observadas limitações quanto ao processo, devido à baixa solubilidade do O_2 em meio aquoso, o que diminui a eficiência no processo de síntese de H_2O_2 ^[16].

Nesse contexto, a proposta de eletrogeração do peróxido utilizando os eletrodos de difusão gasosa (EDG) demonstrou alta eficiência, comparativamente ao sistema anterior, quanto à geração *in situ*, como demonstrado na literatura^[17 - 19], pois a limitação da baixa solubilidade de O_2 a solução é retirada.

1.1 Eletrodos de Difusão Gasosa

Os EDGs são altamente porosos, com uma estrutura aberta rica em canais variados, sendo que grande parte destes canais interligam as duas superfícies maiores, de forma praticamente direta. Este tipo de eletrodo permite que o gás permeie na estrutura, sendo adsorvido de forma que auxilie na eficiência do seu consumo. Essa interação é promovida devido ao grande número de partículas catalíticas, distribuídas no interior da estrutura do eletrodo. Considerando que as partículas catalíticas reagem diretamente com o gás, o diâmetro dessas partículas deve ser muito pequeno, apresentando uma alta área superficial para estas partículas, o que afeta diretamente na eficiência do eletrodo, principalmente se tratando de reações eletroquímicas que utilizam gases como reagente^[20].

Para que ocorra a interação efetiva entre o gás e o eletrólito, o EDG ideal deve possuir um grande número de partículas catalíticas distribuídas ao longo de sua estrutura. Devido a estas características, um objetivo interessante no desenvolvimento dos EDGs é a escolha das

partículas catalíticas que serão utilizadas e sua atividade na reação de redução do O_2 (RRO), promovendo a formação de H_2O_2 .

1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A RRO é amplamente estudada na literatura, tanto com relação à geração de energia, nos estudos de célula a combustível, quanto nos mecanismos de geração do seu subproduto, o peróxido de hidrogênio, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismos da reação de redução do oxigênio (RRO), adaptado da literatura^[20]

O mecanismo da Figura 2 está adaptado de Wang & Hu *et al.*, sendo apresentado para meio ácido, não ocorrendo a formação do íon perhidroxila (HO_2^-), comumente formado em meio básico.

Como é observado na Figura 2 e como é conhecido na literatura, o oxigênio solubilizado na solução é adsorvido na superfície do eletrodo; a partir dessa etapa, há 3 sentidos de reação que podem ocorrer. O primeiro é o sentido direto (k_1), via 4 e^- , formando H_2O ; o sentido indireto (k_2 e k_3), inicialmente formando H_2O_2 (k_2), via 2 e^- , depois formando H_2O (k_3), via 2 e^- novamente^[21], e o sentido inverso (k_4) formando novamente O_2 . O mecanismo de interesse deste trabalho é o de formação do H_2O_2 (k_2), via 2 e^- , sendo desorvido da superfície do eletrodo para o meio da solução ($k_5 = \text{difusão}$).

É conhecida na literatura a utilização de eletrodos à base de carbono na RRO, sendo que esses tipos de eletrodo favorecem o mecanismo via $2 e^-$, gerando peróxido de hidrogênio^[20]. Há vários estudos subsequentes utilizando outros compostos como ftalocianina^[22, 23] e quinonas^[24 - 26], por exemplo, catalisando a reação para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Considerando como é quimicamente sintetizado o peróxido, foram utilizadas quinonas neste trabalho, no interesse de avaliar a capacidade eletrocatalítica das quinonas escolhidas, assim como sua eficiência na geração de H_2O_2 . Neste contexto, foram escolhidas as duas antraquinonas representadas nas Figuras 3 e 4, sendo semelhantes às antraquinonas utilizadas no processo químico de obtenção do oxidante. Essas quinonas são exemplos de catalisadores orgânicos da classe das antraquinonas, 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona, respectivamente.

Figura 3 - Estrutura molecular da 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA)

Figura 4 - Estrutura molecular da 2-etil-9,10-antraquinona (EA)

Os compostos classificados como quinona são largamente estudados na literatura como catalisadores para a geração de H_2O_2 , principalmente suportados em carbono, seguindo diversos mecanismos de redução de O_2 ^[24 - 26]. Guin et al. estudaram o uso de quinonas na eletrogeração de peróxido de hidrogênio em diferentes meios, sendo ácido, neutro e básico, utilizando a RRO^[25], sendo o meio básico o melhor meio para a geração de peróxido.

As reações de formação da hidroquinona a partir das quinonas (Q) são apresentadas abaixo:

A partir do exposto, a redução via $2 e^-$, para a quinona forma a chamada hidroquinona, composto importante nos processos de síntese do peróxido, pois a solução em presença de O_2 é favorável na geração do produto alvo^[24, 27].

Forti *et al.*^[24], realizou um trabalho com quinonas suportadas em carbono na geração de peróxido em meio ácido, visando utilizar o carbono como matriz condutora, adicionando a 2-etil-antraquinona como modificador, para avaliar a eficiência do modificador frente a geração de peróxido. Observou-se na literatura que a utilização das quinonas é promissora, pois a RRO utilizando estes modificadores tende a formação de peróxido, referencialmente^[27].

Nos estudos realizados por Huissoud & Tissot *et al.*^[28], houve a produção de peróxido pela redução eletroquímica da 2-etilantraquinona (EA), sendo utilizado eletrodo de carbono vítreo reticulado. Foi observado que na presença da EA, a síntese de peróxido foi muito superior com a adição do modificador, comparativamente a eletrodos sem o composto orgânico.

Considerando que quimicamente as quinonas são utilizadas na síntese do peróxido, e que eletroquimicamente, em estudos recentes, estes modificadores se demonstram promissores quanto à geração do H_2O_2 , tornando-se útil o estudo do mecanismo da reação de redução do oxigênio em diferentes potenciais e a consequente formação de H_2O_2 . Neste contexto, o estudo realizado neste trabalho está relacionado ao comportamento eletroquímico dos dois compostos escolhidos, avaliando também a quantidade desse material que deve ser utilizada na fabricação dos EDGs com modificadores, também chamados de EDGMs, para a geração de peróxido de hidrogênio *in situ*.

Visando estudar os mecanismos de redução do oxigênio utilizando as quinonas como modificadores, a técnica de eletrodos de disco-anel rotatório é a mais utilizada na literatura, permitindo a verificação e diferenciação entre os dois mecanismos de reação, relacionados à RRO, sendo que nesta técnica o eletrodo de anel é utilizado como sensor para captar a produção de peróxido de hidrogênio proveniente do eletrodo de trabalho.

1.3 Eletrodo Rotatório de Disco e Anel

Como visto na literatura, a técnica de eletrodos rotatórios de disco e anel (RRDE, do inglês: “*Rotating Ring Disk Electrode*”) é bastante utilizada no monitoramento do peróxido de hidrogênio produzido a partir do eletrodo de disco^[21, 29].

O estudo eletroquímico utilizando o RRDE consiste em utilizar o mecanismo hidrodinâmico aplicado no eletrodo de trabalho, renovando as espécies eletroativas na superfície do eletrodo e permitindo que os produtos gerados no disco sejam detectados no anel. O sistema hidrodinâmico obtido quando é aplicada uma rotação ao RRDE está demonstrado na figura 5.

Figura 5 - Representação do sistema hidrodinâmico devido à rotação aplicada ao RRDE e do deslocamento periférico da solução^[21, 30]

O sistema hidrodinâmico promove a convecção forçada de solução, promovendo a renovação das espécies que serão oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo recoberto por microcamada porosa, onde irá ocorrer a RRO, e outras reações paralelas; e a solução contendo os produtos gerados no disco. O fluxo do eletrólito que passou pelo disco, passa imediatamente sobre a superfície do anel polarizado anodicamente, em um potencial específico para a oxidação de H_2O_2 , via 2e^- , havendo uma contribuição em valores de corrente no anel, devido à oxidação do H_2O_2 a H_2O . No caso da reação direta, reduzindo o O_2 à água, via 4e^- , não serão detectados valores de corrente no anel, sendo possível diferenciar os mecanismos de redução do oxigênio envolvendo 2 ou 4 elétrons^[31].

Neste trabalho, utilizou-se um eletrodo do tipo RRDE para promover a eletrogeração de peróxido de hidrogênio no disco e analisar o peróxido gerado no anel, porém, não é

possível identificar todas as reações atreladas na superfície do disco, no eletrodo de trabalho, sendo necessária a utilização do anel como sensor, sendo polarizado em um potencial específico constante promovendo a reação com o produto alvo. Portanto, várias técnicas eletroquímicas são aplicadas para avaliar o perfil eletroquímico do eletrodo, como a voltametria de varredura linear, mantendo o anel em potencial constante para promover a oxidação do peróxido de hidrogênio, sendo possível analisar a eficiência na síntese do produto alvo.

No estudo dos materiais compostos por Printex 6L, como matriz condutora e os modificadores, sendo as duas quinonas selecionadas para este trabalho, será utilizada a técnica de preparação da microcamada porosa, adicionada à superfície do disco do RRDE. Essa técnica auxilia no estudo do comportamento eletroquímico do material, sendo possível estudar diferentes materiais ou diferentes concentrações do mesmo material, utilizando sempre o mesmo RRDE. Essa técnica consiste no gotejamento e secagem do material, anteriormente disperso em alguma solução, promovendo o recobrimento do disco do RRDE, conforme será melhor descrito na Parte Experimental desse trabalho.

Portanto, a escolha da técnica de eletrodo disco-anel rotatório visa realizar uma análise mais precisa dos mecanismos relacionados à RRO, na eletrossíntese de H_2O_2 , em função da concentração dos modificadores escolhidos.

2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho é promover a eletrogeração do peróxido de hidrogênio utilizando um eletrodo de difusão gasosa, com a adição de modificadores, estudando o comportamento eletroquímico do EDGM. Foram utilizados dois compostos orgânicos neste trabalho, visando avaliar o comportamento eletroquímico dos mesmos quanto à eletrosíntese do H_2O_2 . Os compostos são quinonas da mesma classe dos compostos utilizados na literatura para a geração de peróxido de hidrogênio via química.

O objetivo deste trabalho pode ser separado em duas etapas, sendo a primeira etapa o estudo do mecanismo de eletrogeração do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, utilizando compostos orgânicos da classe das quinonas (2-terc-butil-9,10-antraquinona e o 2-etil-9,10-antraquinona), selecionando qual o melhor modificador dentre os dois compostos e qual a melhor adição mássica de modificador deve ser adicionada a matriz condutora. Como metodologia de estudo, foram aplicadas as técnicas voltamétricas (cíclica e Linear), utilizando o eletrodo de trabalho RRDE, sendo que o disco do eletrodo foi recoberto utilizando a microcamada porosa dos materiais, no interesse de testar o comportamento eletroquímico do Printex 6L com e sem os modificadores.

A segunda etapa consiste na utilização dos materiais que apresentarem melhor eficiência na primeira etapa do trabalho, para confeccionar eletrodos de difusão gasosa modificados (EDGM), maximizando a eficiência da RRO, visando favorecer a síntese do H_2O_2 , pelo mecanismo de 2e^- , estudando o rendimento desta síntese.

3 Parte Experimental

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de preparação dos catalisadores, a aplicação de técnicas voltamétricas, nas análises de atividade de cada catalisador, e microscopia ótica para avaliar a estabilidade da microcamada. No estudo utilizando os eletrodos de difusão gasosa serão aplicadas técnicas de voltametria e cronoamperometria, promovendo, respectivamente, a ativação dos eletrodos de difusão gasosa e a geração de peróxido.

3.1.1 - Preparação dos materiais catalíticos

As amostras foram preparadas utilizando o carbono Printex 6L (DEGUSSA do Brasil Ltda.) como matriz eletrocondutora. Os catalisadores escolhidos para geração de peróxido de hidrogênio foram os compostos orgânicos pertencentes ao grupo das quinonas: 2-terc-butilantraquinona 98% (SIGMA – ALDRICH) (identificada como TBA neste trabalho) e 2-etilantraquinona 97% (SIGMA – ALDRICH) (identificada como EA neste trabalho).

As quinonas utilizadas neste trabalho foram dispersas na matriz de carbono Printex, utilizando-se álcool isopropílico P.A. 99,5% (QUEMIS) como dispersante. A dispersão foi agitada mecanicamente, utilizando agitadores magnéticos, durante 20 minutos. O material foi seco em estufa a 50° C, por 3 horas. Após a secagem, o material foi homogeneizado mecanicamente, para diminuir o tamanho dos grânulos, e armazenado em recipientes de vidro âmbar.

Os materiais utilizados neste trabalho foram preparados adicionando diferentes porcentagens em massa (% m/m) dos catalisadores na matriz condutora, sendo a massa de quinona pela massa final da amostra. As porcentagens escolhidas foram: 0,1%; 0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0% e 5,0%. Estas amostras foram preparadas com cada quinona, individualmente, totalizando 7 (sete) amostras com TBA e Printex 6L, 7 (sete) amostras com EA e Printex 6L, 1 (uma) amostra com Printex 6L. Como material de referência para a reação de redução de O₂ envolvendo 4 elétrons foi utilizada platina suportada em carbono Vulcan XE-72 a 20% (m/m) (Pt/C, ETEC).

3.1.2 - Preparação da microcamada

Para realizar as análises eletroquímicas, utilizou-se a técnica da microcamada porosa sobre um eletrodo rotatório de disco e anel (RRDE), com um disco de carbono vítreo monolítico e um anel de platina. As microcamadas foram preparadas sobre o disco de carbono vítreo, e os materiais utilizados foram os catalisadores com as diferentes porcentagens de quinonas.

As microcamadas foram preparadas em uma dispersão em água ultrapura (Milli-Q da MILLIPORE), sempre na proporção de 1,0 mg de amostra para 1,0 mL de água. A dispersão foi submetida à agitação em ultrassom, durante 4 minutos. Após a agitação, foi gotejada uma alíquota de 20 μL sobre o disco de carbono vítreo do RRDE, e a microcamada foi seca sob fluxo de 1,0 mL min^{-1} de N_2 .

3.1.3 - Preparação dos Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) e Eletrodos de Difusão Gasosa Modificados (EDGM)

Os eletrodos de difusão gasosa foram preparados sem a adição de catalisadores (EDG), e com a adição das quinonas (EDGM), utilizando-se a matriz condutora de carbono Printex 6L. Como aglomerante hidrofóbico foi utilizada uma emulsão de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) e como coletores de corrente foram utilizadas chapas perfuradas de aço inox. Nos EDGMs, foram adicionadas também as quinonas, nas melhores porcentagens em massa, selecionadas previamente pelas análises em RRDE. Todo o processo de obtenção desse tipo de eletrodo está ilustrado na Figura 6.

A massa eletródica necessária para construção dos EDG e EDGM foi preparada pelo método coloidal, que consiste em dispersar a massa do condutor em água ultrapura, sendo adicionada posteriormente uma solução de PTFE em massa equivalente a 20% com relação à massa total da amostra; a suspensão obtida é filtrada a vácuo para remoção da água. A massa resultante é seca em estufa e prensada em um molde de aço a quente (aproximadamente a 320 $^{\circ}\text{C}$), sob uma pressão de aproximadamente 200 kg cm^{-2} , conforme descrito na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma de processo de preparação dos eletrodos de difusão gasosa

3.2 Metodologia

Foram efetuadas análises eletroquímicas dos materiais, utilizando a técnica de microcamada porosa em eletrodo rotatório de disco e anel. Usou-se a técnica de voltametria cíclica, com intuito de avaliar o comportamento eletroquímico dos catalisadores, no intervalo de potencial de trabalho, e de voltametria linear, promovendo a reação de redução de oxigênio sobre o disco de carbono vítreo, em um determinado intervalo de potencial de estudo, e analisando, simultaneamente, os valores de corrente obtidos no anel de platina, em potencial constante, decorrentes da reação de oxidação do peróxido de hidrogênio sobre o anel.

Nos eletrodos de difusão gasosa, as técnicas aplicadas foram à voltametria linear, promovendo a ativação do eletrodo, retirando os óxidos formados na superfície, e a cronoamperometria, que consiste na aplicação de potenciais constantes, o que promove a geração de peróxido de hidrogênio em maior escala, comparada à geração em RRDE.

Utilizou-se a técnica de espectroscopia ultravioleta para a quantificação do H₂O₂ eletrogerado em função do tempo de experimento, durante os experimentos cronoamperométricos. O H₂O₂ foi previamente estabilizado utilizando (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O,

formando um complexo cromóforo, fotossensível para o comprimento de onda máximo de 350 nm.

Foram realizadas análises de Microscopia Óptica, avaliando qualitativamente a estabilidade das microcamadas porosas secas depositadas em RRDE, antes e depois das análises voltamétricas.

3.2.1 RRDE

Utilizou-se um eletrodo rotatório de disco e anel como eletrodo de trabalho, sendo composto por um disco de carbono vítreo e um anel de platina, com relação entre áreas do disco e do anel de $N = 0,37$ (coeficiente de coleção); contra-eletrodo de Platina com área geométrica maior que a área do disco do eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de calomelano saturado (ECS). O potenciostato utilizado foi um sistema de bi-potenciostato modelo PGSTAT-302N com módulo de disco e anel rotatório modelo AFE7R9GCpt da Pine Research Instrumentation com coeficiente de coleção $N = 0,37$. A célula utilizada foi uma de três compartimentos como representado na Figura 7.

Utilizou-se, para cada experimento, 150 mL de uma solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo saturada inicialmente com $N_{2(g)}$ para analisar possíveis reações paralelas com o eletrólito, e, posteriormente, com $O_{2(g)}$.

O intervalo de potencial de estudo para a voltametria cíclica no disco foi de $+0,6 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$ vs. ECS, em velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} . Para a voltametria linear no disco, foi utilizado o intervalo de estudo de $0,4 \text{ V}$ a $-1,0 \text{ V}$ vs. ECS; com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . O potencial aplicado no anel do eletrodo de trabalho foi fixo: $+1,0 \text{ V}$.

Figura 7 - Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios com RRDE. (A) eletrodo rotatório de disco e anel, (B) e (E) contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O capilar de Luggin é representado pela letra (D) e a placa de vidro sinterizado que separa o compartimento do contra-eletrodo, pela letra (C)

3.2.1.1 Microscopia Óptica

Foram obtidas micrografias utilizando um microscópio ótico da Hirox Company (Ltd.), modelo Digital Microscope KH - 7700 e foram utilizadas lentes com capacidade de aumento de 300 vezes, 700 vezes e 1500 vezes.

As micrografias foram utilizadas para comparar as superfícies sem e com adição de microcamada porosa, sendo comparada também a diferença entre microcamada com Printex 6L sem e com catalisador. Obtiveram-se também micrografias de microcamada porosa com catalisador antes e depois das análises de voltametria, para avaliar a estabilidade da microcamada.

3.2.2 EDG

Para os ensaios de geração de H_2O_2 utilizando os eletrodos EDG e EDGM, foi usada uma célula eletroquímica de bancada, conforme esquematizado na Figura 8. A célula eletroquímica de bancada apresenta um compartimento com três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDG ou EDGM), como contra-eletrodo (fio de platina) e eletrodo de referência (ECS). As análises foram realizadas nesta célula eletroquímica de bancada (Figura 8), utilizando 400 mL de eletrólito suporte composto pela mistura de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi mantido sob agitação mecânica e controle de temperatura da célula, utilizando um banho termostatzado, a 20° C . Nos ensaios eletroquímicos foram utilizadas as técnicas de voltametria linear, no intervalo de 0,0 V até -3,5 V (vs ECS), e técnica de cronoamperometria, em sete potenciais fixos para cada experimento, no intervalo -

$1,4 \text{ V} \leq E \leq -0,7 \text{ V}$ (vs ECS), para estudo de geração do H_2O_2 *in situ*. Foi utilizado um sistema de potenciostato Autolab modelo PGSTAT-30 com módulo de alta corrente.

Figura 8 - Representação esquemática da célula eletroquímica de bancada: (A) EDG; (B) eletrodo de referência(ECS) e (C) contra-eletrodo de platina

3.2.2.1 Espectroscopia de Absorção em Ultravioleta

Durante a cronoamperometria aplicada nos eletrodos EDG ou EDGM, foram retiradas alíquotas de 0,5 mL, de 5 em 5 minutos nos primeiros 30 minutos de experimento, de 10 em 10 minutos até completar 60 minutos de experimento e, duas alíquotas no intervalo de 15 minutos até completar 90 minutos de experimento. As alíquotas foram adicionadas a tubo de ensaio contendo 4,5 mL de uma solução com $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio ácido, com concentração de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para a solução final contendo o peróxido de hidrogênio, realizaram-se análises de absorção em ultravioleta, no comprimento de onda máximo de 350 nm. Através da equação de Lambert-Beer, foi possível calcular a concentração de peróxido de hidrogênio em cada alíquota.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram realizados em duas etapas, sendo a primeira referente ao estudo utilizando as técnicas voltamétricas e o eletrodo rotatório de disco e anel (RRDE), como eletrodo de trabalho, no interesse de selecionar qual material apresenta a melhor eficiência na eletrogeração de peróxido de hidrogênio, e qual quantidade adicionada em massa de quinona na matriz condutora apresentou a melhor eficiência. A segunda etapa deste trabalho consistiu na preparação de eletrodos de difusão gasosa (EDG), com o composto electrocatalítico selecionado na etapa anterior, utilizando a mesma proporção mássica.

4.1 Primeira Etapa: Estudo dos materiais em RRDE

Nesta etapa inicial, são apresentados os resultados obtidos, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e linear, para avaliar a eficiência catalítica dos materiais utilizados, e as micrografias obtidas, para analisar a estabilidade da microcamada porosa nos experimentos.

4.1.1 - Preparação da microcamada porosa

Na preparação de cada microcamada porosa, sempre foram adicionados 3,0 mg de modificador em 3,0 mL de água ultrapura, formando uma dispersão na proporção de 1 mg para 1 mL. Após a dispersão, foram depositados 20 μL sobre o disco de carbono vítreo (área = 0,2475 cm^2) do RRDE, e após secagem sob fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$, a massa final sobre o disco é de 80,8 $\mu\text{g cm}^{-2}$, aproximadamente. A preparação da microcamada foi adaptada da literatura^[15, 17].

Na preparação das dispersões dos materiais com printex 6L e compostos orgânicos, observou-se que com adição maior que 3,0 % em massa das quinonas escolhidas não havia homogeneização da solução, mesmo utilizando dispersão por ultrassom por 10 minutos, indicando que o material adquire um maior caráter hidrofóbico com o aumento da quantidade de quinona adicionada. O Printex 6L sem adição do modificador se dispersa facilmente em água ultrapura, não sendo necessária a dispersão por ultrassom, devido possivelmente a grupos polares presentes em sua matriz, o que permite sua solubilidade em água. Porém, para manter o mesmo procedimento, as dispersões sempre foram submetidas à agitação por ultrassom.

4.1.2 - Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada no intuito de analisar se os compostos orgânicos escolhidos apresentam como resposta, pares redox dentro do intervalo de potencial de estudo, e se há possível reversibilidade, característica comum de um catalisador. Para todos os experimentos voltamétricos, utilizaram-se sempre os mesmos parâmetros, como eletrólito nas mesmas concentrações de K_2SO_4 e H_2SO_4 , com solução saturada de $N_{2(aq)}$, em temperatura ambiente sempre em torno de $25^\circ C$. Utilizou-se também sempre o mesmo eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e eletrodo auxiliar de Platina, com área total superior a área do eletrodo de trabalho.

O mecanismo de oxirredução das quinonas utilizadas neste trabalho é adaptado da literatura^[25, 26], sendo mostrado na figura 9.

Figura 9 - Mecanismo de oxidação e redução em meio ácido das antraquinonas, sendo o grupo (-R = -terc-butil; ou -etil), em solução saturada de N_2 , sendo [A] = antraquinona; e [B] = hidroquinona

O mecanismo de oxirredução proposto na Figura 9 está relacionado à formação da hidroquinona, de [A] para [B], quando o eletrodo de trabalho é polarizado em potenciais mais negativos, devido ao efeito de redução do composto em meio ácido, sendo adicionado H^+ ao composto, e adicionado dois elétrons, o que promove a perda da aromaticidade do composto [B], diminuindo o efeito de deslocamento de densidade eletrônica nos anéis. Com a polarização do eletrodo em potenciais mais positivos, [B] é oxidada, liberando os hidrogênios anteriormente adicionados, e sendo retirados 2 (dois) elétrons, de [B] para [A], causando a

recuperação da aromaticidade do composto [A], conseqüentemente recuperando sua estabilidade.

Com o objetivo de avaliar possíveis contribuições do eletrodo de trabalho e da matriz condutora escolhida, realizaram-se voltametrias cíclicas utilizando o eletrodo de trabalho sem microcamada porosa, ou seja, apenas sobre o carbono vítreo, e com microcamada porosa composta apenas de Printex 6L sem catalisador. Subsequentemente, para iniciar os estudos com os compostos orgânicos, novamente foram realizadas voltametrias cíclicas com os materiais compostos de Printex 6L com adições mássicas de TBA, ou com 2-etilantraqüinona EA.

4.1.2.1 - Voltametria Cíclica em Carbono Vítreo

Para analisar possíveis contribuições, em termos de valores de corrente, do carbono vítreo do eletrodo de trabalho, a técnica de voltametria cíclica foi aplicada para avaliar possíveis pares redox no intervalo de potencial de estudo. É esperado que dentro do intervalo de potencial escolhido não ocorra resposta de pares redox.

A varredura de potencial utilizada na voltametria cíclica foi no intervalo de 0,6 V até - 0,6 V, retornando a 0,6 V (vs. ECS). A Figura 10 representa o voltamograma do carbono vítreo do RRDE.

Figura 10 - Voltametria Cíclica em RRDE, técnica aplicada em carbono vítreo, no intervalo de +0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturado de $\text{N}_{2(\text{g})}$. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em 0,6 V

Foi observado na Figura 10 que, dentro do intervalo de potencial escolhido, não há a formação de pares redox, apresentando corrente não faradáica por grande parte do intervalo de potencial estudado. É observado também que há a redução de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ em potenciais mais negativos formando $\text{H}_{2(\text{g})}$ na superfície do eletrodo, a partir de -0,35 V (vs. ECS), comumente apresentado na literatura^[21].

Considerando que os valores de corrente obtidos na voltametria cíclica do carbono vítreo são da ordem de μA , são esperados valores maiores de corrente, devido à adição da microcamada porosa sobre a superfície do carbono vítreo, pois, como citado na literatura^[21], a resistividade de um eletrodo poroso geralmente é maior comparada à de um eletrodo plano, devido a mecanismos de adsorção e dessorção de cada tipo de eletrodo.

4.1.3.1 - Voltametria cíclica em microcamada porosa com Printex 6L

Considerando que os estudos de eficiência catalítica das quinonas foram realizados utilizando o pigmento condutor Printex 6L como matriz condutora, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, obtendo os valores de corrente apresentados na Figura 11. Para avaliar possíveis contribuições da matriz condutora, e em caráter comparativo, utilizou-se o mesmo

intervalo de potencial do estudo em carbono vítreo e os valores de corrente obtidos na Figura 10.

Figura 11 - Voltamograma cíclico da microcamada porosa de carbono Printex 6L, no intervalo de potencial de 0,6 V a -0,6 V (vs. ECS), com velocidade de varredura de $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturado de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Para fins de comparação, foi adicionado o voltamograma do carbono vítreo. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em 0,6 V

É possível observar que na Figura 11, os valores de corrente obtidos na análise da microcamada porosa foram maiores comparados aos valores de corrente obtidos com o carbono vítreo, sendo possível relatar o aumento no efeito de histerese com a adição da microcamada porosa na superfície do carbono vítreo. Esta diferença pode estar relacionada ao aumento na resistividade do eletrodo de trabalho devido à adição da microcamada porosa, pois há diferença nos mecanismos de interação do eletrólito com um eletrodo plano, como o carbono vítreo, e um eletrodo com a rugosidade da microcamada porosa, como citado na literatura^[21, 32].

Observou-se também que os valores de corrente, apesar de maiores para a microcamada, comparados ao carbono vítreo polido, não apresentam picos de oxidação e redução, ou seja, regiões com contribuição faradáica que possa interferir nas análises utilizando os materiais com quinonas, dentro do intervalo de potencial deste estudo.

Pode ser observado também que houve um aumento nos valores de corrente em potenciais mais negativos, relacionados novamente a reação de redução do H^+ presente em

solução, formando $H_{2(g)}$, sendo que, os valores de corrente obtidos para a microcamada porosa foram maiores comparado ao carbono vítreo polido, não sendo interessante aumentar a janela de potencial para valores mais negativos, pois a contribuição faradaica devido à redução do H^+ contribuiria negativamente para as análises de voltametria cíclica.

A partir dos resultados obtidos para a microcamada porosa com Printex 6L sem catalisador, foram realizados experimentos utilizando os materiais com catalisador orgânico, no interesse de estudar possíveis contribuições faradaicas coerentes com o processo de formação de hidroquinonas, [B], a partir da redução das quinonas iniciais, [A], como mostrado na Figura 9, e coerentes também com o processo de formação das quinonas, a partir das hidroquinonas respectivas.

4.1.3.2 - Estudo voltamétrico das microcamadas porosas com TBA

No estudo do comportamento redox dos materiais com TBA, preparados conforme descrito na parte experimental deste trabalho, utilizou-se novamente a técnica de voltametria cíclica, no mesmo intervalo de potencial aplicado nos estudos com microcamada de Printex 6L sem modificador e com carbono vítreo, visando comparar os valores de corrente obtidos para cada material.

As Figuras 12 e 13 apresentam todos os voltamogramas dos materiais com TBA, variando as porcentagens mássicas de adição da quinona ao Printex 6L, também foi incluído os voltamogramas da microcamada porosa com Printex 6L sem quinona e o voltamograma do carbono vítreo, por motivos de comparação. A diferença entre as duas figuras está no intervalo de potencial, sendo a Figura 12, o voltamograma no intervalo de potencial de estudo, e a Figura 13 o intervalo de potencial demonstrando preferencialmente a região com contribuição faradaica.

Figura 12 - Voltamograma cíclico de cada microcamada porosa, sendo comparados os valores de corrente obtidos para cada material, no intervalo de 0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , saturado de $\text{N}_{2(\text{g})}$. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em 0,6 V. O retângulo tracejado representa o intervalo de potencial selecionado para a Figura 13

Figura 13 - Destaque do intervalo 0 a -0,4 V (vs. ECS) da Figura 12

No voltamograma mostrado na Figura 12, pode-se observar que há picos de redução e oxidação em cada amostra, com exceção do carbono vítreo e do Printex 6L sem quinona. Os diferentes valores de corrente obtidos no intervalo de -0,1 V a -0,4 V (vs. ECS) para cada material com TBA indicam que, com o aumento da adição da quinona, há um aumento na amplitude de corrente neste intervalo de potencial.

Foi observado também na Figura 12 que na região sem contribuição faradaica, ou seja, no intervalo de potencial entre -0,1 V e 0,6 V (vs. ECS), os valores de corrente obtidos nas análises de cada microcamada porosa com composto orgânico são muito próximos, indicando que a resistividade da microcamada porosa é semelhante, o que indica também reprodutibilidade na preparação da microcamada porosa em cada experimento. Porém, os materiais que possuem o composto possivelmente são mais resistivos do que o Printex sem quinona, devido à diferença entre seus valores de corrente no mesmo intervalo de potencial, como apresentado na Figura 12.

Utilizando a Figura 13, observa-se que há picos, no sentido de redução, no intervalo de potencial variando entre -0,35 V e 0,10 V (vs. ECS), possivelmente relacionados ao mecanismo de formação das hidroquinonas, conforme apresentado na Figura 14, sendo o sentido de reação de [A] para [B]. No sentido de oxidação, no intervalo de potencial de 0,10 V a -0,38 V (vs. ECS), os hidrogênios ligados aos grupos quinona são retirados, formando novamente a TBA, seguindo o mecanismo proposto na Figura 14, no sentido [B] para [A]. O mecanismo redox das quinonas, em meio ácido, é apresentado em etapa única na literatura^[25, 26].

Como a concentração de oxigênio presente em solução é muito baixa, devido ao período de saturação do eletrólito com $N_{2(g)}$, sob fluxo de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, é esperado que não ocorra formação de peróxido de hidrogênio mensurável nesta etapa do estudo.

Figura 14 - Mecanismo de reação em meio ácido para TBA, sendo o equilíbrio apresentado entre [A] e [B] em solução saturada de N_2 , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O_2

4.1.3.3 - Voltametria Cíclica dos materiais com EA

Para avaliar a capacidade catalítica de outra quinona similar à TBA foi utilizada a EA sendo necessário analisar se o comportamento redox dos materiais com EA é similar aos com TBA. Portanto, foram preparados materiais com EA, conforme descrito na parte experimental deste trabalho.

Foi utilizada novamente a técnica de voltametria cíclica, no mesmo intervalo de potencial de todos os estudos de voltametria cíclica anteriores, para comparar os valores de corrente obtidos para cada material.

Nas Figuras 15 e 16 estão representados todos os voltamogramas dos materiais com catalisador EA, variando as porcentagens mássicas de adição da quinona ao Printex 6L. A diferença entre as duas figuras está no intervalo de potencial, sendo a Figura 15, o voltamograma no intervalo de potencial de estudo, e a Figura 16, o intervalo de potencial demonstrando preferencialmente a região faradaica.

Figura 15 - Voltamograma cíclico de cada microcamada porosa contendo EA, sendo comparados os valores de corrente obtidos para cada material, no intervalo de 0,6 V à -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturado de $\text{N}_{2(\text{g})}$. As setas indicam o sentido da varredura de potencial, iniciando-se em +0,6 V (vs ECS)

Figura 16 - Destaque do intervalo 0 a -0,4 V (vs. ECS) da Figura 15

Na Figura 15, observa-se que, no intervalo de -0,6 V a -0,4 V (vs. ECS), as amostras de 0,5 % e 3,0 % apresentam valores de corrente maiores do que para os outros materiais com EA, em valores mais negativos de potencial, que corresponde à redução de H^+ em solução, formando H_2 na superfície do eletrodo de trabalho, conforme descrito anteriormente.

Observou-se também que a região não faradaica, cujo intervalo de potencial está entre -0,1 V a 0,6 V (vs. ECS), na Figura 15, apresenta praticamente os mesmos valores de corrente para as amostras acima de 0,1% de EA, um possível indicativo de que a resistividade da microcamada porosa é semelhante. Para a amostra de 0,1 % (m/m) de EA, devido à baixa quantidade de quinona adicionada à matriz condutora, este material apresentou resistividade da microcamada próxima à da amostra de Printex 6L sem quinona.

Utilizando a Figura 16, observa-se pico no sentido de redução, no intervalo de potencial variando entre -0,4 V a 0,10 V (vs. ECS), relacionado ao mecanismo de formação da hidroquinona respectiva, de [A] para [B], adicionando dois H^+ e dois elétrons à quinona, conforme apresentado na Figura 17. No sentido de oxidação, no intervalo de potencial de 0,10 V a -0,38 V (vs. ECS), aproximadamente, os hidrogênios ligados aos oxigênios do grupo quinona e dois elétrons são retirados, formando novamente a EA, no sentido [B] para [A], conforme o equilíbrio apresentado na Figura 17. O par redox para a amostra com 3,0% (m/m) de EA apresentou um deslocamento de potencial de aproximadamente 25 mV.

Como a concentração de oxigênio presente em solução é muito baixa, devido ao período de saturação do eletrólito com $N_{2(g)}$, espera-se que não ocorra formação de peróxido de hidrogênio mensurável.

Figura 17 - Mecanismo de reação em meio ácido para EA, sendo o equilíbrio apresentado entre [A] e [B] em solução saturada de N_2 , e a formação de peróxido de hidrogênio quando o meio está saturado de O_2

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que as quinonas apresentam resposta eletroquímica no intervalo de potencial de estudo, e que no sentido de varredura de potencial de 0,6 V a -0,6 V (vs. ECS) ocorre a redução das quinonas, havendo a formação das hidroquinonas.

Considerando como é gerado o peróxido de hidrogênio industrialmente, como foi citado no capítulo de introdução deste trabalho, o interesse na formação das hidroquinonas eletroquimicamente é amenizar as condições industriais apresentadas e, subsequentemente promover a formação do peróxido de hidrogênio quimicamente quando o ambiente estiver saturado com oxigênio, promovendo a RRO^[35], sendo então realizado o estudo da RRO utilizando a técnica de voltametria linear.

4.1.4 - Estudo da RRO utilizando a Voltametria Linear

Nesta parte do trabalho, foi utilizada a técnica de voltametria linear na análise das quinonas escolhidas promovem a reação de formação do $H_2O_{2(aq)}$ em solução, sendo utilizado

como material de referência para RRO, envolvendo a reação de 4 elétrons, a platina dispersa em carbono (Pt/C) com 20% em massa de platina^[35].

É esperado que a reação de formação do peróxido de hidrogênio seja por via eletroquímica - química, para a reação de formação do peróxido de hidrogênio, e que o mecanismo seja de acordo com o proposto na Figura 2.

Foi realizado estudo da RRO utilizando a técnica de voltametria linear, sendo feito o experimento em duas etapas para cada material estudado. Na primeira etapa, o eletrólito foi mantido saturado com $N_{2(g)}$ durante as voltametrias; subsequentemente o eletrólito foi saturado com $O_{2(g)}$, para promover o estudo da RRO nos materiais utilizados.

O objetivo desta pré-análise utilizando $N_{2(g)}$ é avaliar possíveis reações do eletrodo de trabalho com o eletrólito. A análise dos resultados consiste inicialmente em subtrair dos valores de corrente obtidos com eletrólito saturado de $O_{2(g)}$, os valores de corrente com eletrólito saturado de $N_{2(g)}$. Portanto, todos os resultados apresentados nos voltamogramas abaixo, relacionados com a RRO, foram corrigidos descontando as correntes dos experimentos com $N_{2(g)}$.

Os diferentes valores de correntes para o disco e para o anel, sendo menor para o anel do que no disco, são devidos à área de cada eletrodo. O anel de platina apresenta uma área superficial menor que a área do disco de carbono vítreo, e a relação entre as áreas é fornecida pelo fabricante, sendo chamado comumente de coeficiente de coleção, que para este eletrodo é de 0,37.

4.1.4.1 - Voltametria Linear do carbono vítreo

Nesta etapa do estudo, como o carbono vítreo como substrato pode apresentar alguma contribuição faradaica na reação de redução de oxigênio, é interessante avaliar se há essa contribuição no intervalo de potencial utilizado neste trabalho. Os resultados de voltametria linear para o carbono vítreo estão apresentados nas Figuras 18 e 19, sendo que, na Figura 18, os resultados estão apresentados no mesmo intervalo de valores de corrente obtido para todos os voltamogramas lineares. Na Figura 19 está apresentado o gráfico de voltametria linear, mostrado os valores de corrente de maneira expandida.

Figura 18 - Gráfico de voltametria linear do RRDE com disco de carbono vítreo, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de $+0,4 \text{ V}$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 19 - Destaque da Figura 18 com expansão de escala de corrente

Nas Figuras 18 e 19 pode-se observar que os valores de corrente para RRO utilizando apenas o carbono vítreo não são expressivos no intervalo de potencial de estudo, sendo possível valores de corrente maiores, em potenciais mais negativos. Portanto, a influência do carbono vítreo nas análises é muito baixa, dentro do intervalo de estudo deste trabalho.

A aplicação de potenciais mais negativos pode resultar em interferências nas análises devido à formação de $H_{2(g)}$ no eletrodo de trabalho; outro fator importante é o custo energético para promover a geração de peróxido.

4.1.4.2 - Voltametria linear do Printex 6L

Após avaliar a contribuição do carbono vítreo, foi analisado se a matriz condutora, Printex 6L, apresenta alguma atividade na geração de peróxido, no intervalo de potencial de estudo. Novamente utilizou-se a técnica de voltametria linear para avaliar a eficiência do material, e os resultados obtidos que estão apresentados na Figura 20.

O gráfico apresentado na Figura 20 é composto por dois gráficos, sendo um relacionado aos resultados obtidos no disco do eletrodo de trabalho, e o outro está relacionado às correntes obtidas no anel de platina^[15, 20, 28, 33]. Os valores obtidos no disco estão relacionados à RRO e a outras possíveis reações acopladas, dentro do intervalo de potencial de estudo, enquanto que no anel, a reação analisada é a de redução do peróxido de hidrogênio, como representada na Figura 2.

Figura 20 - Gráfico de voltametria linear do RRDE com disco com microcamada porosa de Printex pura, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de $+0,4 \text{ V}$ a $-0,8 \text{ V}$ (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Observa-se que os valores de corrente no disco e no anel aumentam, com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho, fato este relacionado à reposição de $\text{O}_{2(\text{aq})}$ na superfície do eletrodo, devido ao mecanismo de convecção forçada, imposta pelo eletrodo rotatório^[21, 32]. A geração de peróxido no disco e a redução do peróxido de hidrogênio no anel têm início no potencial de $-0,05 \text{ V}$ (vs. ECS), aproximadamente. A corrente limite difusional é alcançada em potenciais próximos a $-0,8 \text{ V}$ (vs. ECS), como avaliado no disco. Portanto, os valores de corrente utilizados nas análises de Koutechy-Levich serão em potencial de $-0,5 \text{ V}$ (vs. ECS), para todos os materiais com Printex como matriz condutora.

4.1.4.3 - Voltametria Linear utilizando Pt/C 20,0 %

Os valores de corrente obtidos aplicando-se a técnica de voltametria linear em RRDE, com disco com microcamada porosa composta por Pt/C 20,0 %, são apresentados no gráfico da Figura 21.

Figura 21 - Gráfico de voltametria Linear do RRDE com disco com microcamada porosa contendo 20% Pt/C, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de 1,0 V a -0,2 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Neste gráfico, fica clara a baixa capacidade catalítica da platina para a geração de peróxido de hidrogênio. Como observado, os valores de corrente obtidos no anel são muito baixos, indicando que a geração de peróxido é baixa, como esperado de acordo com a literatura. O mecanismo comumente conhecido para a RRO com platina é a geração de H_2O como produto final, não havendo formação de peróxido como subproduto, pois este subproduto é reduzido na presença da platina, completando o mecanismo via 4 e^- ^[35]. O material composto por 20% (m/m) de Pt/C foi utilizado neste trabalho como parâmetro para a reação via 4 e^- , não gerando o produto esperado. Seus valores de corrente foram utilizados na comparação dos gráficos de Koutechy-Levich.

4.1.4.4 - Voltametria Linear dos Catalisadores com TBA

Os valores de corrente apresentados na Figura 22 foram obtidos aplicando-se a técnica de voltametria linear em RRDE, com microcamada porosa composta por Printex 6L e diferentes adições mássicas de TBA, adições estas descritas na metodologia.

O gráfico apresentado na Figura 22 é a comparação entre as microcamadas porosas com printex puro e com as diferentes adições mássicas utilizadas nesse estudo, em rotação constante de 900 rpm para todos os experimentos. A escolha da rotação se baseou em possíveis efeitos citados na literatura^[21, 32], como melhorar a regeneração de $O_{2(aq)}$ na superfície do eletrodo, comparada a 100 rpm, evitando que o peróxido gerado permaneça na superfície, e evitar possíveis efeitos de rotações altas, como 2500 rpm, que podem arrastar o peróxido gerado para o meio da solução, dificultando sua “detecção” no anel de platina. Os voltamogramas lineares de cada material, em diferentes rotações, estão apresentados no Anexo 1.

Figura 22 - Gráfico comparativo de voltametrias lineares, do RRDE com disco com microcamadas porosas de Printex pura e dos diferentes materiais com catalisador orgânico TBA, com velocidade angular constante de 900 rpm, para todos os experimentos, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de 0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

A Figura 22 apresenta a diferença nos valores de corrente obtidos para cada material com TBA. Os valores de corrente obtidos no disco indicam que possivelmente as reações presentes na superfície do disco seguem os mesmos mecanismos, mas não é possível explicar quais são todos os mecanismos envolvidos e qual a contribuição de cada mecanismo de reação. Portanto, os melhores materiais para geração de peróxido serão escolhidos

comparando os valores de corrente obtidos no anel, sendo os materiais que apresentam maiores valores de corrente, os mais eficientes para geração de peróxido.

Observa-se que o material com 0,1 % e 0,5 % (m/m) de TBA, apresentam valores próximos de corrente no anel, porém, superiores ao printex sem modificador, indicando que essa adição do composto orgânico pode resultar em maior geração de peróxido comparado ao printex sem modificador, no mesmo intervalo de potencial. Os melhores resultados são para as adições de 1,0 % e 2,0 % (m/m) de TBA, sendo considerada a melhor adição a de 1,0 % (m/m) de TBA, pois é metade da massa de composto orgânico adicionada. O material com 3,0 % (m/m) de TBA apresentou-se menos catalítico para a geração de peróxido, comparado à matriz condutora pura, indicando que, possivelmente, maiores adições mássicas de modificador resultam em resultados inferiores ao mínimo desejado.

Os valores de corrente para os materiais com 0,1 % e 1,0 % (m/m) de TBA, a partir do potencial de -0,65 V (vs. ECS), apresentam uma diminuição, efeito possivelmente relacionado à geração de pequenas bolhas de $H_{2(g)}$ na superfície do eletrodo, o que interfere na interface eletrodo/eletrólito, diminuindo a eficiência na geração de peróxido, devido à dificuldade de renovação do eletrólito saturado com $O_{2(aq)}$, sobre o disco, pois, em observações experimentais, as bolhas não são removidas da superfície, mesmo em rotação de 2500 rpm.

A partir dos resultados obtidos nas voltametrias lineares, foi possível calcular a eficiência de geração de peróxido considerando os valores de corrente obtidos no disco (i_d) e no anel (I_a), e N sendo o número de coleção ($N = 0,37$), utiliza-se a equação 8, para realizar uma comparação direta^[34].

$$H_2O_2 \% = \frac{200 \times I_a/N}{I_d + I_a/N} \quad (8)$$

Utilizando os mesmos valores de corrente obtidos, é possível obter a tendência de qual mecanismo da RRO ocorre no disco, calculando o número total de elétrons, através da equação 9^[29].

$$n_t = \frac{4|I_d|}{|I_d| + \frac{I_a}{N}} \quad (9)$$

Deve-se considerar que, para utilizar as equações 8 e 9, todo o peróxido de hidrogênio gerado no disco é oxidado no anel, não havendo reações paralelas no anel. Utilizou-se o potencial constante de +1,0 V (vs. ECS), no anel de platina, pois nesse potencial, os valores de corrente são próximos a 0,0 A, na ausência de peróxido de hidrogênio em solução. Como observado na voltametria linear com 20% Pt/C, não há valores de corrente expressivos no anel, pois o mecanismo para a Pt/C é via 4 e⁻. Portanto, todos os valores de corrente expressivos, obtidos no anel, são provenientes da reação de redução do H₂O₂.

A partir dos resultados obtidos utilizando cada equação (8 e 9), comparou-se os valores obtidos, como apresentado nas tabelas 1 e 2, abaixo.

Tabela 1 – Valores de porcentagem de H₂O₂

Eficiência na geração de peróxido (%)							
ω / rpm	Printex 6L (-0,5 V)	0,1 % (-0,5 V)	0,5 % (-0,5 V)	1,0 % (-0,5 V)	2,0 % (-0,5 V)	3,0 % (-0,5 V)	Pt/C (0,0 V)
100	85,9	93,3	94,1	93,5	96,4	86,2	0,4
400	82,4	86,3	89,3	91,4	93,4	77,4	0,2
900	75,7	80,5	84,5	89,6	89,5	70,9	0,2
1600	73,0	75,0	79,8	65,2	86,1	64,8	0,2
2500	68,3	70,8	75,5	83,0	82,9	59,4	0,1

Tabela 2 – Valores do número total de elétrons

Número de Elétrons Transferidos							
ω / rpm	Printex 6L (-0,5 V)	0,1 % (-0,5 V)	0,5 % (-0,5 V)	1,0 % (-0,5 V)	2,0 % (-0,5 V)	3,0 % (-0,5 V)	Pt/C (0,0 V)
100	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,3	3,9
400	2,3	2,3	2,2	2,2	2,1	2,4	3,9
900	2,4	2,4	2,3	2,2	2,2	2,6	3,9
1600	2,5	2,5	2,4	2,7	2,3	2,7	3,9
2500	2,6	2,6	2,5	2,3	2,3	2,8	3,9

As Tabela 1 e 2 apresentam, respectivamente, os valores de eficiência de corrente de geração de H₂O₂ e o número total de elétrons envolvidos, para cada amostra estudada. Pode-se observar que, com a adição de TBA ao Printex 6L, houve um aumento na geração de peróxido de hidrogênio, sendo que os materiais com a adição de 1,0 % e 2,0 % (m/m) de TBA, os materiais que apresentaram as maiores eficiências para cada potencial. Os valores de corrente utilizados foram correspondentes ao intervalo de potencial do início da RRO até atingir a corrente limite difusional, ou seja, de -0,3 V a -0,8 V (vs. ECS).

Deve-se ressaltar que o número de elétrons calculado (apresentado na Tabela 2) representa um número global de elétrons transferidos na RRO, por isso não apresenta números inteiros. Portanto, a avaliação do número total de elétrons trocados na RRO propõe uma tendência de mecanismo da RRO, não atribuindo valores exatos para o número de elétrons, pois não se pode determinar exatamente qual a contribuição de cada mecanismo da RRO. Nesse sentido, a avaliação pela Equação de Koutecky-Levich (Equação 3) pode apresentar uma tendência para o número total de elétrons trocados, pois relaciona a corrente do disco em função da rotação do eletrodo.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o\omega^{1/2}} \quad (10)$$

Considerando que:

$$B = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o \quad (11)$$

Temos que, a Equação de Koutecky-Levich (K-L) pode ser escrita substituindo-se a equação 11 na equação 10, obtendo-se a equação simplificada abaixo:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (12)$$

Pode-se considerar a equação 12 como uma equação de reta, havendo uma relação direta entre i^{-1} do disco e $\omega^{-1/2}$ do eletrodo, sendo B (Equação 11) o coeficiente angular da reta, que está relacionado ao número de elétrons (n), constante de Faraday (F), área do eletrodo (A), coeficiente de difusão do oxigênio (D), viscosidade cinemática da solução (ν) e concentração saturada de O_2 na solução (C_o).

O coeficiente angular fornece a tendência do número de elétrons que participam da RRO, sendo via 2 ou 4 elétrons. A Figura 23 apresenta o gráfico de Koutecky - Levich.

Figura 23 - Gráfico de Koutecky-Levich para a RRO em carbono Printex 6L puro e com a adição de TBA, o Pt/C 20,0% foi utilizado como padrão para 4 e⁻. Os potenciais utilizados foram -0,5 V (vs. ECS), para todos os materiais, menos para Pt/C, em que utilizou-se 0,0 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂

O carbono Printex 6L pode ser considerado um material de referência^[34] para a redução de 2 elétrons do oxigênio formando H₂O₂ e a Pt/C é referência^[35] para a redução de 4 elétrons do oxigênio formando H₂O, apresentando diferentes coeficientes angulares.

Os coeficientes angulares para os material com diferentes adições de TBA foram semelhantes entre si e semelhantes ao para o Printex puro, indicando que com a adição de TBA, os materiais seguiram o mecanismo via $2 e^{-[29, 34]}$. Essa tendência foi observada também nas Tabelas 1 e 2, quando avaliada a eficiência de corrente de formação do H_2O_2 e o número total de elétrons global.

A partir dos dados obtidos, o uso da TBA como catalisador para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio apresentou-se promissor para a RRO.

4.1.4.5 - Voltametria linear das amostras com o composto EA

Os valores de corrente apresentados na Figura 24, foram obtidos aplicando-se a técnica de voltametria linear em RRDE, com microcamada porosa composta por Printex 6L e adições mássicas de 0,1%, 0,5%, 1,0% 2,0% e 3,0% (m/m) de EA. Observou-se novamente que a partir da adição mássica de 4,0 %, o caráter hidrofóbico do material aumentou, impossibilitando a dispersão em água ultra pura e, conseqüentemente, não se pôde preparar microcamadas porosas com esses materiais.

O gráfico apresentado na Figura 24 é a comparação entre as microcamadas porosas, com printex puro e com as diferentes adições mássicas utilizadas nesse estudo, em velocidade angular constante de 900 rpm para todos os experimentos. Os voltamogramas lineares de cada material, em diferentes velocidades de rotação, estão apresentados no Anexo 1, pois o escopo dessa análise é diferenciar quais adições de catalisador apresentam maior capacidade catalítica frente à geração de peróxido.

Figura 24 - Gráfico comparativo de voltametrias Lineares, do RRDE com disco com microcamadas porosas de Printex pura e dos diferentes materiais com o composto orgânico EA, com velocidade angular constante de 900 rpm, para todos os experimentos, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de 0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL do eletrólito com K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

A Figura 24 apresenta a diferença de atividade para cada material. Os valores de corrente obtidos no disco demonstram que possivelmente as reações que ocorrem apresentam custo energético semelhante, apesar de que a geração de peróxido de hidrogênio em Printex puro segue por mecanismo diferente ao que ocorre com as quinonas. Portanto, os melhores materiais para geração de peróxido serão escolhidos pelos valores de corrente obtidos no anel.

Observa-se que o material com 0,1 %, 0,5 % e 3,0 % (m/m), apresentaram valores de corrente no anel diferentes entre si e inferiores ao printex puro, indicando que essa adição do composto orgânico resultou em menor geração de peróxido comparado ao printex puro, com um custo energético semelhante, devido aos valores de corrente no disco se apresentaram muito parecidos. Os melhores resultados são para as adições de 1,0 % e 2,0 % (m/m) de EA, sendo que, os valores de corrente limite no intervalo de potencial entre -0,1 V e -0,5 V (vs. ECS) são semelhantes para essas duas porcentagens. Considera-se como melhor adição a de 2,0 % para este composto orgânico, pois apresentou valores de corrente no anel mais estáveis a partir do potencial de -0,5 V (vs. ECS), do que o material com 1,0 % (m/m).

Pode-se observar também que o material com 1,0 % (m/m) do composto orgânico EA, a partir do potencial de -0,65 V (vs. ECS), apresentou uma diminuição nos valores de corrente, à medida que a varredura tende a potenciais mais negativos, efeito possivelmente relacionado à geração de $H_{2(g)}$ na superfície do eletrodo, o que pode diminuir a área de contato do disco com o eletrólito, diminuindo, por sua vez, a geração de peróxido, devido à dificuldade de renovação do eletrólito saturado com $O_{2(aq)}$, sobre o disco.

A partir dos resultados obtidos, utilizou-se novamente as equações 8 e 9, comparando-se os valores obtidos de eficiência na geração de peróxido e número de elétrons totais. Foram utilizados novamente os resultados obtidos em 900 rpm.

Tabela 3 – Valores de porcentagem de H_2O_2

Eficiência na geração de peróxido (%)							
ω / rpm	Printex 6L (-0,5 V)	0,1 % (-0,5 V)	0,5 % (-0,5 V)	1,0 % (-0,5 V)	2,0 % (-0,5 V)	3,0 % (-0,5 V)	Pt/C (0,0 V)
100	85,9	77,2	86,8	87,0	89,3	82,5	0,4
400	82,4	66,1	81	81,9	87	74,5	0,2
900	75,7	57,5	75,5	76,6	83,2	67,5	0,2
1600	73,0	50,8	70,3	69,2	77,1	60,7	0,2
2500	68,3	43,9	65,9	63,1	71,8	55,5	0,1

Tabela 4 – Valores do número total de elétrons

Número de Elétrons Transferidos							
ω / rpm	Printex 6L (-0,5 V)	0,1 % (-0,5 V)	0,5 % (-0,5 V)	1,0 % (-0,5 V)	2,0 % (-0,5 V)	3,0 % (-0,5 V)	Pt/C (0,0 V)
100	2,2	2,4	2,2	2,2	2,2	2,3	3,9
400	2,3	2,7	2,4	2,4	2,2	2,5	3,9
900	2,4	2,8	2,5	2,4	2,3	2,6	3,9
1600	2,5	3	2,6	2,6	2,4	2,8	3,9
2500	2,6	3,1	2,7	2,7	2,6	2,9	3,9

As Tabela 3 e 4 apresentam, respectivamente, os valores de eficiência de corrente de geração de H_2O_2 e o número total de elétrons envolvidos, para cada amostra estudada. Pode-se observar que, com a adição de EA ao Printex 6L, houve um aumento na geração de peróxido de hidrogênio, para os materiais 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % (m/m) de EA, porém, em maiores velocidades angulares, os materiais 0,5 % e 1,0 % (m/m) apresentaram eficiência inferior ao Printex puro, o que pode estar relacionado ao processo de formação de bolhas de $\text{H}_{2(\text{g})}$ sobre a microcamada porosa, no eletrodo de trabalho, o que diminui a quantidade de peróxido gerado, diminuindo os valores de corrente no anel (I_a). Os valores de corrente utilizados foram correspondentes ao intervalo de potencial do início da RRO até atingir a corrente limite difusional, ou seja, no intervalo entre -0,3V a -0,8V (vs. ECS).

Com relação aos valores totais de elétrons, apresentados na Tabela 4, as porcentagens 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % (m/m), apresentaram maior tendência a reação via 2e^- , obtendo valores semelhantes e menores ao Printex puro. As outras porcentagens, 0,1 % e 3,0 % (m/m), apresentaram uma tendência inferior, comparada com as porcentagens já citadas.

Aplicou-se a equação de Koutechy-Levich, equação 12, aos valores de corrente do disco, obtidos para os materiais com a adição de EA, para obter a tendência que os materiais com EA apresentam frente a RRO, demonstrando se o mecanismo tende à reação de geração de peróxido, via de 2e^- , ou para a reação total, via 4e^- .

O coeficiente angular fornece a tendência do número de elétrons que participam da RRO, sendo via 2 ou 4 elétrons. A Figura 25 mostra o gráfico de Koutechy-Levich.

Figura 25 - Gráfico de Koutechy-Levich para a RRO em carbono Printex 6L puro e com a adição de TBA, o Pt/C 20,0 % foi utilizado como padrão para 4 e⁻. Os potenciais utilizados foram -0,5 V (vs. ECS), para todos os materiais, menos para a Pt/C, em que utilizou-se 0,0 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturado com O₂

Observa-se que os materiais com EA, nas diferentes porcentagens mássicas, apresentam a mesma tendência de reação que o Printex puro, indicando que os materiais tendem à reação de geração de H₂O_{2(aq)}.

O coeficiente angular para cada material com diferentes adições de EA foi semelhante entre si e semelhante ao Printex 6L, indicando que com a adição de EA, os materiais seguiram o mecanismo via 2 e⁻^[29, 34]. Essa tendência foi observada também nas Tabelas 3 e 4, quando avaliada a eficiência de formação do H₂O₂ e o número total de elétrons global. A partir dos dados obtidos, o uso da EA como catalisador para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio apresentou-se promissor para a RRO.

Considerando os resultados obtidos nas voltametrias lineares, para ambos os catalisadores orgânicos, foram realizadas comparações, visando selecionar o melhor catalisador orgânico neste estudo, e as melhores porcentagens em massa do catalisador selecionado.

4.1.4.6 - Comparação dos resultados em RRDE

A partir dos resultados obtidos, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e linear, foi possível comparar os materiais, visando seleccionar o melhor material entre os dois e qual a melhor percentagem para confecção dos eletrodos de difusão gasosa modificados.

4.1.4.6.1 - Comparação entre os materiais por voltametria cíclica

Os resultados de voltametria cíclica foram comparados para demonstrar se os diferentes materiais apresentam o mesmo par redox, considerando a mesma quantidade em massa de catalisador.

Nas Figuras 26 e 27, está apresentada a comparação entre as percentagens 1,0 % e 2,0 % (m/m), respectivamente, e foram representados os voltamogramas do carbono vítreo e da microcamada porosa contendo a matriz condutora sem catalisador. As percentagens escolhidas foram de acordo com as análises de voltametria linear, sendo a 1,0 % e a 2,0 % (m/m), as melhores percentagens para ambos catalisadores.

Figura 26 - Voltamograma cíclico comparando os valores de corrente obtidos para os materiais: carbono vítreo, Printex 6L, Printex com 1,0% (m/m) de TBA, e Printex com 1,0% (m/m) de EA; no intervalo de 0,6 V a -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Observou-se que, na região não faradaica da Figura 26, com intervalo de potencial entre -0,1 V e 0,6 V (vs. ECS), os valores de corrente são próximos, indicando que as microcamadas com dos materiais com catalisadores orgânicos apresentam uma resistividade semelhante. Os valores de corrente na região faradaica demonstram uma diferença entre os pares redox dos materiais, sendo que, o material com EA apresenta valores de corrente maiores, mas em potencial mais negativo, comparado à TBA, indicando que, possivelmente, a formação da hidroquinona na redução e a formação da quinona na oxidação é facilitada, apresentando um gasto energético menor, no material com TBA.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos comparando os valores de corrente obtidos para os materiais: carbono vítreo, Printex 6L, Printex com 2,0% (m/m) de TBA, e Printex com 2,0% (m/m) de EA; no intervalo de 0,6 V a -0,6 V (vs. ECS), a $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, utilizando eletrólito com K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturado de $\text{N}_{2(\text{g})}$. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Observou-se que o comportamento dos materiais na Figura 27 é semelhante aos materiais apresentados no voltamograma anterior, Figura 26. O material com 2,0% (m/m) de EA apresenta valores de corrente maiores para a redução e para a oxidação, na região faradaica, porém em um intervalo de potencial mais negativo, comparado ao material com TBA, indicando novamente que a formação da hidroquinona na redução, e a formação da quinona, na oxidação, possivelmente é facilitada no material com TBA.

4.1.4.6.2 - Comparação entre os catalisadores por voltametria linear

Os resultados obtidos para cada material foram comparados utilizando o mesmo tipo de análise dos valores de corrente, obtidos através da técnica de voltametria linear. As melhores porcentagens em massa do material com TBA foi a 1,0 % e 2,0 % (m/m). Semelhante aos resultados obtidos nos materiais com TBA foram os materiais com EA, pois as mesmas porcentagens mássicas apresentaram melhor resposta catalítica para a geração de peróxido, no meio e no intervalo de estudo.

Nas Figuras 28 e 29 apresentam-se as comparações entre as voltametrias lineares com 1,0 % de TBA e 1,0 % de EA, e 2,0 % de TBA e 2,0 % de EA, respectivamente. Utilizou-se a mesma velocidade angular das análises anteriores de voltametria linear, 900 rpm.

Figura 28 - Comparação entre os voltamogramas lineares do Printex puro, com a adição de 1,0% (m/m) de TBA e com 1,0% (m/m) de EA, a matriz condutora. O intervalo de potencial de estudo foi de 0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), com eletrólito de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 5,0 mVs^{-1} , os valores de corrente são corrigidos

Figura 29 - Comparação entre os voltamogramas lineares do Printex puro, com a adição de 2,0% (m/m) de TBA e com 2,0% (m/m) de EA, a matriz condutora. O intervalo de potencial de estudo foi de 0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), com eletrólito de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 5,0 mVs^{-1} , os valores de corrente são corrigidos

A partir da Figura 28, pode-se afirmar que os valores de corrente obtidos no anel são maiores para a TBA do que para a EA, resultando em maior atividade catalítica para os materiais com 1,0 % (m/m) de TBA em adição mássica. Para a Figura 29, observa-se que os valores de corrente no anel são maiores para o material com 2,0 % (m/m) de TBA em porcentagem mássica, comparado ao com EA.

Considerando que os valores de corrente do anel obtidos para os materiais com TBA são significativamente maiores, comparados aos obtidos com a EA, e que o 1,0 % e o 2,0 % (m/m) de TBA apresenta valores muito próximos de corrente no anel, o material com a adição mássica de 1,0 % de TBA foi que apresentou melhores resultados de voltametria linear, portanto a melhor capacidade catalítica para geração de peróxido, sendo então utilizado na confecção dos eletrodos de difusão gasosa modificados (EDGMs).

Porém, considerando que a microcamada porosa é submetida a velocidades de rotação altas, como 2500 rpm, por exemplo, durante intervalos de tempo superiores a 5 minutos em cada análise de voltametria linear, devido à velocidade de varredura de potencial ser de 5,0 mV s^{-1} , e considerando que possivelmente há redução de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ na superfície do eletrodo, formando microbolhas de $\text{H}_{2(\text{g})}$, em potenciais mais negativos que -0,6 V (vs. ECS), a estabilidade da microcamada porosa pode ser alterada durante os experimentos. Nesse

contexto, as análises subsequentes foram realizadas no intuito de avaliar a estabilidade física e se a eficiência na RRO se mantém constante, no tempo dos experimentos, e também para que seja possível identificar se, a partir do potencial -0,70 V (vs. ECS) para potenciais mais negativos, há a formação da corrente limite difusional, nas voltametrias lineares apresentadas para cada material.

4.1.4.7 - Estudo da estabilidade da microcamada porosa

Realizou-se um estudo para avaliar a estabilidade da microcamada porosa sobre o eletrodo rotatório de disco e anel, utilizando micrografias das microcamadas porosas e através da técnica de voltametria linear.

4.1.4.7.1 - Micrografias

Foram obtidas micrografias referentes à superfície do eletrodo rotatório de disco e anel. As micrografias são referentes ao carbono vítreo, à microcamada porosa com Printex 6L sem catalisador e a microcamada porosa com 1,0 % (m/m) de EA, antes e depois da aplicação das técnicas de voltametria cíclica e linear, e estão apresentadas nas Figuras 30 até a 33, respectivamente. Com exceção as figuras numeradas, todas as micrografias foram obtidas a partir do centro do disco de carbono vítreo. As imagens em 3D foram obtidas por uma variação de foco da objetiva do aparelho e com uma renderização realizada pelo software do aparelho, permitindo uma análise topográfica da superfície.

Figura 30 - Micrografias: A) Superfície do RRDE, sendo I = disco de carbono vítreo; II = Teflon; III = anel de platina. B) Superfície do carbono vítreo polido. Aumento de 140x para A) e B). As escalas estão em μm

Foram obtidas micrografias em outros aumentos, de 840x e 1400x, da superfície do disco de carbono vítreo polido, porém não apresentaram variação aparente. As imagens são apresentadas no Anexo I. A superfície do disco de carbono vítreo polido não apresenta variações de altura mensuráveis até o aumento de 1400x, não sendo possível obter um gráfico 3D da superfície.

Figura 31 - Micrografias: A) Superfície do RRDE, sendo I = disco com microcamada porosa de Printex sem catalisador; II = Teflon; III = anel de platina. B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Imagem renderizada da superfície, em 3D, da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. As escalas estão em μm

Utilizando a Figura 31 C), observa-se que a microcamada porosa, composta de Printex sem catalisador, apresenta aglomeração de carbono em algumas regiões da superfície, Figura 31 D), sendo os aglomerados, as regiões de maior intensidade apresentadas no gráfico 3D, Figura 31 D). Os aglomerados apresentados nas Figuras 31 C) e 31 D) foram formados possivelmente devido à metodologia de secagem. Observa-se que a superfície da microcamada porosa, apresentada na Figura 31, é irregular, comparada à superfície do carbono vítreo polido, apresentada na Figura 30.

Para analisar a estabilidade da microcamada porosa, foram obtidas micrografias antes e depois de aplicar as técnicas de voltametria (Figura 32 e 33), para observar possíveis mudanças na microcamada porosa, principalmente devido às rotações aplicadas ao RRDE.

Figura 32 - Micrografias pré-voltametrias: A) Superfície do RRDE, sendo I = disco com microcamada porosa de Printex com 1,0% (m/m) de EA; II = Teflon; III = anel de platina. B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Imagem renderizada da superfície, em 3D, da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. As escalas estão em μm

Na Figura 32, apresenta-se a microcamada porosa de Printex 6L com 1,0% (m/m) de EA, antes das voltametrias. Pode-se observar que não há regiões de aglomeração de carbono semelhantes às apresentadas na Figura 31 C). Pode-se afirmar que a microcamada com EA está mais homogênea que a de Printex sem catalisador, como se observa na Figura 31 D), como pode ser observado pelos máximos nas escalas das Figuras 31 D) e 32 D), sendo de 31,8 μm para a microcamada de Printex sem catalisador, e 5,5 μm para a microcamada com EA, em valores aproximados.

Figura 33 - Micrografias após voltametrias: A) Superfície do RRDE, sendo I = disco com microcamada porosa de Printex com 1,0% (m/m) de EA; II = Teflon; III = anel de platina. B) Superfície da microcamada porosa com aumento de 140x. C) Superfície da microcamada porosa com aumento de 280x. D) Imagem renderizada da superfície, em 3D, da microcamada porosa, com aumento de 280x. A seta vermelha indica o sentido da superfície em 280x comparado com o gráfico de topografia 3D. A escala colorida está em μm

Na Figura 33, apresenta-se a microcamada porosa de Printex 6L com 1,0 % (m/m) de EA, após as voltametrias. Observa-se, nas Figuras 33 A), B) e C), que não há formação de aglomerados e não ocorrem regiões com perda de massa da microcamada porosa, sendo possível afirmar que a microcamada com EA se manteve homogênea após as voltametrias.

Na Figura 33 D), é observado um aumento na espessura da microcamada, sendo o máximo da escala, em 28,4 μm , aproximadamente, diferentemente da mesma microcamada porosa, antes das voltametrias, que é de 5,5 μm . Isto pode ser explicado como aumento na porosidade devido à formação de microbolhas durante os experimentos, internamente, como observado na voltametria linear do material com 1,0 % (m/m) de EA, Figura 24, devido à possível redução de $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, em potenciais mais negativos, formando $\text{H}_{2(\text{g})}$.

4.1.4.7.2 - Estabilidade da microcamada por voltametria linear

No interesse de avaliar a estabilidade da microcamada porosa, realizou-se um experimento após as voltametrias. O experimento consistiu em refazer a voltametria linear, em 100 rpm, após o ensaio de voltametria linear em eletrólito saturado com oxigênio. Foram obtidos valores de corrente e comparados as correntes inicial e final, em 100 rpm. A microcamada porosa utilizada foi a do material com 1,0% (m/m) de EA.

Figura 34 - Gráfico referente à comparação entre os valores de corrente obtidos nas voltametrias inicial e final, em 100 rpm, para avaliar a estabilidade da microcamada

Como observado na Figura 34, os valores de corrente, no disco e no anel, no intervalo de potencial de estudo, são muito próximos, havendo sobreposição nos valores de corrente em alguns potenciais, indicando que a microcamada apresenta a mesma eficiência, no início e no fim dos ensaios de voltametria linear, em eletrólito saturado com $O_{2(aq)}$. Foi utilizada a mesma microcamada porosa para obter as micrografias do item anterior deste capítulo, e para o estudo apresentado na Figura 34.

Considerando o exposto, a microcamada porosa se mantém estável e ativa durante o estudo de voltametrias, não havendo perda mensurável de material da microcamada porosa e nem diminuição da atividade catalítica do material na RRO, durante os experimentos aplicados ao RRDE.

A partir dos resultados obtidos no estudo utilizando o RRDE, conclui-se que a microcamada porosa apresentou estabilidade e manteve a atividade durante os experimentos, e que os resultados de voltametria linear do material com 1,0% (m/m) de TBA são os melhores obtidos neste estudo, sendo o escolhido para a preparação dos eletrodos de difusão gasosa.

4.2 Estudo em EDG e EDGM

A partir das análises realizadas com o RRDE, temos que o material escolhido para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*, foi a TBA. Para fins de comparação, foram utilizadas as seguintes porcentagens mássicas para a preparação dos eletrodos de difusão gasosa modificados: 0,5%, 1,0% e 2,0% (m/m) de TBA.

Devido ao processo de preparação do EDG, citado na parte experimental deste trabalho, é possível que ocorra formação de depósitos de óxidos na superfície do contato elétrico de aço inox e devido ao processo de sinterização, os canais ativos para a passagem de gás, no interior do eletrodo, são praticamente inexistentes. Portanto, é necessária a aplicação da técnica de cronoamperometria, durante uma hora, com passagem de $N_{2(g)}$, para ativar o EDG. Este procedimento é repetido para todo EDG novo e para eletrodos não utilizados por, no mínimo, dois dias.

4.2.1 Comportamento eletroquímico do EDG

Após a ativação do EDG, foram realizados experimentos de voltametria linear, em $N_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$, semelhantemente às voltametrias lineares em RRDE, efetuando a mesma correção nos valores de corrente obtidos nas voltametrias.

A Figura 35 refere-se ao gráfico de voltametria linear no EDG, com os valores corrigidos de corrente.

Figura 35 - Gráfico de voltametria linear em EDG de Printex 6L sem catalisador, utilizando os valores corrigidos de corrente. Pressão do N_2 e O_2 : 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A Figura 35 representa os valores de corrente obtidos da subtração das correntes do experimento com O_2 pelas correntes do experimento com N_2 . Observa-se que há um aumento de corrente com o aumento do potencial aplicado, alcançando -0,75 A em -4,6 V. Há oscilação na corrente a partir do potencial de -2,5 V (vs. Ag/AgCl), possivelmente relacionado à formação e acúmulo de bolhas na interface eletrodo/eletrólito. Os valores de corrente obtidos na voltametria são referentes à RRO em EDG.

A partir dos resultados de voltametria em EDG com Printex 6L sem catalisador, foram realizadas voltametrias lineares nos EDGMs, com 0,5 %, 1,0 % e 2,0 % (m/m) de TBA, em $N_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$, e foram obtidos valores de corrente corrigidos, comparados na Figura 36.

Figura 36 - Gráfico comparativo de voltametrias lineares com valores de corrente corrigidos, para o EDG com carbono Printex 6L com diferentes quantidades de TBA. Pressão do N_2 e O_2 : 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}

A Figura 36 apresenta os valores de corrente corrigidos de voltametria linear para os EDGMs com diferentes quantidades de TBA. Observa-se que, com a adição do catalisador orgânico, há aumento nos valores de corrente resultante até a porcentagem de 1,0%, porém, o material com 2,0% (m/m) de TBA apresentou uma diminuição dos valores de corrente resultante.

4.2.2 Estudo da geração de H_2O_2 em Eletrodos de Difusão Gasosa

Os resultados obtidos utilizando a técnica de voltametria linear são referentes à RRO, porém a formação de peróxido de hidrogênio não é mensurável pela técnica de voltametria linear, sendo necessária outra metodologia para avaliar a eficiência na geração *in situ*. Neste escopo, foi aplicada a técnica de cronoamperometria para a geração de peróxido no intervalo de tempo de 90 minutos de experimento. As alíquotas de eletrólito contendo peróxido de hidrogênio gerado foram adicionadas a uma solução de molibdato de amônio em meio ácido, como descrito na parte experimental deste trabalho.

Os resultados obtidos para cada cronoamperometria estão apresentados nas Figuras 37 até 40, sendo referentes ao EDG com Printex 6L sem catalisador e com as adições mássicas de 0,5 %, 1,0 % e 2,0 %.

Figura 37 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de experimento com EDG de Printex sem catalisador, representando as curvas para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 38 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de experimento com EDGM de Printex com 0,5% (m/m) de TBA, representando as curvas para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 39 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de experimento com EDGM de Printex com 1,0% (m/m) de TBA, representando as curvas para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 40 - Gráfico de concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de experimento com EDGM de Printex com 2,0% (m/m) de TBA, representando as curvas para cada potencial fixo aplicado na cronoamperometria. Os potenciais foram aplicados constantemente, para cada estudo, no intervalo $-0,7 \text{ V} \leq x \leq -1,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com eletrólito $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Como pode ser observado, as curvas de potencial em torno de -1,0 V (vs. ECS) apresentam as maiores concentrações para cada EDG. Observou-se também que há estabilização na geração de peróxido a partir de 50 minutos do início do experimento para todos os quatro eletrodos testados; este processo de estabilização, a partir de um determinado tempo de experimento, pode estar associado ao equilíbrio entre a reação de formação de H_2O_2 e as demais reações da RRO, onde o H_2O_2 formado catodicamente pode ser oxidado no anodo ou ser reduzido no catodo, interferindo diretamente na concentração final de H_2O_2 no experimento.

Os valores de concentração de peróxido de hidrogênio gerados por cada eletrodo, mostrados nas Figuras 37 até 40, apresentam seus máximos no mesmo potencial de -1,0 V (vs. Ag/AgCl), sendo de 175 mg L^{-1} de H_2O_2 gerado no EDG de Printex sem catalisador é de 167 mg L^{-1} , 301 mg L^{-1} e 223 mg L^{-1} para as porcentagens de 0,5%, 1,0% e 2,0%, respectivamente.

Para os diferentes valores de concentração de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$, obtidos das alíquotas de 90 minutos de experimento, foi possível comparar os eletrodos de Printex sem e com os catalisadores orgânicos. A Figura 41 representa a comparação dos valores de concentração de peróxido em função do potencial constante aplicado, para cada EDGM.

Figura 41 - Variação da concentração final de H_2O_2 em função do potencial estudado utilizando EDGM composto de Printex 6L com 0,5%, 1,0% e 2,0% (m/m) de TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Utilizando EDG composto por Printex 6L sem e com adições mássicas de TBA, nota-se que na menor quantidade de TBA (0,5%), obteve-se concentrações de peróxido de

hidrogênio muito próximas aos valores de concentração para o Printex 6L sem catalisador, nos potenciais -1,0 V a -1,2 V (vs. Ag/AgCl). Porém, o material com 1,0% de TBA, apresentou a maior geração de peróxido de hidrogênio, nos potenciais de estudo, com uma diminuição na quantidade de peróxido produzido, com o aumento de catalisador para 2,0% (m/m), mesmo sendo valores superiores ao Printex sem catalisador. Estes resultados indicam que, possivelmente, em adições mássicas maiores que 2,0% a eficiência será menor, semelhantemente ao observado no estudo em RRDE.

Com os resultados de geração de H_2O_2 em EDG com diferentes catalisadores, nota-se que o processo de catálise promoveu um aumento na formação de H_2O_2 em determinadas porcentagens de catalisadores; assim é necessário avaliar a velocidade de formação e a energia consumida para a geração de H_2O_2 utilizando cada um dos catalisadores estudados.

4.2.3 Estudo cinético da formação de H_2O_2

A partir dos resultados obtidos na geração de H_2O_2 em EDG, nota-se que a variação da concentração do peróxido de hidrogênio é praticamente linear, nos primeiros 30 minutos de experimento. Em um estudo cinético, a variação linear no início de reação pode ser considerada como cinética de ordem zero, porém, segundo a RRO, a variação da concentração do H_2O_2 apresentada é uma resultante das reações paralelas à formação do peróxido, sendo as reações de difusão do $\text{O}_{2(\text{g})}$ na solução, a redução do $\text{O}_{2(\text{adsorvido})}$ a $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{adsorvido})}$, e a dessorção do H_2O_2 , para a solução, como apresentada na Figura 2. Outro fator importante no estudo cinético é que o fornecimento de oxigênio é ilimitado durante o experimento, sendo, portanto, o processo de formação do H_2O_2 uma resultante de todas as reações que ocorrem paralelamente no EDG, a partir da RRO^[19, 24, 31].

Figura 42 - Gráfico da constante cinética aparente global (k_{ap}) para a formação de H_2O_2 em função do potencial aplicado, considerando os 30 minutos iniciais de experimento, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹

Os valores apresentados na Figura 42 são relacionados à constante cinética de formação de H_2O_2 utilizando EDG de carbono Printex 6L, sem e com diferentes adições mássicas de TBA. Pode-se observar que em potencial menos positivo, -0,7 V, o Printex 6L sem catalisador apresentou valor de constante cinética pouco superior aos valores obtidos para os EDGs com diferentes porcentagens de TBA. Em -0,8 V, os valores de constante cinética referente ao Printex com e sem TBA apresentaram valores muito próximos, porém, a partir de -0,9 V, até -1,4 V (vs. Ag/AgCl), os valores da constante cinética foram maiores para os eletrodos com catalisador orgânico. Com isso, a constante de velocidade da reação de formação de H_2O_2 foi calculada pelo coeficiente angular de cada experimento (H_2O_2 /mg L⁻¹ vs. t/min), considerando a primeira hora de experimento. No potencial de -1,0 V foram obtidos os valores máximos de constante cinética, para os eletrodos com catalisador orgânico: 3,9 mg L⁻¹ min⁻¹, 5,94 mg L⁻¹ min⁻¹ e 4,32 mg L⁻¹ min⁻¹ para as porcentagens de 0,5%, 1,0% e 2,0% respectivamente. Por outro lado, o valor de constante cinética de 3,05 mg L⁻¹ min⁻¹, no potencial de -0,8 V, foi o valor máximo para a formação de H_2O_2 gerado no EDG composto de Printex 6L sem catalisador.

Observou-se que os valores de constante cinética diminuíram em potenciais mais negativos que -1,0 V. A partir dos resultados obtidos na Figura 42 observou-se também que há tendências de aumento dos valores das constantes cinéticas, na faixa de potencial estudada

até a porcentagem de 1,0% de TBA, porém, na maior quantidade estudada, que foi a de printex com 2,0 % (m/m) de TBA, ocorreu uma diminuição nos valores de constante se comparado com o 1,0 % (m/m) de TBA, porém os resultados ainda apresentam valores acima para o Printex 6L sem catalisador.

4.2.4 Consumo de energia

Os resultados de eletrossíntese de H₂O₂ utilizando EDGM mostraram que o processo de preparação da massa catalítica e o seu uso no processo de construção do EDGM resulta em eletrodos com estrutura e atividade capazes de gerar H₂O₂ a partir da redução do O₂. Porém, uma análise importante a ser considerada na eletrogeração do H₂O₂ é o consumo de energia, pois as análises utilizando RRDE mostraram que a adição de TBA ao carbono Printex promoveu um aumento nos valores de eficiência da corrente de geração de H₂O₂. O consumo de energia foi calculado de acordo com a equação 13, segundo a literatura^[36, 37].

$$CE = \frac{i.E.t}{1000.m} \quad (13)$$

A equação 13 foi utilizada para calcular o consumo de energia, CE (kWh kg⁻¹), sendo: a corrente, i (A); o potencial de célula, E (V); o tempo, t (s); e a massa de H₂O₂, m (kg). Os resultados obtidos a partir da equação 13 são mostrados no gráfico da Figura 43.

Figura 43 - Gráfico do consumo de energia (CE) para a formação de H_2O_2 em função do potencial aplicado, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O_2 no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}

Na Figura 43 pode-se observar a variação do consumo de energia (EC) para eletrogeração de H_2O_2 utilizando EDG e EDGM contendo TBA. Nota-se que os valores de energia consumida são próximos em todos os materiais estudados, até o potencial de -1,1 V vs. ECS. Em potenciais mais negativos observa-se uma maior diferenciação dos valores de EC, sendo que essa variação está associada com os diferentes valores de concentração de H_2O_2 obtidos por cada material estudado. Com o uso do carbono Printex obteve-se o máximo de concentração de H_2O_2 (182 mg L^{-1}) em -1,2 V vs. ECS com um consumo de energia de 15,6 kWh por kg de H_2O_2 formado. Quando se avalia o consumo de energia dos EDGM catalisados com TBA para geração de 1 kg de H_2O_2 , nota-se que a adição do catalisador promoveu uma diminuição da energia consumida para geração de H_2O_2 se comparado com o Printex, com 7,9 kWh para o EDGM contendo 0,5% de TBA (167 mg L^{-1} em -1,0 V), 6,0 kWh para o EDGM contendo 1,0% de TBA (301 mg L^{-1} em -1,0 V) e 6,9 kWh para o EDGM contendo 2,0% de TBA (223 mg L^{-1} em -1,0 V).

Avaliando os resultados de consumo de energia, os eletrodos contendo TBA apresentaram valores menores possivelmente devido a maior concentração de H_2O_2 alcançada em potencial menos negativo, assim provendo uma diminuição de aproximadamente 61,4% no consumo de energia para o EDGM contendo 1% de TBA, comparando-se com os resultados apresentados pelo EDG de Printex sem catalisador.

5 Conclusões

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa deste trabalho utilizando a técnica da microcamada porosa em um sistema de eletrodo disco-anel rotatório (RRDE), as quinonas TBA (2-terc-butil-9,10-antraquinona) e EA (2-etil-9,10-antraquinona) proporcionaram um aumento na eficiência de corrente para a reação de redução de oxigênio com formação de peróxido de hidrogênio, obtendo-se valores de corrente superiores aos obtidos com o Printex 6L sem adição de modificador da ordem de 20% utilizando a TBA como modificador. Para cada material com os compostos orgânicos como modificadores, as melhores porcentagens foram a de 0,5%, 1,0% e 2,0%, sendo sempre a de 1,0% a mais eficiente. Dentre os dois compostos, a TBA demonstrou ser relativamente mais eficiente comparada à EA. Em termos gerais, as eficiências de corrente obtidas foram de 89,6% para o Printex 6L modificado com 1,0% de TBA, enquanto que para o material com 1,0% de EA obteve-se 76,6 %, sendo que para o Printex 6L sem modificador, foi de 75,7% nas mesmas condições. Os resultados para número de elétrons transferidos foram semelhantes, sendo de 2,2 para a TBA, 2,4 para a EA e 2,4 para o Printex 6L, indicando que o mecanismo de geração de peróxido é melhor favorecido quando é utilizada a TBA como modificador. Os resultados de Koutechy-Levich também foram coerentes com os resultados mostrados nas tabelas, indicando que os mecanismos de reação são preferencialmente via $2 e^-$, na RRO.

A partir dos testes realizados e das micrografias obtidas, foi possível concluir que a técnica de microcamada porosa utilizada neste trabalho, resultou em alta estabilidade tanto física quanto eletroquímica, não havendo perda de material na solução e nem perda de eficiência dos materiais, sendo, portanto, uma técnica eficiente na análise do comportamento eletroquímico dos materiais escolhidos.

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, foram confeccionados EDGMs com TBA, e o comportamento do material foi semelhante no EDGM comparativamente no RRDE, como eletrodos de trabalho, pois dentre as porcentagens mássicas escolhidas, sendo elas 0,5 %, 1,0 % e 2,0 %, o material com 1,0 % demonstrou ser o mais eficiente na geração de peróxido de hidrogênio, com concentração de 301 mg L^{-1} de peróxido gerado em 90 minutos de eletrogeração, em potencial de -1,0 V (vs. ECS). Em termos cinéticos, a partir de -0,8 V (vs. ECS), os eletrodos com modificadores demonstraram melhor eficiência do que o EDG, sendo que no potencial de -1,0 V(vs. ECS), o EDGM de 1,0 % de TBA demonstrou ter o maior valor de constante cinética, sendo $k = 5,94 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

A partir dos dados apresentados e discutidos neste trabalho, é possível concluir também que a aplicação da técnica de eletrodo rotatório com microcamada porosa é eficiente para a análise de materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, selecionando-os para a confecção dos eletrodos de difusão gasosa, pois as análises são mais rápidas, utilizam uma quantidade de reagentes menor comparada ao EDG, e a preparação do material para a análise também demanda menos tempo comparado ao de confecção de cada EDGM. Portanto, a utilização dessa técnica é promissora para futuros estudos, como etapa para selecionar os melhores materiais e qual a adição mássica deve ser utilizada na confecção dos EDGMs.

Referências

- [1] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, 654-6569, 2009.
- [2] ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2 /fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354-358, 2009.
- [3] BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.
- [4] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2^a ed. São Paulo: Ed. USP, 2005. 220 p.
- [5] HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 525 p.
- [6] SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by oxonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light. **Applied Catalisys B: Environmental**, v. 66, p. 228, 2006.
- [7] GAUDIANO, M. C.; VALVO, L.; BERTOCCHI, P.; MANNA, L. RP-HPLC Study of the degradation of diclofenac and piroxicam in the presence of hydroxyl radicals. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 32, p. 151, 2003.
- [8] PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 8300, 2005.
- [9] MOORE, F. C.; PERKINSON, L. R. **Hydrogen peroxide vapor sterilization method**. US n. 4,169,123, 26 set., 1977.
- [10] KIRCHNER, J. R.; VAUGHAN, L. G. **Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process**. US n. 3.923.967, 02 dez. 1975.
- [11] TERANISHI, M.; NAYA, S.; TADA, H. In situ liquid phase synthesis of hydrogen peroxide from molecular oxygen using gold nanoparticle- loaded titanium(IV) dioxide photocatalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 7850, 2010.
- [12] NOMURA, Y.; ISHIHARA, T.; HATA, Y.; KITAWAKI, K.; KANEKO, K.; MATSUMOTO, H. Nanocolloidal Pd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2 and O_2 . **Chemistry Sustainability**, v. 1, p. 619, 2008.
- [13] THEVENET, F.; COUBLE, J.; BRADHORST, M.; DUBOIS, J.L.; PUZENAT, E.; GUILLARD, E.; BIANCHI, C. D. Synthesis of hydrogen peroxide using dielectric barrier discharge associated with brous materials. **Plasma Chemistry Plasma Process**, v. 30, p. 489, 2010.

- [14] FU, L.; YOU, S.; YANG, F.; MING-MING, G.; FANG, X.; ZHANG, G. Synthesis of hydrogen peroxide in microbial fuel cell. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 715, 2010.
- [15] RAGNINI, C. A. R. DI IGLIA, R. A. E BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 252-256, 2001.
- [16] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v. 49, p. 2842-2851, 2011.
- [17] FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysis for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 643 - 650, 2008.
- [18] YAMANAKA, I.; HASHIMOTO, T.; ICHIHASHI, R.; OTSUKA, K. Direct synthesis of H_2O_2 acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a H_2/O_2 fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4824-4832, 2008.
- [19] REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. 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, p. 649-654, 2012.
- [20] WANG, F.; HU, S., Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4228-4235, 2006.
- [21] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2 ed. New York: Wiley, 2001. 718 p.
- [22] BARATON, S.; COUTANCEAU, C.; ROUX, C.; HAHN, F.; LÉGER, J. M. Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, p. 223-234, 2005.
- [23] REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of H_2O_2 in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in printex 6L carbon. **ECS Transactions**, v. 43, p. 103-109, 2012.
- [24] FORTI, J.; ROCHA, R.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, p. 63-67, 2007.
- [25] GUIN, P. S.; DAS, S.; MANDAL, P. C.; Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 22, 2010.
- [26] BAO, D.; RAMU, S.; CONTRERAS, A.; UPADHYAYULA, S.; VASQUEZ, J. M.; BERAN, G.; VULLEV, V. I. Electrochemical reduction of quinones: interfacing experiment

and theory for defining effective radii of redox moieties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 14467–14479, 2010.

[27] GYENGE, E.L.; OLOMAN, C.W. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 655–663, 2003.

[28] HUISSOUD, A.; TISSOT, P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 653–657, 1998.

[29] ROCHE, I.; CHAINET, E.; CHATENET, M.; VONDRAK, J.; Carbon-Supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1434, 2007.

[30] OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69 p. 1–105, 1976.

[31] FORTI, J. C.; NUNES, J. A.; LANZA, M. R. V. Azobenzene-modified oxygen-fed graphite/PTFE electrodes for hydrogen peroxide synthesis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 527–532, 2007.

[32] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University, 1993. 444 p.

[33] TAMMEVESKI, K.; KONTTURI, K.; NICHOLS, R. J.; POTTER, R. J.; SCHIFFRIN, DAVID J.; Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 515, p. 101–112, 2001.

[34] FENG, Y.; HE, T.; VANTE, N. A.; Oxygen reduction reaction on carbon-supported CoSe₂ nanoparticles in an acidic medium. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5252–5256, 2009.

[35] PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, A. H.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134–145, 2001.

[36] ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; LANZA, M. R. V. Evaluation of the degradation of sodium diclofenac using H₂O₂/fenton in electrochemical reactor. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354–358, 2009.

[37] LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3732–3738, 2007.

Anexo 1

A partir da Figura 44 até a Figura 48, estão apresentados os gráficos referentes aos voltamogramas lineares para cada adição de TBA como modificador.

Figura 44 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 0,1 % de TBA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 45 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 0,5 % de TBA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 46 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 1,0 % de TBA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 47 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 2,0 % de TBA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 48 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 3,0 % de TBA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

A partir da Figura 49 até a Figura 53, estão apresentados os gráficos referentes aos voltamogramas lineares para cada adição de EA como modificador.

Figura 49 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 0,1 % de EA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 50 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 0,5 % de EA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 51 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 1,0 % de EA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 52 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 2,0 % de EA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial

Figura 53 - Gráfico de voltametria Linear referente à microcamada porosa de Printex com adição de 3,0 % de EA, comparando os diferentes valores de velocidade angular do eletrodo RRDE, com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no intervalo de potencial de +0,4 V a -0,8 V (vs. ECS), utilizando 150 mL de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , valores corrigidos. As setas indicam o sentido de varredura de potencial