Juliana Moreira

Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com quinonas (metil-p-benzoquinona, antraquinona-2-ácido carboxílico e ácido antraflávic) e azocomposto (Sudan Red 7B)

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2018

*Dedico este trabalho aos meus pais Luiz e
Margaret, ao meu irmão Murilo, e a todos
que estiveram comigo durante esta
jornada*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me permitido chegar até aqui sem desistir pelo caminho.

Aos meus pais Luiz e Margaret, e ao meu irmão Murilo, pelo apoio, incentivo, carinho e paciência. Ao meu marido Helder que me apoiou e sempre demonstrou admiração pelo meu trabalho.

Ao meu orientador Professor Marcos Lanza, por ter me dado a oportunidade de recomeçar em uma nova área de pesquisa, pela orientação e paciência durante estes quatro anos.

Aos amigos e colegas do laboratório do Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais que me ensinaram, apoiaram e ajudaram durante o trabalho, Ricardo (Pimpão), Geiser, Leandro, Robson, Paulo, Verônica, Alysson, Fernando, Matheus, Thais e Lorena.

Aos professores e funcionários do IQSC/USP, e principalmente ao Guto desde o início do doutorado e mais recentemente também ao Benê por apoiarem e ajudarem durante a realização do trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“Recria tua vida, sempre, sempre.
Remove pedras e planta roseiras e faz doces. Recomeça.”

Cora Coralina

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa para complementar os processos clássicos de tratamento de efluentes que podem não ser eficientes para remoção de alguns tipos de poluentes como, por exemplo, os poluentes emergentes. Os POA se baseiam na geração de espécies altamente reativas (radicais hidroxila), a partir de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que oxidam os poluentes. O H_2O_2 pode ser eletrogerado *in situ* pela reação de redução de oxigênio (RRO) no meio reacional. O uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG) porosos proporciona o suprimento de oxigênio na interface eletrodo/solução podendo aumentar a velocidade da RRO. O uso de modificadores como quinonas e azocompostos imobilizados à matriz de carbono dos EDG podem aumentar a geração de H_2O_2 . Portanto, os modificadores orgânicos Sudan Red 7B (**SR7B**), metil-p-benzoquinona (**MPB**), ácido antraflávicico (**AA**) e antraquinona-2-ácido carboxílico (**A2CA**) foram adicionados em diferentes teores ao carbono Printex L6 (CP) e microcamadas porosas destes materiais foram estudados por voltametria cíclica e de varredura linear em eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE). Os materiais contendo 0,5% de **SR7B** e 5,0% de **MPB** levaram a aumento na eficiência de geração de H_2O_2 para 86,2 e 85,5%, respectivamente, em relação ao CP puro que levou a 82,8%. EDG de CP modificados com 0,5% de **SR7B** foram construídos com telas metálicas em sua faces externas e a aplicação de densidades de corrente de 75, 100 e 150 mA cm^{-2} levou a uma maior eletrogeração de H_2O_2 , pois o modificador pode adicionar um mecanismo eletroquímico/químico, no qual a polarização do eletrodo faz com que os grupos azo do modificador sejam reduzidos na etapa eletroquímica, enquanto na etapa química o modificador volta ao estado oxidado enquanto reduz a molécula de oxigênio a H_2O_2 . Em densidades de corrente de 75 mA cm^{-2} , o EDG modificado gerou 1020,1 mg L^{-1} de H_2O_2 com consumo energético de 118,0 kWh kg^{-1} de H_2O_2 , constante cinética aparente de 37,3 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ e eficiência de corrente de 17,9%, enquanto o EDG de CP puro gerou menor concentração de H_2O_2 ; 717, 3 mg L^{-1} , com maior consumo energético; 168,5 kWh kg^{-1} , menor constante cinética aparente; 21,4 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$, e menor

eficiência de corrente; 12,6%. Portanto, o EDG modificado poderia ser empregado em sistemas que precisem de alta produção de H_2O_2 .

Palavras-chave: reação de redução do oxigênio, eletrogeração de peróxido de hidrogênio, eletrodo de difusão gasosa, modificadores orgânicos, processos oxidativos avançados, quinonas, azocompostos.

ABSTRACT

The advanced oxidation processes (AOP) are an alternative to the classical processes of treatment of effluents that may not be effective for the removal of some types of pollutants such as emerging pollutants. The AOP are based on the highly reactive species (hydroxyl radicals) from hydrogen peroxide (H_2O_2), which oxidize pollutants. H_2O_2 can be electrogenerated *in situ* by the oxygen reduction reaction (ORR) in the reaction medium. The use of porous gas diffusion electrodes (GDE) provides the supply of oxygen at the electrode/solution interface, which can increase the ORR velocity. The use of modifiers such as quinones and azocompounds immobilized on the carbon matrix of GDE may increase H_2O_2 generation. Therefore, the organic modifiers Sudan Red 7B (**SR7B**), methyl-p-benzoquinone (**MPB**), anthraflavic acid (**AA**) and anthraquinone-2-carboxylic acid (**A2CA**) were added in different contents to carbon Printex L6 (CP) and microporous layers of these materials were studied by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry on a rotating ring-disc electrode (RRDE). Materials with 0.5% of **SR7B** and 5.0% of **MPB** increased the current efficiency for electrogeneration of H_2O_2 to 86.2 and 85.5%, respectively, in relation to pure CP that led to 82.8%. GDE of CP modified with 0.5% of **SR7B** were constructed with metallic screens on their outer faces and an application of current densities of 75, 100 and 150 mA cm^{-2} led to a greater electrogeneration of H_2O_2 because the modifier can add an electrochemical/chemical mechanism in which the polarization of the electrode causes the azo groups from the modifier to be reduced in the electrochemical stage, while in the chemical stage the modifier returns to the oxidized state while reducing the oxygen molecule to H_2O_2 . At current densities of 75 mA cm^{-2} , the modified GDE generated 1020.1 mg L^{-1} of H_2O_2 with energy consumption of 118.0 kWh kg^{-1} of H_2O_2 , apparent kinetic constant of 37.3 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ and current efficiency of 17.9%, while GDE of pure CP generated lower H_2O_2 concentration; 717, 3 mg L^{-1} , with higher energy consumption; 168.5 kWh kg^{-1} , lower apparent kinetic constant; 21.4 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$, and lower current efficiency; 12.6%. Therefore, the modified GDE could be applied in systems that require high production of H_2O_2 .

Keywords: oxygen reduction reaction, hydrogen peroxide electrogeneration, gas diffusion electrode, organic modifiers, advanced oxidative processes, quinones, azocompounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama dos possíveis mecanismos da reação de redução do oxigênio. Adaptado de VALIM et al., 2013.	25
Figura 2: Esquema de um EDG de carbono. Adaptado de BARROS et al., 2014 C.	28
Figura 3: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono pelo modelo de Garten e Weiss em meio alcalino. Adaptado de YEAGER, 1986.	30
Figura 4: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono via quinona em meio alcalino. Adaptado de SLJUKIC et al., 2005....	31
Figura 5: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono via quinona em meio ácido. Adaptado de GUIN, DAS, MANDAL, 2011.	32
Figura 6: a) Célula eletroquímica. A: Entrada de gás, B: Eletrodo de referência Ag/AgCl, C: Capilar de Luggin, D: Eletrodo de trabalho RRDE, E: Eletrólito, F: Contra-eletrodo de platina. (b) RRDE. (A) Disco de carbono vítreo. (B) Anel de platina.....	48
Figura 7: a) Célula eletroquímica de bancada. (a'): Eletrodo de trabalho (EDG) na parte de baixo da célula, (b'): Contra-eletrodo de platina, (c'): Eletrodo de referência Ag/AgCl. b) Foto da célula eletroquímica. c) EDG com telas metálicas nas faces externas.	53
Figura 8: (a) Voltamograma cíclico do carbono vítreo. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear do carbono vítreo, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. As setas indicam o sentido de varredura de potencial.	56
Figura 9: (a) Voltamograma cíclico do carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear de carbono Printex L6, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.	58
Figura 10: Comparação dos (a) Voltamogramas cíclicos de carbono vítreo e carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1$	

mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamogramas de varredura linear a 900 rpm de carbono vítreo e carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com oxigênio..... 60

Figura 11: (a) Voltamograma cíclico da Pt/C 20%. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear da Pt/C 20%, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com oxigênio..... 62

Figura 12: (a) Voltamogramas cíclicos do material catalítico contendo 5,0% de MPB. Os voltamogramas são comparados com relação às velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **MPB**. A seta indica o sentido de varredura de potencial. 64

Figura 13: Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **MPB**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio..... 65

Figura 14: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **A2CA**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **A2CA**. 66

Figura 15: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **AA**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **AA**. 68

Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **SR7B**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **SR7B**. 69

Figura 17: Voltamograma de varredura linear da microcamada porosa do material contendo 5,0% de **MPB** comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com oxigênio..... 70

Figura 18: Voltamogramas de varredura linear de cada microcamada porosa contendo diferentes porcentagens de modificador para comparação dos valores

de corrente de disco e anel para cada material. (a) Materiais catalíticos contendo **MPB**. (b) Materiais catalíticos contendo **A2CA**. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 72

Figura 19: Voltamogramas de varredura linear de cada microcamada porosa contendo diferentes porcentagens de modificador para comparação dos valores de corrente de disco e anel para cada material. (a) Materiais catalíticos contendo **AA**. (b) Materiais catalíticos contendo **SR7B**. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 73

Figura 20: Gráficos de Koutecky-Levich para o carbono Printex L6 puro, Pt/C 20% e o carbono Printex L6 contendo diferentes porcentagens de modificadores (a) **MPB** e (b) **A2CA**. 81

Figura 21: Gráficos de Koutecky-Levich para o carbono Printex L6 puro, Pt/C 20% e o carbono Printex L6 contendo diferentes porcentagens de modificadores (a) **AA** e (b) **SR7B**. 82

Figura 22: (a) Voltamogramas cíclicos dos materiais catalíticos contendo (a) 3,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. 84

Figura 23: (a) Voltamogramas cíclicos dos materiais catalíticos contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 1,0% de **SR7B**. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. 85

Figura 24: Voltamogramas de varredura linear das microcamadas porosas dos materiais contendo (a) 5,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**, comparando as correntes obtidas das voltametrias de varredura linear a 900 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 86

Figura 25: Voltamogramas de varredura linear das microcamadas porosas dos materiais contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 0,5% de **SR7B**; comparando as correntes obtidas das voltametrias de varredura linear a 900 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 87

Figura 26: Voltamogramas cíclicos da microcamada porosa do material contendo (a) 5,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**, para comparação dos valores de corrente antes e depois do experimento de voltametria de varredura linear. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Em todos, foi usado o eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 89

Figura 27: Voltamogramas cíclicos da microcamada porosa do material contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 0,5% de **SR7B**, para comparação dos valores de corrente antes e depois do experimento de voltametria de varredura linear. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Em todos, foi usado o eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. 90

Figura 28: Gráficos de corrente limite de anel vs corrente limite do disco para obtenção do coeficiente angular correspondente ao coeficiente de coleção para microcamada de carbono Printex L6 (a) e de **MPB** 3,0% (b). 92

Figura 29: Fotos das gotas de água ultrapura ($3 \mu\text{L}$) sobre as microcamadas de (a) Carbono Printex L6, (b) **SR7B** 0,5%, (c) **MPB** 5,0%, (d) **A2CA** 2,0%, (e) **AA** 0,5%. 94

Figura 30: Gráfico dos valores de contato médio para cada material com barras de erros (desvio padrão). 95

Figura 31: Imagens das análises por microscopia eletrônica de varredura a 200kV, escala de 200 nm e magnificação de 200 000 x (a) Carbono Printex L6, (b) **SR7B** 0,5%, (c) **SR7B** 1,0% (d) **SR7B** 1,5% (e) **SR7B** 3,0%. 98

Figura 32: (a) Proposta de mecanismo das reações de oxidação e redução na molécula de **SR7B**. (b) Proposta de mecanismo de redução eletroquímica e química do oxigênio. 100

Figura 33: Gráficos de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais: (a) PTFE e (b) Carbono Printex L6 com PTFE. 102

Figura 34: Gráficos de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais: (a) Carbono Printex L6, (b) Carbono Printex L6 com **SR7B** 0,5%, e (c) **SR7B** 0,5%. 103

Figura 35: Voltamogramas de varredura linear do EDG de carbono Printex L6 (CP) em (a) e do EDG de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de **SR7B** em (b) na faixa de potencial de -0,5 a -2,0 V, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3 acidificado com H_2SO_4 e saturado com $\text{N}_{2(g)}$ ou com $\text{O}_{2(g)}$ a 0,3 bar. 107

Figura 36: Gráficos da concentração de peróxido de hidrogênio produzido em função do tempo para o EDG de carbono Printex L6 em (a) e para o EDG com 0,5% de **SR7B** em (b) para 90 minutos de eletrólise a corrente constante em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3. 109

Figura 37: Concentrações finais de peróxido de hidrogênio após 90 minutos de eletrólise em função da corrente aplicada para o EDG de carbono Printex L6 e

o EDG com 0,5% de **SR7B**. A uma pressão de O₂ de 0,3 bar e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3..... 111

Figura 38: Gráficos das constantes cinéticas aparentes (k_{ap}) da reação de formação de peróxido de hidrogênio em função da densidade de corrente aplicada, em relação aos primeiros 20 minutos de reação, em EDG de carbono Printex L6 e EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3. 114

Figura 39: Gráfico de consumo de energia C.E. e concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado ao final de 90 minutos de eletrólise em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise. (a) EDG de carbono Printex L6. (b) EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3. 116

Figura 40: Gráfico de consumo de energia (C.E.) em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise em EDG de carbono Printex L6 e em EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3. 118

Figura 41: Eficiência de corrente em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise em EDG de carbono Printex L6 e em EDG modificado com 0,5% de **SR7B**..... 121

Figura 42: Eletrólise a corrente constante por 4 horas para (a) EDG de carbono Printex L6 a 50 mA cm⁻² e (b) EDG com 0,5% de **SR7B** a 75 mA cm⁻². 124

Figura 43: Gráficos de concentração de peróxido de hidrogênio produzido em função do tempo para estudo de repetibilidade em densidade de corrente de 50 mA cm⁻². (a) para o mesmo eletrodo, (b) para eletrodos produzidos em dias diferentes, mas com mesma composição e segundo o mesmo procedimento para produção de EDG. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3..... 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados.	22
Tabela 2: Alguns exemplos dos valores médios de %H ₂ O ₂ e n _t com seus desvios padrão.	76
Tabela 3: Número de elétrons e eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para os materiais contendo diferentes porcentagens de MPB , A2CA , AA e SR7B . Os dados são relacionados ao potencial -0,55 V para os materiais contendo MPB , A2CA , AA , SR7B e para o para o carbono Printex L6 (CP); e para a Pt/C 20% (m/m) foi usado o potencial 0,25V.	77
Tabela 4: Coeficiente de coleção e desvio padrão para as microcamadas de carbono Printex L6 e MPB 3,0%.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

POA	Processos oxidativos avançados
RRO	Reação de redução de oxigênio
EDG	Eletrodos de difusão gasosa
SR7B	Sudan Red 7B
MPB	Metil-p-benzoquinona
AA	Ácido antraflávico
A2CA	Antraquinona-2-ácido carboxílico
CP	Carbono Printex L6
RRDE	Eletrodo de disco anel rotatório
AOP	<i>Advanced oxidation processes</i>
ORR	<i>Oxygen reduction reaction</i>
GDE	<i>Gas diffusion electrodes</i>
SR7B	<i>Sudan Red 7B</i>
MPB	<i>Methyl-p-benzoquinone</i>
AA	<i>Anthraflavic acid</i>
A2CA	<i>Anthraquinone-2-carboxylic acid</i>
CP	<i>Carbon Printex L6</i>
RRDE	<i>Rotating ring- disc electrode</i>
PPCP	Produtos de cuidado pessoal
PTFE	Politetrafluoretileno
XRD	Difração de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Q	Quinonas
QH ₂	Hidroquinona
CuP	Ftalocianina de cobre
CoPc	Ftalocianina de cobalto
TBAQ	Tert-butil-antraquinona
EAQ	2-etilantraquinona
BAQ	2-terc-butilantraquinona
AZO	Azobenzeno
DQO	Demanda química de oxigênio
GPEA	Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

Pt/C	Platina suportada em carbono
θ	Ângulo de contato estático
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV	Ultravioleta
TGA	Termogravimetria

Sumário

1 Introdução.....	19
1.1 Os Processos Oxidativos Avançados (POA).....	21
1.2 Peróxido de hidrogênio e reação de redução do oxigênio (RRO)	23
1.3 Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG).....	26
1.4 Carbono como material catalítico para geração de H ₂ O ₂ em EDG	28
1.5 Possível mecanismo de reação para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em carbono.....	29
1.6 Estudos recentes de modificadores para eletrogeração de peróxido de hidrogênio	32
1.6.1 Modificadores inorgânicos	33
1.6.2 Modificadores orgânicos.....	36
1.7 Estudos recentes de degradação eletroquímica de poluentes com uso de EDG.....	39
1.8 Trabalhos relacionados aos desenvolvidos no GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais)	42
2 Objetivos.....	44
3 Materiais e Métodos	45
3.1 Voltametria Hidrodinâmica (RRDE - “Rotating Ring-Disk Electrode”).....	45
3.1.1 Preparação dos materiais catalíticos.....	45
3.1.2 Limpeza e polimento do eletrodo RRDE.....	46
3.1.3 Preparação da microcamada.....	47
3.1.4 Montagem da célula eletroquímica	47
3.1.5 Voltametria cíclica	48
3.1.6 Voltametria de varredura linear	49
3.1.6.1 Coeficiente de coleção	49
3.1.7 Caracterização físico-química dos materiais catalíticos.....	50
3.1.7.1 Medida do Ângulo de Contato.....	50
3.1.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	50
3.2 Eletrogeração <i>in situ</i> de peróxido de hidrogênio com EDG	51
3.2.1 Preparação dos materiais de carbono Printex L6, modificados ou não, para produção dos EDG.....	51
3.2.2 Análise termogravimétrica das massas de carbono	52
3.2.3 Produção dos EDG	52
3.2.4 Montagem da célula eletroquímica.....	53

3.2.5 Voltametria de varredura linear e eletrólise a corrente constante	54
3.2.6 Quantificação de H_2O_2	54
4 Resultados e Discussão	55
4.1 Resultados dos experimentos de voltametria hidrodinâmica em RRDE	55
4.1.1 Estudos voltamétricos	55
4.1.2 Estudo por voltametria cíclica dos materiais contendo modificadores	63
4.1.3 Estudo por voltametria de varredura linear dos materiais contendo modificadores	70
4.1.4 Cálculo da eficiência na geração de peróxido de hidrogênio e de número de elétrons	75
4.1.5 Gráficos de Koutecky-Levich	80
4.1.6 Estabilidade das microcamadas	83
4.1.7 Cálculo do coeficiente de coleção	91
4.1.8 Análise do caráter hidrofílico dos materiais por comparação dos ângulos de contato	93
4.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	96
4.1.10 Proposta de mecanismo de reação redox do modificador SR7B	99
4.2 Resultados dos experimentos com EDG	101
4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	101
4.2.2 Estudo da eletrogeração de H_2O_2 <i>in situ</i> em meio ácido em EDG de carbono Printex L6 e de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de SR7B	105
4.2.2.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos EDG por voltametria de varredura linear	105
4.2.2.2 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio <i>in situ</i> a corrente constante	108
4.2.2.3 Cálculo da constante cinética aparente de formação de H_2O_2	112
4.2.2.4 Cálculo do consumo energético	115
4.2.2.5 Cálculo da eficiência de corrente	120
4.2.2.6 Estudo de estabilidade do eletrodo	123
4.2.2.7 Estudo de repetibilidade	124
5 Conclusões	127
6 Referências Bibliográficas	129

1 Introdução

Apesar de a água ser abundante no planeta Terra, apenas uma pequena parte está disponível para consumo humano, 0,65% aproximadamente. 97,2% se encontra como água salgada em oceanos e mares e 2,15% se encontram congeladas. Além disso, a distribuição de água é bastante desigual e uma grande parte se torna cada vez mais poluída pelos resíduos produzidos pelo próprio crescimento urbano, as indústrias e a agricultura; que são despejados diretamente ou após tratamentos que nem sempre são eficientes para removê-los (OTURAN; AARON, 2014; MOREIRA et al, 2017).

Diante da problemática da escassez de água e poluição que gera grandes volumes de águas residuais, é urgente a tomada de ações para proteção e recuperação das águas de superfície e subterrâneas. Uma possibilidade seria o tratamento das águas residuais antes de entrarem em contato com o meio ambiente novamente, já que o tratamento de menores volumes e não tão diluídos seria mais fácil. Por isso, cada vez mais têm se a preocupação em desenvolver métodos mais efetivos, sustentáveis, economicamente viáveis e simples para o tratamento de águas residuais (OTURAN; AARON, 2014; MOREIRA et al, 2017).

Um dos tipos de poluentes que contaminam as águas são os chamados micropoluentes ou contaminantes emergentes, os quais são definidos como substâncias químicas sintéticas ou de origem natural que geralmente ainda não são monitorados, mas que podem atingir o ambiente e causar efeitos adversos sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (GEISSEN et al., 2015), e incluem fármacos, hormônios esteroides, produtos de cuidado pessoal (PPCP), produtos químicos industriais e pesticidas, entre outros. Esses compostos são encontrados em concentrações traço que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. A diversidade dos micropoluentes e as baixas concentrações constituem uma grande dificuldade para sua detecção e quantificação e o tratamento de águas residuais que os contêm (LUO et al., 2014; MOHAPATRA et al., 2014).

Ainda não existe uma legislação específica que determine as concentrações aceitáveis da grande maioria desses poluentes nas águas e as estações de tratamento de água municipais geralmente não estão preparadas para remover esses compostos. Elas estão preparadas para remover compostos carbônicos e compostos com N ou P nas concentrações de mg L⁻¹. Sendo assim, os micropoluentes estão cada vez mais presentes nas águas (LUO et al., 2014; MOHAPATRA et al., 2014), e considerando o Brasil, em que apenas 28,5% dos municípios possuem estações de tratamento de água de esgoto, as chances de moléculas recalcitrantes chegarem às águas superficiais são grandes (WILDE; MONTIPO, MARTINS 2014; IBGE, 2010).

A remoção de micropoluentes nas estações de tratamento de água convencionais geralmente é baixa, devido principalmente às moléculas serem resistentes aos processos de tratamento (moléculas recalcitrantes) e à baixa concentração em que são encontrados. Estas estações de tratamento de água geralmente utilizam uma combinação de tratamentos físico, químico e biológico em quatro etapas para o tratamento de água. A etapa de tratamento preliminar visa à remoção de sólidos e outros materiais maiores por filtração, no tratamento primário são removidos os sólidos orgânicos suspensos, o tratamento secundário usa frequentemente microrganismos para reduzir o conteúdo orgânico e o terceiro tratamento é realizado em alguns tipos de efluentes, em que processos de tratamento mais específicos são necessários, como por exemplo, adsorção em carvão ativo para efluentes têxteis (BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A., 2017; FENG et al., 2013; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Uma alternativa aos processos clássicos, geralmente ineficientes na remoção dos micropoluentes, seria a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA). Os POA podem ser aplicados sozinhos ou acoplados com outros processos físico-químicos ou biológicos dependendo das propriedades dos poluentes e o objetivo do tratamento, já que o acoplamento de processos pode levar a uma melhoria na eficiência (KLAVARIOTTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

Os POA podem ser empregados como uma etapa de pré-tratamento para converter os compostos recalcitrantes em compostos biodegradáveis, seguido do pós-tratamento biológico. Para efluentes contendo frações biodegradáveis, um pré-tratamento biológico pode ser seguido do pós-tratamento químico. Desta forma, os compostos biodegradáveis são facilmente removidos primeiramente, e depois não competem com o oxidante químico (KLAVARIOTTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Os processos que usam uma combinação entre os tratamentos eletroquímicos e biológicos são uma solução interessante, em que a remoção é maximizada e o custo operacional é minimizado, isto é muito importante já que as principais questões que retardam a implementação dos POA em larga escala é o consumo energético e o custo inicial para a implementação (GANZENKO et al., 2014).

1.1 Os Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA podem ser definidos como processos oxidativos que ocorrem em fase aquosa com a atuação de espécies altamente reativas, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), em reações que levam a degradação do poluente alvo (BRITO e SILVA, 2012; KLAVARIOTTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Os radicais hidroxila são altamente reativos, apresentam um tempo de meia vida muito curto, participam de reações com constantes de velocidade da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e possuem um elevado potencial padrão de redução sendo um oxidante forte (Equação 1) e não seletivo (podendo atacar diversos tipos de moléculas) (NOGUEIRA et al., 2007; ANDREOZZI et al., 1999; OTURAN M. A.; BRILLAS, E., 2007).

Os POA possuem muitas vantagens como a possibilidade de mineralização do poluente (na qual o composto é transformado em água,

dióxido de carbono e ânions inorgânicos), a transformação de compostos refratários em compostos biodegradáveis, promoverem reações geralmente rápidas, poderem ser acoplados a outros processos, consumirem menos energia que outros tipos de tratamento e poderem ser realizados *in situ* (GANZENKO et al., 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Tabela 1 mostra os principais tipos de processos oxidativos avançados.

Tabela 1: Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas homogêneos	Com radiação	O_3/UV H_2O_2/UV $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton) $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$ (Foto-“Like-Fenton”) $UV/ultrassom$
	Sem radiação	O_3/H_2O_2 H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton) H_2O_2/Fe^{3+} (“Like-Fenton”) O_3/OH^-
Sistemas heterogêneos	Com radiação	$TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$ Fotoeletroquímico Fotoeletro-Fenton
	Sem radiação	Eletroquímico Eletro-Fenton

Os POA podem ser classificados como heterogêneos, quando as reações de degradação ocorrem na superfície dos eletrodos e utilizam catalisadores sólidos; e homogêneos, quando as reações de degradação ocorrem no “bulk” da solução e incluem os processos que podem acontecer com irradiação ultravioleta ou pela geração de radicais hidroxila, a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio ou ozônio (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A partir da Tabela 1 se observa que a maioria dos POA usa o peróxido de hidrogênio como reagente principal para geração de radicais hidroxila, além disso, se destaca na área ambiental e na química sustentável, pois seu produto de decomposição é a água e o oxigênio gasoso, sendo considerado um reagente ambientalmente correto (RAGNINI; IGLIA; BERTAZZOLI, 2001; QIANG; CHANG; HUANG, 2002; TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005). O peróxido de hidrogênio pode ser adicionado ao meio reacional diretamente ou ser produzido *in situ*, sendo que a última alternativa apresenta algumas vantagens.

1.2 Peróxido de hidrogênio e reação de redução do oxigênio (RRO)

Atualmente, o peróxido de hidrogênio é produzido industrialmente pela redução do oxigênio pelo hidrogênio com a antraquinona como catalisador. O método é denominado auto-oxidação da antraquinona e possui várias etapas e tem alto consumo de energia (RAGNINI; IGLIA; BERTAZZOLI, 2001; IJUKIC et al., 2004).

A síntese envolve a redução da alquil-antraquinona pelo hidrogênio na presença de catalisador para antrahidroquinona, a qual sofre auto-oxidação a H_2O_2 pelo oxigênio gasoso (BARROS et al., 2013). E apesar de gerar soluções com alta concentração de peróxido de hidrogênio, o processo demanda um grande suprimento de gás hidrogênio, é necessária a separação da fase orgânica da mistura reacional, a regeneração da quinona e do catalisador da hidrogenação (BARROS et al., 2013; RAGNINI, IGLIA, BERTAZZOLI, 2001; IJUKIC et al., 2004).

A produção *in situ* de peróxido de hidrogênio ganhou importância por causa dos riscos associados ao transporte, manipulação e armazenamento deste composto. A eletrogeração *in situ* elimina estes riscos, e as últimas duas décadas foram marcadas pela intensa investigação da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio e o processo pôde ser usado com sucesso para o

tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos (QIANG; CHANG; HUANG, 2002; FORTI et al., 2007).

A produção *in situ* pela geração eletroquímica é extremamente interessante para os POA que utilizam peróxido de hidrogênio, nos quais a sua concentração é um parâmetro crítico, pois este reagente é rapidamente consumido durante a geração de radicais hidroxila, tornando a cinética da reação cada vez mais lenta, pois os radicais hidroxilas vão sendo consumidos ao reagir com as moléculas orgânicas deslocando a reação para mais geração desses radicais consumindo o H_2O_2 . Além disso, a adição de altas concentrações no meio reacional leva à reação entre os radicais hidroxila com o próprio H_2O_2 gerando radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) de menor poder oxidante (Equação 2), comprometendo a eficiência destes processos (SALVADOR; MARCOLINO; ZAMORA, 2012, LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

O peróxido de hidrogênio é produzido eletroquimicamente pela reação de redução de oxigênio (RRO) e existem dois mecanismos de RRO conhecidos: o mecanismo direto ou de 4 elétrons no qual se produz água e ocorre em uma única etapa; e o mecanismo de peróxido de hidrogênio ou de 2 elétrons em que se produz peróxido de hidrogênio. O mecanismo de peróxido de hidrogênio faz parte do mecanismo que ocorre em duas etapas com a formação de H_2O_2 como produto intermediário na primeira etapa, e a formação de água com a redução do H_2O_2 por mais 2 elétrons na segunda etapa (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

A Figura 1 apresenta um diagrama dos possíveis mecanismos das reações de redução do oxigênio que levam à água ou peróxido de hidrogênio com as devidas constantes de velocidade e enfatizando a importância do oxigênio migrar até a superfície do eletrodo e se adsorver para que as reações ocorram.

Figura 1: Diagrama dos possíveis mecanismos da reação de redução do oxigênio. Adaptado de VALIM et al., 2013.

Fonte: Autoria própria.

A rota que envolve o mecanismo de 4 elétrons pode gerar OH^- ou água e pode ocorrer tanto em meio básico conforme a Equação 3 ou em meio ácido seguindo a Equação 4 com constante de velocidade k_1 , como mostrado também na Figura 1 (YEAGER, 1984).

A rota do mecanismo de 2 elétrons pode ocorrer em duas etapas, sendo que na primeira é produzido o peróxido de hidrogênio com constante de velocidade k_2 (Figura 1) representada pela Equação 5 em meio básico e pela Equação 6 em meio ácido (YEAGER, 1984).

Na segunda etapa o peróxido de hidrogênio adsorvido pode se deissorver com constante de velocidade k_5 ou ser reduzido com a transferência de mais dois elétrons com produção de ânions OH^- ou água, segundo as Equações 7 e 8 para meio básico e 9 e 10 para meio ácido representado com constante de velocidade k_3 mostrado na Figura 1(YEAGER, 1984).

Estas reações dependem do sobrepotencial aplicado e da superfície do eletrodo. Em soluções alcalinas, a redução procede geralmente pelo mecanismo de 2 elétrons (Equações 5, 7 e 8) em várias superfícies de eletrodos, como os de grafite e de metais como o ouro. Em outros eletrodos o mecanismo de 4 elétrons (Equações 3 e 5) pode ser predominante como em ligas de platina e em metais como a prata (YEAGER, 1984).

A RRO geralmente é limitada pelo suprimento de oxigênio devido à baixa solubilidade deste gás em meio aquoso, porém o uso de eletrodos altamente porosos e com grande área ativa, como os eletrodos de difusão gasosa minimiza esta dificuldade.

1.3 Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)

A baixa solubilidade do oxigênio em solução, aproximadamente $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ em temperatura ambiente e pressão atmosférica (HORST, MANGOLD, HOLTSMANN, 2016), é um fator limitante para a RRO e a redução se torna controlada por difusão com baixos valores de corrente limite.

Entretanto, os EDG possuem grande área ativa facilitando a difusão dos reagentes gasosos até os sítios catalíticos minimizando a influência do transporte de massa do oxigênio (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005; BARROS et al., 2013; VALIM et al., 2013; FORTI et al., 2007 a; FORTI et al., 2008; SILVA et al., 2014; REIS et al., 2012).

Os EDG possuem uma matriz condutora, geralmente de carbono condutor e uma componente polimérica, como o politetrafluoretileno (PTFE), que lhes confere o caráter hidrofóbico. Sua estrutura porosa permite o contato dos catalisadores com a solução em sua porção hidrofílica, e a porção hidrofóbica impede o escape da solução pela fase gasosa. Esta estrutura proporciona uma interface tripla: gasosa (com o reagente, gás oxigênio), líquida (do eletrólito) e sólida (do próprio eletrodo); que funciona como suporte para as reações químicas e favorece o contato entre os reagentes e a remoção dos produtos (ROCHA et al., 2012; BEATI et al., 2009).

O gás é fornecido diretamente na interface eletrodo/solução em que a reação de redução do oxigênio ocorre, e como o oxigênio não está mais sob controle difusivo, a etapa determinante da reação se torna a transferência de cargas, aumentando a velocidade global da RRO. A produção de peróxido de hidrogênio *in situ* pode chegar a centenas de miligramas por litro, tanto em meios ácidos como em meios básicos (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005, FORTI et al., 2008, SILVA et al., 2014). A Figura 2 mostra um esquema de EDG de carbono.

Figura 2: Esquema de um EDG de carbono. Adaptado de BARROS et al., 2014 c.

Fonte: Autoria própria.

1.4 Carbono como material catalítico para geração de H_2O_2 em EDG

O carbono é um material catalítico bastante utilizado como eletrodo (cátodo) para RRO via dois elétrons para geração de H_2O_2 . As suas características como grande área superficial, resistência à corrosão e baixo preço são alguns dos motivos para seu uso como material catalítico (ASSUMPÇÃO et al., 2011, TANG et al., 2015, GOERINGER et al., 2001). Dois tipos de carbono comumente usados são pigmentos do tipo negro de fumo: Vulcan XC-72 R e Printex L6. Um estudo desses materiais que incluiu difração de raios X (XRD) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostrou que estes carbonos possuem algumas diferenças no conteúdo de espécies oxigenadas, sendo que o carbono Printex L6 possui maior presença de espécies como SO e NO. A caracterização eletroquímica utilizando RRDE mostrou que o Printex L6 levou a maior geração de H_2O_2 que o Vulcan XC-72 R, com eficiência na geração de H_2O_2 de 88 e 51%, e número de elétrons 2,2 e 2,9; respectivamente (ASSUMPÇÃO et al., 2011).

Outro estudo sobre o carbono Printex L6 e Vulcan XC-72R abordou a influência do conteúdo de oxigênio presente nos grupos funcionais na superfície destes materiais, do tratamento ácido ou básico e da hidrofiliabilidade na geração de H_2O_2 ; e novamente os melhores materiais foram aqueles com maior conteúdo de oxigênio em sua superfície (o Printex L6 tem maior conteúdo em relação ao Vulcan e ambos tiveram esse conteúdo aumentado com o tratamento ácido). O tratamento básico também levou ao aumento da reação via dois elétrons, sugerindo que as mudanças físicas como área superficial e porosidade são importantes para atividade catalítica. O Printex L6 apresenta maior hidrofiliabilidade que o carbono Vulcan e também maior conteúdo de oxigênio, fazendo com que seja um melhor material para geração de H_2O_2 (MORAES et al., 2016).

Diante da melhor atividade eletrocatalítica do carbono Printex L6 para geração de H_2O_2 , este material foi usado como material catalítico em eletrodo de difusão gasosa (EDG) neste trabalho. Os EDG precisam de um agente hidrofóbico para manter sua estrutura em eletrólito e a adição de 20% de PTFE apresentou maior geração de H_2O_2 após 60 min de eletrólise com geração de aproximadamente 500 mg L^{-1} de H_2O_2 a $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (ROCHA et al., 2012).

1.5 Possível mecanismo de reação para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em carbono

Alguns autores propuseram um mecanismo para a RRO que leva à geração de peróxido de hidrogênio em eletrodo de grafite, o qual envolve a adsorção do oxigênio (Equação 11), seguido da sua redução (Equação 12) e por fim a reação com água gerando o HO_2^- (Equação 13) (YEAGER, 1986):

A RRO possivelmente envolve uma interação forte do oxigênio com os grupos funcionais da superfície do carbono, como os grupos SO, NO, quinonas e ácidos carboxílicos. Foi proposto que os grupos quinona estão envolvidos na redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio como mostrado na Figura 3 (YEAGER, 1986; BOEHM, 1994)

Figura 3: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono pelo modelo de Garten e Weiss em meio alcalino. Adaptado de YEAGER, 1986.

Fonte: Autoria própria.

Outros estudos sugerem que a redução das quinonas (Q) pode ocorrer segundo o mecanismo das Equações 14 a 17 (SLJUKIC et al., 2005, GUIN; DAS; MANDAL, 2011) como na Figura 4:

Figura 4: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono via quinona em meio alcalino. Adaptado de SLJUKIC et al., 2005.

Fonte: Autoria própria.

O interessante dessas reações é que elas podem parar na etapa de formação do peróxido de hidrogênio e por isso as quinonas poderiam ser usadas como modificadoras do carbono para aumentar a geração de peróxido de hidrogênio. Outra reação que pode acontecer com as quinonas em meio ácido (GUIN, DAS, MANDAL, 2011) seria da redução da quinona (Q) a hidroquinona (QH_2) (Equação 18):

A qual na presença de oxigênio poderia prosseguir gerando peróxido de hidrogênio (Equação 19), como mostra a Figura 5:

Figura 5: Possível mecanismo de redução do oxigênio em superfícies de carbono via quinona em meio ácido. Adaptado de GUIN, DAS, MANDAL, 2011.

Fonte: Autoria própria.

A atuação dos grupos funcionais da superfície do carbono, como os grupos quinonas, na RRO, é um dos motivos para usar modificadores como quinonas e azocompostos (escolhidos para este trabalho), que possuem grupos passíveis de redução em sua estrutura para aumentar a geração de peróxido de hidrogênio em eletrodos de carbono. Os modificadores da matriz de carbono também vêm sendo estudados para diminuir os sobrepotenciais necessários para que a RRO aconteça.

1.6 Estudos recentes de modificadores para eletrogeração de peróxido de hidrogênio

Diante dos altos sobrepotenciais necessários para a RRO para produção de peróxido de hidrogênio, modificadores podem ser imobilizados em matriz de carbono a fim de aumentar a eficiência na produção deste oxidante em valores

mais baixos de potencial, diminuindo o gasto energético (IJUKIC et al., 2004; BARROS et al., 2013). O uso de modificadores do carbono podem também levar ao aumento da geração de peróxido de hidrogênio sem deslocar os potenciais.

As moléculas modificadoras podem ser orgânicas ou inorgânicas e várias já foram estudadas com a técnica de microcamada porosa sobre um eletrodo de disco-anel rotatório - RRDE ("Rotating Ring-Disk Electrode") e algumas já foram aplicadas em eletrodos de difusão gasosa (EDG).

O RRDE é um eletrodo usado para voltametria hidrodinâmica, e durante a rotação do RRDE ocorre um fluxo de analitos ao eletrodo de disco e depois para o eletrodo de anel e por fim voltam para o "bulk" da solução ou eletrólito. As correntes obtidas irão depender do potencial aplicado aos eletrodos, da área dos eletrodos, espaçamento entre disco e anel e velocidade de rotação. Nos experimentos realizados para detectar o peróxido de hidrogênio produzido em um material, primeiramente é feita uma microcamada do material sobre o disco do RRDE. O eletrólito é saturado com oxigênio, e então o oxigênio pode ser reduzido à H_2O_2 no disco, e em seguida o H_2O_2 produzido é oxidado novamente no anel à oxigênio, e as correntes obtidas nos voltamogramas são relacionadas às reações de formação dessas moléculas (PAULUS et al., 2001; CLAUDE et al., 1998; VESZTERGON, UJVÁRI, LÁNG, 2011; JIANG, DONG, 1990).

1.6.1 Modificadores inorgânicos

Quanto aos materiais inorgânicos, se tem como exemplos o estudo de nanopartículas de Ta_2O_5 em microcamada porosa em RRDE em meio ácido, em que a eficiência de corrente de geração de H_2O_2 subiu de 65,3% para carbono Printex L6 para 83,5% para materiais contendo 5% de nanopartículas. O EDG com $3,4\text{ cm}^2$ de área exposta modificado produziu $27,9\text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 com consumo energético de 15 kWh kg^{-1} enquanto o não modificado foi de $19,1\text{ mg L}^{-1}$ e consumo de $18,8\text{ kWh kg}^{-1}$, este efeito pode ser atribuído ao

efeito sinérgico entre as nanopartículas e o oxigênio presente nos grupos funcionais da superfície do material promovendo um mecanismo para a RRO eletroquímico-químico. No estágio eletroquímico o Ta_2O_5 é reduzido na varredura catódica, então a molécula de oxigênio adsorve na superfície do material e o Ta_2O_5 é oxidado enquanto o oxigênio é reduzido (estágio químico) (CARNEIRO, et al. 2016).

Outro material inorgânico são as nanopartículas de Nb_2O_5 em óxido de grafeno que levaram ao deslocamento de potencial para valores menos negativos, (característica que pode diminuir o consumo energético) e aumento da eficiência de geração de H_2O_2 em meio ácido de 70,5% para 85,3% e em meio básico de 63,4% para 74,9% para o nanocompósito em relação ao Printex L6. Os átomos de oxigênio da superfície do carbono podem promover a atividade para a RRO, os grupos cetona $C=O$ atuam como sítios para a RRO por causa da deslocalização dos elétrons π aumentando a cinética da reação. Isto explica a maior atividade para o material contendo as folhas de grafeno por causa do seu maior conteúdo de oxigênio que no carbono Printex L6 e o Nb(V) pode transferir elétrons para o oxigênio reduzindo-o (CARNEIRO et al. 2015).

Nanopartículas de Fe_3O_4 suportados em grafeno e Printex L6 foram estudados para geração de H_2O_2 em meio básico em RRDE. A densidade de corrente da redução do oxigênio aumentou de $0,29 \text{ mA cm}^{-2}$ com o uso de Printex L6, para $0,38 \text{ mA cm}^{-2}$ com Fe_3O_4 /Printex, $0,85 \text{ mA cm}^{-2}$ com grafeno e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ com Fe_3O_4 /grafeno, indicando que o grafeno modificado levou a maior geração de H_2O_2 (BARROS et al. 2015).

Nanopartículas de zircônia suportadas em folhas de óxido de grafeno reduzido levaram a um aumento na eficiência de geração de H_2O_2 de 73,7% para 89,5% em meio ácido, e de 72,9% a 83,1% em meio alcalino em relação ao óxido de grafeno reduzido, provavelmente por causa do efeito sinérgico entre os óxidos de zircônia e o grafeno reduzido (CARNEIRO, et al., 2017 a).

O uso de nanopartículas de ZrO_2 como modificador do carbono Printex L6 em meio ácido levou a um aumento de 84,2% na eficiência de corrente da geração de H_2O_2 em relação ao carbono Printex L6 com 65,3%, além de deslocar o potencial em 137 mV para valores menos negativos podendo levar a

menor gasto energético. Provavelmente, porque leva a uma maior hidrofiliabilidade na superfície devido ao maior conteúdo de oxigênio, facilitando a RRO via 2 elétrons (CARNEIRO, et al., 2017 b).

A adição de 4% de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) em carbono Printex L6 em meio básico com 88% de eficiência de corrente em relação a 82% para o carbono Printex L6. O carbono Vulcan XC72R modificado teve 83% enquanto o carbono sem modificador levou a 68%. Novamente, a presença de maior número de átomos de oxigênio na superfície do material modificado facilitou a geração de H_2O_2 (ASSUMPÇÃO, et al., 2013 a).

Ao adicionar 12% de vanádio ao carbono Vulcan, a eficiência de corrente aumentou para 68% em relação ao carbono não modificado com 31% em meio básico em experimentos com RRDE. O EDG modificado levou a geração de 620 mg L^{-1} de H_2O_2 e o de carbono a 369 mg L^{-1} de H_2O_2 em meio básico. Em meio ácido o modificado levou a 107 mg L^{-1} e o não modificado a 72 mg L^{-1} (MORAES et al., 2014).

Provavelmente, porque a fase V_2O_5 , que tem caráter ácido pode aumentar a acidez da superfície, promovendo maior hidrofiliabilidade e consequentemente maior atividade para a RRO via transferência de 2 elétrons. Isso ocorre porque a superfície ácida tem maior afinidade pelas espécies OH^- do eletrólito alcalino, promovendo maior hidrofiliabilidade e consequentemente maior atividade para geração de H_2O_2 . A hidrofiliabilidade também está relacionada com a maior presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do material que podem atuar na geração de peróxido de hidrogênio tanto em meio ácido como em meio básico. Portanto, mesmo usando carbono Vulcan como suporte, a geração de H_2O_2 aumentou com a modificação (MORAES et al., 2014, CARNEIRO et al., 2017 b, CARNEIRO et al., 2016, ANTONIN et al., 2013).

A adição de 4% de CeO_2 ao carbono Vulcan levou a eficiência na geração de peróxido de hidrogênio em meio básico de 44% enquanto Vulcan teve 41%, com deslocamento para potenciais mais positivos de 200 mV podendo levar a menor consumo energético. O EDG modificado com 20 cm^2 produziu 871 mg L^{-1} enquanto o Vulcan gerou 407 mg L^{-1} em meio básico. O

óxido de cério pode funcionar como um tampão de oxigênio, levando a um aumento na concentração local de oxigênio que no eletrólito alcalino, pode trocar prótons com íons hidroxila vizinhos, facilitando a formação de H_2O_2 (ASSUMPÇÃO, et al., 2012).

Outro exemplo é o estudo de materiais compósitos de estanho e níquel suportados em carbono Vulcan XC-72R, sendo que a 9% com razão de 6:1 de Sn:Ni foi o melhor para geração de H_2O_2 com 88% e 2,2 elétrons transferidos enquanto Vulcan alcançou 63%, em meio ácido. Este efeito pode ocorrer por causa da maior presença de espécies ácidas contendo oxigênio no carbono quanto menor a proporção de metal e também esta liga possui imperfeições que facilitam a difusão do oxigênio, e o fato das partículas modificadoras serem pequenas as quais facilitam a exposição de maior número de espécies oxigenadas da superfície do material facilitando a geração de H_2O_2 (ANTONIN et al. 2013).

1.6.2 Modificadores orgânicos

Quanto aos modificadores orgânicos, algumas ftalocianinas metálicas já foram estudadas como a ftalocianina de cobre (CuP) e de cobalto (CoPc) como modificador do carbono Printex L6 em meio ácido em experimentos com microcamada em RRDE. O uso de 1,0% de CoPc aumentou a eficiência de corrente de geração de H_2O_2 de 75,4% em Printex L6 para 92,3% e um deslocamento de potencial de 340 mV para 10% de CoPc para valores menos negativos. Entretanto, o CuPc a 10% levou à diminuição da geração de H_2O_2 em Printex L6 de 75,4% para 53,3%, provavelmente por favorecer a geração de água ao invés de H_2O_2 (REIS et al., 2014).

Para as ftalocianinas, inicialmente se forma um aduto pela interação entre o oxigênio e o metal do centro do complexo macrocíclico. Em seguida, ocorre a adição a esse aduto de prótons do eletrólito e juntamente ocorre a transferência de 2 elétrons gerando o H_2O_2 , então o produto pode sofrer mais uma redução por 2 elétrons gerando água. O produto que será formado

preferencialmente depende do tipo de interação do oxigênio com o metal, os metais que seguem o modelo de interação de Pauling favorecem a formação de peróxido de hidrogênio. Portanto, a de cobalto provavelmente deve seguir o modelo de interação de Pauling, no qual o oxigênio interage com apenas um sítio metálico sem a ruptura da ligação O-O favorecendo a geração de H_2O_2 (CARNEIRO et al., 2016, REIS et al., 2014).

A aplicação do material modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto (II) em EDG com 20 cm^2 produziu 331 mg L^{-1} de H_2O_2 , enquanto o de carbono Printex L6 gerou 176 mg L^{-1} , ou seja, um aumento de 89,1% na geração em meio ácido. Provavelmente isto se deve ao fato de que o átomo de cobalto pode ser reduzido de (II) para (I) pelo potencial aplicado (mecanismo eletroquímico) e, ao entrar em contato com a molécula de oxigênio pode se oxidar a (II) (mecanismo químico) enquanto reduz oxigênio a peróxido de hidrogênio. O cobalto tende a se manter em estado de oxidação (II) devido a sua maior estabilidade que em (I) (BARROS et al., 2013).

A aplicação de ftalocianina de ferro (II) a 5% levou a geração de 240 mg L^{-1} de H_2O_2 e consumo energético de 165 kWh Kg^{-1} de H_2O_2 , o não modificado de carbono Printex L6 apenas levou a 175 mg L^{-1} e 300 kWh Kg^{-1} em meio ácido. Provavelmente o mecanismo se segue pela redução eletroquímica da ftalocianina de ferro, e depois é oxidada enquanto reduz o oxigênio quimicamente a peróxido de hidrogênio (SILVA et al. 2014).

Já o carbono Vulcan XC72-R modificado com uma tetrametoxifenil porfirina de cobalto foi estudado com microcamada em RRDE, sendo que o melhor foi aquele contendo 0,2% (m/m) do modificador com 80% de eficiência na geração de H_2O_2 . Maiores adições de modificador levaram ao aumento de geração de água, provavelmente porque o H_2O_2 pode sofrer uma segunda redução por dois elétrons nos sítios catalíticos, antes do oxidante deixar a camada catalítica. Para um EDG de tecido de carbono polarizado a 150 mV vs ECS com $0,9 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ do catalisador a 0,2% houve geração de $300 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ de H_2O_2 , cinco vezes maior que o obtido com carbono Vulcan (GUILLET et al. 2006).

Outras moléculas modificadoras utilizadas são as quinonas. Os estudos em RRDE usando uma microcamada porosa do material catalítico de carbono Printex L6 modificado com tert-butil-antraquinona (TBAQ) mostrou que a adição de 1% de modificador gerou um aumento na geração de peróxido de hidrogênio para 89,6% comparado a 76,6% com o carbono Printex L6 apenas. Os estudos com EDG modificado de 20 cm² mostraram a mesma tendência com aumento na geração do H₂O₂, alcançando 301 mg L⁻¹ com um potencial de -1,0 V vs ECS enquanto apenas com carbono Printex L6 foi de 182 mg L⁻¹ a -1,2 V vs ECS (VALIM et al. 2013). Porém, a adição de tert-butil-antraquinona ao EDG de carbono amorfo levou a um aumento na geração de peróxido de hidrogênio sem mudança no sobrepotencial necessário para que a RRO ocorresse (VALIM et al., 2013).

Provavelmente na presença da TBAQ a RRO está associada a um mecanismo eletroquímico/químico, em que a quinona é reduzida em uma única etapa com a transferência de 2 elétrons e dois prótons, formando a tert-butil-hidroquinona. Esta sofre autooxidação na presença do oxigênio molecular numa segunda etapa liberando dois prótons e dois elétrons que então reduzem o oxigênio numa terceira etapa, gerando o H₂O₂ no meio ácido (VALIM et al., 2013).

O uso de 2-etilantraquinona (EAQ), 2-terc-butilantraquinona (BAQ) e azobenzeno (AZO) a 10% em EDG de carbono Printex L6 aumentou a geração de peróxido de hidrogênio de 30%, alcançando 850 mg L⁻¹ para BAQ e em torno de 700 mg L⁻¹ para EAQ e AZO, enquanto era em torno de 100 mg L⁻¹ para o carbono após 60 minutos. O sobrepotencial da RRO foi deslocado para valores menos negativos em 400 mV e 300 mV vs Ag/AgCl para as quinonas e azobenzeno, respectivamente, reduzindo o consumo de energia de 596,5 para 232,4 kWh kg⁻¹ (FORTI et al. 2008; SLJUKIC, B.; BANKS C. E.; COMPTON R.G.; 2005).

Outro estudo com EDG de 20 cm² contendo 2-etilantraquinona a 10% em carbono Printex L6 levou a constantes de velocidade aparente 30% maiores e com potencial deslocado para valores mais positivos em 400 mV em comparação ao eletrodo não modificado. Provavelmente a quinona sofre uma

redução por 1 elétron numa primeira etapa e recebe um próton gerando um radical altamente reativo, então sofre uma segunda redução por mais 1 elétron e recebe mais um próton e reage com o oxigênio gerando um ânion superóxido que pode sofrer redução novamente ou sofrer desproporcionamento a H_2O_2 . (FORTI, et al., 2007 a).

A modificação do EDG de carbono Printex L6 com até 10% de azobenzeno levou à maior geração de peróxido de hidrogênio e deslocou o potencial em 300 mV para valores mais positivos, provavelmente o azobenzeno sofre redução por dois elétrons e recebe dois prótons, então o oxigênio é reduzido a ânion superóxido o qual pode sofrer desproporcionamento a H_2O_2 (FORTI, et al., 2007 b).

Muitos estudos sobre os modificadores inorgânicos já foram realizados, e quanto aos modificadores orgânicos a maioria é sobre ftalocianinas e antraquinonas, portanto, mais estudos com modificadores orgânicos poderiam levar a maior conhecimento. Além disso, os modificadores orgânicos podem ser misturados fisicamente ao carbono enquanto os inorgânicos geralmente envolvem a síntese do material, por exemplo, por decomposição térmica de uma solução com o polímero e o sal precursor (método dos precursores poliméricos), que necessitam de altas temperaturas e levam mais tempo que a mistura física usada para os modificadores orgânicos. Sendo assim, diferentes quinonas com grupos doadores ou retiradores de elétrons e um azocomposto ainda não estudados foram os escolhidos para serem estudados neste trabalho.

1.7 Estudos recentes de degradação eletroquímica de poluentes com uso de EDG

Estudos da degradação eletroquímica de poluentes usando eletrodos de difusão gasosa (EDG) mostraram que a eletrogeração *in situ* do peróxido de hidrogênio nos POA pode ser usado com sucesso para o tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos. Logo, os materiais que foram

estudados neste trabalho e levaram à maior geração de H₂O₂ com menor consumo energético, poderiam ser aplicados em EDG, os quais poderiam ser utilizados para degradação de moléculas em trabalhos futuros.

Por exemplo, a degradação de diclofenaco sódico por processo eletro-Fenton em reator eletroquímico com EDG de carbono amorfo, levou à redução de 99,4% da concentração inicial do fármaco, redução da demanda química de oxigênio de 63,2% e gasto energético de 354,8 kWh kg⁻¹ de demanda química de oxigênio (DQO) removida. Com o uso de peróxido de hidrogênio apenas, a redução da concentração inicial foi de 99,2%, redução de DQO de 27,4% da carga total inicial e gasto energético de 528,8 kWh por kg de DQO removido após duas horas de reação e aplicação de corrente de 4 A. O volume de eletrólito foi de 1,2 L de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, vazão de 200 L h⁻¹ e pH 5,8 e 1x10⁻² mol L⁻¹ de FeSO₄ (ROCHA et al., 2009).

Os processos Fenton utilizam íons ferro como, por exemplo, íons Fe (II) que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas em meio ácido (equações 20 e 21), com valor ótimo de pH entre 2 e 4. Quando combinada com radiação UV se torna mais eficiente, pois mais radicais hidroxilas são produzidas na reação de foto-Fenton. Nos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton, o H₂O₂ é gerado *in situ* eletroquimicamente (ROCHA et al., 2009).

A degradação de dipirona com EDG modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto (II) em processo eletro-Fenton levou a uma redução de teor de carbono orgânico total de 62,8% e consumo energético de 49,1 kWh por kg de dipirona degradada após 90 minutos de reação e aplicação de -2,1 V vs Ag/AgCl sat em reator com 2L de eletrólito H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) e K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) e vazão 50 L h⁻¹ e 1,0 mmol L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O (BARROS, et al., 2014 a). Já usando um EDG com 4,0% de CeO₂ em carbono Vulcan XC-72R em processo Fenton levou a remoção após 5 minutos de reação e mineralização

de 57% em célula eletroquímica com 350 mL de eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de ferro II (ASSUMPÇÃO, et al., 2013 b).

Já a degradação do corante alimentício tartrazina com este eletrodo também por eletro-Fenton levou a remoção de 98,4% de cor e redução de teor de carbono orgânico total de 75% e consumo energético de 219 kWh por kg de teor de carbono orgânico total removido em 90 minutos de reação em célula eletroquímica com 400 mL de eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 2,5 e 0,15 mmol Fe (II) (BARROS et al., 2014 b).

O corante alimentício amarantho foi degradado usando EDG modificado com ftalocianina de cobalto (II) por eletro-Fenton, o que levou a 67,3% de mineralização e 79,3% de remoção de cor em célula eletroquímica com 400 mL de eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 2,5 e 0,15 mmol Fe (II) (BARROS et al., 2014 c). O corante também foi degradado utilizando EDG de carbono Printex L6 sem modificador em eletrólito 1 mol L^{-1} de KOH (pH 13,4) e 0,15 mmol de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$). A remoção de cor chegou a 98%, a degradação foi de 98% e mineralização de 70% com consumo de energia de 483 kWh kg^{-1} para $x = 0,25$ para $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (BARROS et al., 2016).

O corante reativo azul 19 foi degradado por processo eletro-Fenton com eletrodo EDG de carbono amorfo levando a remoção de 95% da cor e redução de teor de carbono orgânico total de 39% em célula eletroquímica com 350 mL de eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 5 mmol L^{-1} de FeSO_4 (ROCHA et al., 2012).

O pesticida profenofos foi degradado em célula eletroquímica com 400 mL de eletrólito H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e eletrodo de carbono Printex L6 modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto. A remoção obtida foi de 91% após 60 minutos de degradação e redução de teor de carbono orgânico total de 37%. Após 2 horas houve 100% de remoção e redução de TOC de 89,9% após 4 horas (ROCHA et al., 2016).

Muitos trabalhos de degradação usam eletrodos comerciais como, por exemplo, BDD (diamante dopado com boro) ou DSA, em que ocorre a degradação anódica com bons resultados (VASCONCELOS et al., 2016 a; SANTOS et al, 2016; REIS et al., 2013; CORDEIRO et al. 2013; MIGLIORINI et al. 2016; ALVES, et al 2013; VASCONCELOS et al 2016 b; SOUZA et al; 2014; VASCONCELOS c et al 2016; ALVES et al., 2012; MIGLIORINI et al. 2011; SOUZA et al., 2017; STETER et al, 2014; STETER et al 2014 b; STETER et al 2014 c; ALVES et al 2012; SOUZA et al 2016; SOUZA et al, 2015 a; SOUZA et al 2015 b).

Porém, o uso de eletrodos de difusão gasosa feitos no próprio laboratório de pesquisa permite a adaptação em diferentes tipos de equipamentos, tornando-o adequado para sua aplicação. As possibilidades, por exemplo, são aumentar a área do eletrodo para realizar a degradação de maiores volumes de efluente, uso em diferentes tipos de células ou sua modificação buscando menor consumo energético.

1.8 Trabalhos relacionados aos desenvolvidos no GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais)

Outros modificadores e outras formas de montagem de células eletroquímicas vêm sendo estudados por outros grupos, e assim como no GPEA, em busca de tornar os sistemas cada vez mais eficientes. Alguns exemplos são, Carbono Vulcan XC72-R com uma porfirina de cobalto imobilizado em sua superfície foi utilizado em EDG para geração de H_2O_2 levando a uma geração até 5 vezes maior que em carbono Vulcan sem modificador (GUILET et al 2006). Um sistema de célula eletroquímica tubular contendo nanotubos de carbono funcionando como eletrodos de difusão gasosa foi operado em um processo cíclico de adsorção e processo eletro-Fenton, no qual primeiramente os poluentes são adsorvidos e em seguida degradados em um volume menor de solução levando à remoção de até 70 % de um corante azo (ROTH et al 2016).

Os eletrodos de difusão gasosa também podem ser utilizados para outros fins além de gerar H_2O_2 , por exemplo, eletrodos com nanocatalisadores de platina e titânio foram usados para eletrodeposição de dióxido de manganês com uma redução de consumo energético de até 60% comparado aos catodos tradicionais de cobre e carbono (TANG et al 2015). Eletrodo de difusão gasosa de $TiO_2/RuO_2/V_2O_5$ contendo diferentes teores de V_2O_5 foi usado para eletrossíntese de metanol a partir de metano sendo que a adição de 5,6% de V_2O_5 suprimiu a formação de ácido fórmico e formaldeído, aumentando a eficiência de corrente (ROCHA et al 2013).

Uma planta piloto pequena foi montada para eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir de eletrodos de difusão gasosa de carbono Vulcan XC-72 e um modelo matemático foi desenvolvido para representar o comportamento do catodo permitindo o cálculo da produção de H_2O_2 durante a eletrólise (GIOMO et al 2008).

A geração de peróxido de hidrogênio por outros meios também vêm sendo estudados como o que usa um sistema bioeletroquímico para gerar H_2O_2 a partir de matéria orgânica (ROZENDAL, 2009).

Diante do que foi exposto, observa-se que os POA utilizando EDG modificados ou não, são promissores para o tratamento de água contaminada com poluentes orgânicos, e ainda podem ser associados a outros processos físicos e biológicos no tratamento de efluentes (BARROS et al., 2013).

Observa-se também que poderiam ser feitos estudos de outros materiais orgânicos como modificadores do carbono Printex L6 a fim de aumentar à geração de H_2O_2 e relacionar à atividade desses materiais para geração de H_2O_2 com a estrutura dos modificadores. Em seguida, estes materiais poderiam ser aplicados em EDG para analisar a geração de H_2O_2 e consumo energético para avaliar a possibilidade de aplicação desses EDG em POA.

2 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho foram analisar o efeito de modificadores orgânicos do tipo quinonas (metil-p-benzoquinona, ácido antraflávic, antraquinona-2-ácido carboxílico) e um azocomposto (Sudan Red 7B) na eletrogeração de peróxido de hidrogênio em eletrodos à base de carbono Printex L6 para avaliar o aumento na geração de H_2O_2 em relação aos eletrodos não modificados e então, propor mecanismos para os processos de oxidação e redução em cada modificador correlacionando com os grupos presentes nas moléculas dos modificadores. Para estudar eletroquimicamente os modificadores, foi usado eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE) utilizando técnicas de voltametria cíclica e de varredura linear para calcular a eficiência na geração de H_2O_2 .

Os objetivos incluíram também aplicar o modificador com melhores resultados em eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6 com telas metálicas nas faces externas para quantificar o H_2O_2 produzido, calcular o consumo energético, a constante de velocidade aparente e a eficiência de corrente para comparar com o eletrodo de difusão gasosa de carbono Printex L6 sem a presença de modificadores, e a partir dos resultados obtidos, sugerir um mecanismo de ação do melhor modificador estudado na geração de H_2O_2 .

3 Materiais e Métodos

3.1 Voltametria Hidrodinâmica (RRDE - “Rotating Ring-Disk Electrode”)

A avaliação da eletroatividade dos modificadores para produção de peróxido de hidrogênio foi realizada pela técnica de voltametria hidrodinâmica utilizando um sistema de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE), a partir do qual é possível distinguir entre os mecanismos de 2 ou 4 elétrons que podem levar à formação de peróxido de hidrogênio ou água, respectivamente. Para o estudo em RRDE pode ser usada a técnica de preparação de uma microcamada porosa sobre a superfície do disco.

3.1.1 Preparação dos materiais catalíticos

Os materiais catalíticos foram preparados pela mistura física da matriz eletrocondutora, carbono amorfo Printex L6 (Evonik do Brasil Ltda.), chamado CP neste trabalho, com os seguintes modificadores: sendo um azocomposto *Sudan Red 7B* 95% chamado **SR7B** neste trabalho, e três quinonas, metil-p-benzoquinona 98%, chamada **MPB**, *anthraflavic acid* ou ácido antraflávico 90% chamado **AA** e *anthraquinone-2-carboxylic acid* ou antraquinona 2-ácido carboxílico 98% chamado **A2CA**, todos da Sigma-Aldrich®, não foi feita purificação prévia dos modificadores. Estes modificadores foram escolhidos para serem estudados para comparar a eficiência na geração de H_2O_2 entre materiais modificados com quinonas e com azocomposto, e para avaliar como os diferentes grupos funcionais presentes em quinonas poderiam influenciar na geração de H_2O_2 .

Diferentes porcentagens em massa dos modificadores foram adicionadas ao carbono Printex L6 para obtenção de amostras com diferentes

porcentagens de massa de modificador para massa da matriz condutora. Foram preparadas amostras contendo:

- **SR7B** nas proporções 0,5%, 1,0%, 1,5%, 3,0% e 5,0% m/m;
- **MPB** nas proporções 0,5%, 1,0%, 1,5%, 3,0% e 5,0% m/m;
- **AA** nas proporções 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0% e 5,0% m/m;
- **A2CA** nas proporções 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0% e 5,0% m/m.

Cada mistura de modificador com carbono Printex foi dispersa em 20 mL de álcool isopropílico P.A. 99,5% (Quimis) para **MPB**, **AA** e **A2CA** ou 10 mL de álcool isopropílico P.A. 99,5% (Quimis) mais 10 mL de acetona para **SR7B**, com agitação por 20 minutos com uso de agitador magnético. Depois as amostras foram secas em estufa a 80°C (para materiais com **SR7B**) a 45°C (para materiais com **MPB**), e 70°C (para materiais contendo **AA** e **A2CA**) por 4 horas.

Após a secagem, as amostras foram homogeneizadas mecanicamente com auxílio de almofariz e pistilo e armazenadas em frascos de vidro âmbar em dessecador. O material de referência para reações de 4 elétrons foi a platina suportada em carbono (Pt/C) a 20% (m/m) (Etek).

3.1.2 Limpeza e polimento do eletrodo RRDE

O eletrodo (com disco de carbono vítreo e anel de platina) foi polido antes das medidas utilizando suspensão de alumina de 0,05 µm. Depois o eletrodo foi colocado em béquer contendo álcool isopropílico e este foi submetido a ultrassom por 2 minutos, em seguida, foi feito o mesmo processo, porém com água ultrapura. Também foi feita a limpeza eletroquímica do anel utilizando voltametria cíclica em eletrólito 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico com eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado) e contra-eletrodo de platina.

3.1.3 Preparação da microcamada

A preparação da microcamada porosa, a qual foi depositada sobre o disco de carbono vítreo do RRDE, consistiu na dispersão de 1,0 mg do material catalítico com modificador (ou do carbono Printex L6 puro ou de Pt/C 20%) em 1,0 mL de água ultrapura e colocado em ultrassom por 30 minutos. Uma alíquota de 25 μL da dispersão foi depositada sobre o carbono vítreo com o auxílio de uma micropipeta, e seca sob gás N_2 em fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, para obter a microcamada porosa.

3.1.4 Montagem da célula eletroquímica

Foi utilizada uma célula de três compartimentos (apresentada na Figura 6 (a)), sendo que o compartimento do contra-eletrodo foi separado do restante da célula por uma placa de vidro sinterizada e o compartimento do eletrodo de referência possuía o capilar de Luggin. O contra-eletrodo era de platina com área maior que a área do carbono vítreo do eletrodo de trabalho, e o eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl (saturado). O potenciostato utilizado para as medidas voltamétricas foi da Autolab/Metrohm modelo PGSTAT128N acoplado a um controlador rotacional AFMSRCE da Pine Research Instrumentation®. A Figura 6 (b) mostra o RRDE de modelo AFE7R9GCPt, com coeficiente de coleção 0,37, da Pine Research Instrumentation® utilizado nos experimentos.

Figura 6: a) Célula eletroquímica. A: Entrada de gás, B: Eletrodo de referência Ag/AgCl, C: Capilar de Luggin, D: Eletrodo de trabalho RRDE, E: Eletrólito, F: Contra-eletrodo de platina. (b) RRDE. (A) Disco de carbono vítreo. (B) Anel de platina.

Fonte: Autoria própria.

3.1.5 Voltametria cíclica

As medidas foram realizadas em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, o qual foi saturado com gás N_2 por 20 minutos antes de cada voltametria cíclica. O eletrodo foi mantido estático (sem rotação). Foram feitos 3 ciclos para cada uma das velocidades de varredura: 10, 50 e 100 mV s^{-1} , e o terceiro ciclo de cada velocidade foi o registrado e apresentado neste trabalho. A faixa de potencial foi escolhida de acordo com o material catalítico da microcamada porosa.

3.1.6 Voltametria de varredura linear

As medidas foram realizadas também em eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, e saturado com gás O_2 por 40 minutos antes de fazer as medidas voltamétricas. A velocidade de varredura foi de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e o potencial do anel foi mantido a $+1,0 \text{ V}$ para detectar o peróxido de hidrogênio produzido no disco. A faixa de potencial foi escolhida de acordo com o material da microcamada porosa. Foram obtidas as voltametrias de varredura linear nas velocidades de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm. Antes e após as voltametrias de varredura linear foi realizada a voltametria cíclica no mesmo eletrólito saturado com oxigênio que foi usado na voltametria de varredura linear, para avaliar a estabilidade da microcamada porosa.

3.1.6.1 Coeficiente de coleção

O coeficiente de coleção é uma fração de moléculas que fluem do disco para o anel do RRDE e que são detectadas no anel e geralmente é expresso como uma fração de 0,0 a 1,0. Para o cálculo deste coeficiente foi utilizado eletrólito KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ao qual foi adicionado $1,0 \text{ mL}$ de solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, e então foi realizada voltametria de varredura linear de 500 a 2500 rpm. O potencial foi varrido de $0,5$ a $-0,1 \text{ V}$ para que uma corrente catódica correspondente à redução do ferricianeto a ferrocianeto fosse observada no disco (Equação 22):

Uma parte, mas não todo o ferrocianeto produzido então flui para o anel, onde é oxidado a ferricianeto, assim se observa uma corrente anódica. O potencial do anel foi mantido a $0,3 \text{ V}$ para que houvesse a reação de oxidação (Equação 23):

A razão entre a corrente limite anódica no anel pela corrente limite catódica do disco dá o valor de coeficiente de coleção.

3.1.7 Caracterização físico-química dos materiais catalíticos

3.1.7.1 Medida do Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi determinado com o equipamento tensiômetro da Attension Theta®. Para isto foram feitas microcamadas de carbono Printex L6 ou de carbono Printex L6 modificado sobre o carbono vítreo do RRDE (como explicado no item 3.1.3), e sobre cada microcamada foi depositada uma gota de água ultrapura de 3,0 µL. Foram capturadas imagens da gota sobre a superfície e a partir do uso da equação de Young-Laplace foi definido o ângulo de contato estático (θ) da gota com a microcamada, tanto do seu lado esquerdo, quanto do lado direito. A partir destes valores foi calculado o ângulo de contato médio (depois de alcançar valores constantes) e assim foi possível comparar as hidrofobicidades dos diferentes materiais das microcamadas.

3.1.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises das características estruturais dos materiais modificados foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão da JEOL, modelo JEM 2100 com fonte de emissão de elétrons termiônica LaB₆ com voltagem de 200kV, câmera digital Gatan 2k em escala de 200 nm, magnificação de 200.000 x, e software de processamento de dados Gatan Microscopy Suite 3. As amostras foram preparadas pela dispersão dos materiais (carbono Printex

L6 e carbono Printex L6 modificado com 0,5; 1,0; 1,5; e 3,0%) em álcool isopropílico em ultrassom por 20 minutos na proporção 1:10000. Em seguida, foi depositada uma gota dessa dispersão com micropipeta sobre o grid de cobre recoberto por filme de carbono, de 300 mesh da marca Electron Microscopy Sciences (CF300-CU). A secagem foi feita ao ar por 90 minutos e depois em dessecador de vidro com aplicação de vácuo.

3.2 Eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio com EDG

Os eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6 foram estudados por voltametria de varredura linear. Em seguida, foram realizadas eletrólises para eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ* e quantificação do peróxido de hidrogênio produzido pela técnica de espectroscopia de absorção no UV (ultravioleta). Com os dados de correntes e potenciais de célula e de potenciais aplicados nas células foi calculado o consumo energético para o processo.

3.2.1 Preparação dos materiais de carbono Printex L6, modificados ou não, para produção dos EDG

A matriz condutora utilizada foi o carbono Printex L6 ao qual foram adicionados os modificadores nas melhores proporções indicadas pelos estudos em RRDE. Os materiais para produção dos EDG foram preparados pela dispersão do carbono Printex L6 em água ultrapura. Foi usada uma massa total de 40 g de carbono e a quantidade de água ultrapura o bastante para obter uma solução homogênea. Em seguida, foi adicionado 16,7 g de solução de PTFE (proporção de 20% em relação à massa total de carbono) sob agitação. A dispersão de PTFE age como um aglomerante hidrofóbico. A

suspensão foi então filtrada a vácuo para remoção da água. A massa resultante foi seca em estufa a 120°C.

3.2.2 Análise termogravimétrica das massas de carbono

Os experimentos de termogravimetria (TGA) foram realizados no equipamento TGA-50 Shimadzu usando aproximadamente 10,0 mg de cada amostra (carbono Printex L6, PTFE – politetrafluoretileno, massa de carbono Printex L6, massa de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de Sudan Red 7B, e modificador Sudan Red 7B). A razão de aquecimento foi de 10,0 °C min⁻¹, calibrada com oxalato de cálcio de alta pureza, vazão de ar sintético puro (99,999%) de 50 mL min⁻¹ e suporte de amostra de platina. O intervalo de temperatura foi de 25 a 500 °C.

3.2.3 Produção dos EDG

Para a confecção do eletrodo, massa de carbono suficiente para obter um eletrodo com massa final de 8 g foi prensada em molde de aço a quente (320 ou 220°C) sob pressão de 11,5 toneladas por 2 horas, sendo que nas faces externas do eletrodo foram colocadas telas metálicas. Foi utilizada prensa hidráulica de 30 toneladas da marca Ribeiro, modelo P30T. As telas metálicas de aço inox perfuradas atuam como coletores de corrente e dão resistência mecânica ao eletrodo. O eletrodo foi retirado da prensa após atingir a temperatura ambiente.

3.2.4 Montagem da célula eletroquímica

Uma célula eletroquímica de bancada de compartimento único de vidro foi utilizada, à qual foram posicionados o eletrodo de trabalho (EDG) na base da célula, o contra-eletrodo de placa de titânio platinizado com $70,5 \text{ cm}^2$ (formado por uma haste e um aro de titânio platinizados), o eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado), um agitador mecânico e o banho termostático a 20°C (Figura 7 (a)). Foram utilizados 250 mL de eletrólito K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. A Figura 7 (b) mostra o EDG contendo tela metálica nas faces externas.

Figura 7: a) Célula eletroquímica de bancada. (a'): Eletrodo de trabalho (EDG) na parte de baixo da célula, (b'): Contra-eletrodo de platina, (c'): Eletrodo de referência Ag/AgCl. b) Foto da célula eletroquímica. c) EDG com telas metálicas nas faces externas.

Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Voltametria de varredura linear e eletrólise a corrente constante

Antes de realizar os experimentos voltamétricos, foi feita a ativação do EDG pela técnica de cronopotenciometria a 10 mA cm^{-2} por 60 minutos com EDG pressurizado com nitrogênio a 0,3 Bar.

Os experimentos de voltametria de varredura linear foram realizados após saturar o eletrólito com nitrogênio a 0,3 Bar por 20 minutos; na faixa de potencial entre -0,5 e -2,0 V, mantendo-se a pressurização do gás. Depois, o EDG foi pressurizado com oxigênio por 40 minutos a 0,3 Bar e a voltametria de varredura linear foi realizada entre -0,5 e -2,0 V, mantendo-se a pressurização do gás. Para todos os experimentos eletroquímicos foi utilizado o potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (AUTOLAB) com módulo de alta corrente BSTR-10A.

As eletrólises foram realizadas com densidades de corrente constantes (10, 20, 50, 75, 100 e 150 mA cm^{-2}) por 90 minutos, após pressurizar o EDG com oxigênio por 40 minutos, e mantendo-se a pressurização do gás a 0,3 Bar.

3.2.6 Quantificação de H_2O_2

Alíquotas de 0,5 mL das soluções eletrolisadas foram retiradas: antes da eletrólise (tempo 0), a cada 5 minutos até 30 minutos, a cada 10 minutos até 60 minutos, e a cada 15 minutos até 90 minutos, e cada alíquota foi adicionada a 4 mL de solução de $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A presença de peróxido de hidrogênio gera uma solução amarela devido à formação do complexo de peroximolibdato. A solução absorve a 350 nm e assim foi realizada a quantificação do H_2O_2 com o uso de um espectrofotômetro Cary 50 (Varian) e calculada pela equação de Lambert-Beer que relaciona a concentração e absorbância.

4 Resultados e Discussão

4.1 Resultados dos experimentos de voltametria hidrodinâmica em RRDE

Neste item são apresentados os resultados de voltametrias cíclicas e de voltametrias de varredura linear para avaliar a eficiência dos materiais para eletrogeração de H_2O_2 .

4.1.1 Estudos voltamétricos

As faixas de potencial para todos os experimentos de voltametria cíclica foram escolhidas entre o potencial mais negativo em que se observa corrente referente à reação de evolução de hidrogênio, a partir da redução dos íons H^+ da solução de eletrólito, e o potencial mais positivo em que se observa corrente referente à formação de oxigênio. O disco do RRDE é feito de carbono vítreo, então foi realizado o estudo por voltametria cíclica (CV - “cyclic voltammetry”) e por voltametria de varredura linear (LSV - “linear sweep voltammetry”) deste material.

A partir da Figura 8 (a) é possível observar na CV que não há pares redox que poderiam se sobrepor aos possíveis pares redox dos materiais das microcamadas porosas que foram adicionadas sobre o carbono vítreo e a LSV mostrou (Figura 8 (b)) que os valores de corrente são muito baixos na faixa de potencial utilizada comparado com as correntes obtidas com as microcamadas porosas (de 0,4 a -0,8 V), então, este material não tem contribuição faradaica significativa nesta faixa e não influenciou nos resultados obtidos para os materiais catalíticos. Todos os experimentos foram realizados em eletrólito K_2SO_4 , 0,1 mol L^{-1} , pH 3, saturado com nitrogênio para CV e com oxigênio para LSV.

Figura 8: (a) Voltamograma cíclico do carbono vítreo. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear do carbono vítreo, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio. As setas indicam o sentido de varredura de potencial.

Fonte: Autoria própria.

O carbono Printex L6 foi utilizado como matriz condutora e catalítica à qual foram adicionados os modificadores. Os voltamogramas de varredura linear das microcamadas porosas com esses modificadores foram comparados com os voltamogramas obtidos para o carbono Printex L6 puro, pois este é o padrão para o mecanismo via 2 elétrons da RRO e por quê se espera que a adição do modificador aumente a geração de peróxido de hidrogênio. Por isso foi feito o estudo eletroquímico do carbono Printex L6 puro por voltametria cíclica e de varredura linear.

O gráfico de voltametria de varredura linear apresenta as correntes relacionadas às reações que ocorrem no disco do RRDE, na parte inferior do gráfico e as correntes relacionadas às reações que ocorrem no anel, na parte superior do gráfico. As reações que se espera que ocorram no disco são as representadas nas Equações 24 a 27:

E a reação de interesse para este trabalho é a da Equação (24) de geração de H_2O_2 .

A reação que se espera que ocorra no disco é a de oxidação do H_2O_2 (Equação 28) que gera uma corrente relacionada à detecção do H_2O_2 pelo anel.

Os voltamogramas cíclicos e voltamogramas de varredura linear obtidos para as microcamadas porosas de carbono Printex L6 estão apresentados na Figura 9 (a) e 9 (b).

Figura 9: (a) Voltamograma cíclico do carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear de carbono Printex L6, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 9 (a) mostra que existem picos redox nas regiões I e II relacionados a grupos funcionais oxigenados na própria superfície do carbono

Printex L6, mas ainda assim com valores de corrente faradaicas muito baixos que não interferem com os picos esperados nos estudos dos modificadores. Para potenciais mais negativos e mais positivos foi observado aumento da corrente referente à geração de hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

A Figura 9 (a) mostra também que os valores de corrente na CV para o carbono Printex L6 foram maiores que para o carbono vítreo, isso pode ter ocorrido, pois a adição da microcamada pode mudar a área superficial do eletrodo devido à sua rugosidade levando a diferentes mecanismos de interação com o eletrólito.

O coeficiente de coleção é uma fração entre o número de moléculas que fluem do disco para o anel do eletrodo RRDE e que são detectadas no anel e geralmente é expresso como uma fração de 0,0 a 1,0. O eletrodo usado neste trabalho tem um coeficiente de coleção de 0,37 de acordo com o fabricante. Considerando este valor de coeficiente de coleção, é possível observar pela Figura 9 (b) da LSV do carbono Printex L6 que além de H_2O_2 , podem estar sendo geradas outras moléculas como água, pois uma corrente no disco de 800 μA na curva da LSV a 2500 rpm, deveria resultar em uma corrente no anel de 296 μA , de acordo com o coeficiente de coleção, porém a corrente obtida foi de 200 μA , então uma parte do H_2O_2 produzido pode estar se decompondo como por exemplo, pela reação indicada na Equação 29 e assim não sendo detectado no anel. Ou pode estar sendo gerado água, a qual não é detectada no anel, pela RRO pelo mecanismo de 4 elétrons, como nas Equações 30 e 31 no eletrólito ácido.

A comparação das CV do carbono vítreo e o do carbono Printex L6 está na Figura 10 (a) e a comparação entre as LSV está na Figura 10 (b).

Figura 10: Comparação dos (a) Voltamogramas cíclicos de carbono vítreo e carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamogramas de varredura linear a 900 rpm de carbono vítreo e carbono Printex L6. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

A comparação das CV do carbono vítreo e o do carbono Printex L6 da Figura 10 (a) evidencia o efeito da microcamada rugosa de CP que pode ter aumentado a resistividade e a área em comparação ao carbono vítreo, gerando

maior corrente para a microcamada porosa. A Figura 10 (b) da LSV do carbono Printex L6 evidencia que este material favorece a geração de peróxido de hidrogênio ao comparar a corrente de anel que chegou a 150 μA para o carbono Printex L6 e chegou a apenas 50 μA para o carbono vítreo a -0,8 V. Portanto, mostra que a contribuição de corrente do carbono vítreo é pequena na faixa de potencial estudada, entre 0,4 e -0,8 V, enquanto a matriz de carbono Printex L6 já se apresenta como catalisador para produção de peróxido de hidrogênio com deslocamento do potencial em que se inicia a produção de peróxido de hidrogênio no sentido de potenciais mais positivos, e mais próximos de zero, ou seja, é necessária uma menor aplicação de sobrepotencial para que a RRO ocorra.

O material de Pt/C é padrão para a RRO que leva a geração de água via 4 elétrons. Por isso foi realizado o estudo eletroquímico da microcamada porosa da Pt/C 20% para posterior comparação deste com as micromadas contendo os modificadores. A Figura 11 (a) corresponde ao voltamograma cíclico da Pt/C 20%, e nele se observam os picos típicos relacionados à platina. Na região de 0,0 a -0,4 V observam-se os picos redox relacionados à adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a superfície da platina, de 0,6 a 0,4 V estão os picos referentes à formação de óxido de platina, e o pico em 0,4 V é relacionado à redução do óxido de platina (BOCKRIS, REDDY, 1998). A Figura 8 (b) representa o voltamograma de varredura linear da microcamada de Pt/C 20%, e a partir dele se observa que os valores de corrente no anel são baixos, como o esperado, já que este material é conhecido por catalisar a RRO que leva à geração de água.

Figura 11: (a) Voltamograma cíclico da Pt/C 20%. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Voltamograma de varredura linear da Pt/C 20%, comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Estudo por voltametria cíclica dos materiais contendo modificadores

Foi realizada voltametria cíclica para cada material catalítico contendo modificador nas velocidades de varredura 10, 50 e 100 mV s^{-1} , sendo que foram obtidos três ciclos para cada velocidade, e o terceiro ciclo é o mostrado neste trabalho.

O voltamograma cíclico para as três velocidades é mostrado para a microcamada porosa do material contendo 5,0% de **MPB** na Figura 12 (a), como exemplo. Observam-se os picos de oxidação e redução da quinona em torno de 0,1 V e 0,3 V, provavelmente relacionados aos grupos redox da quinona, como mostrado na sua fórmula estrutural na Figura 12 (b), em que os grupos C=O podem ser reduzidos reversivelmente a C-OH e depois oxidados a C=O novamente.

O voltamograma mostra que a corrente capacitiva aumenta com o aumento da velocidade de varredura e que os picos apresentam maior corrente de pico e se tornam mais finos em maiores velocidades de varredura, pois a mesma quantidade de carga chega à superfície do eletrodo em um intervalo de tempo menor, essas características também foram observadas para os outros materiais.

Figura 12: (a) Voltamogramas cíclicos do material catalítico contendo 5,0% de **MPB**. Os voltamogramas são comparados com relação às velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , 0,1 mol L^{-1} , pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **MPB**. A seta indica o sentido de varredura de potencial.

Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} das microcamadas porosas com diferentes porcentagens de **MPB** foram comparados na Figura 13. As regiões entre 1,0 V e 0,4 V e entre 0,1 V e -0,8 V correspondem às regiões sem contribuição faradaica, e ao comparar os valores de corrente entre as diferentes porcentagens, observa-se que elas estão muito próximas, o que pode sugerir que houve reprodutibilidade entre os experimentos.

Houve um pequeno deslocamento de pico entre as microcamadas com diferentes porcentagens de modificador; isso pode ter ocorrido, pois podem ter

se formado aglomerados que podem ter mudado a resistividade das microcamadas, e o aumento na porcentagem de modificador não levou necessariamente ao aumento de corrente de pico, provavelmente também por causa da formação de aglomerados.

Os grupos metila das moléculas de **MPB** atuam como grupos ativantes fracos do anel que poderiam aumentar a densidade eletrônica no anel. No caso dos grupos $-C=O$, isto, conseqüentemente, facilita a sua redução para $-C-OH$.

Figura 13: Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **MPB**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 14 (a) apresenta os voltamogramas para os materiais catalíticos contendo **A2CA**. As microcamadas contendo 2,5; 3,0 e 5,0% de **A2CA** não puderam ser utilizadas, pois o material não se dispersou em água ultrapura e nem em álcool isopropílico, mesmo após 50 minutos em ultrassom. Por isso, foram feitos experimentos com 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% de **A2CA**.

Figura 14: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **A2CA**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹. Eletrólito K₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **A2CA**.

Fonte: Autoria própria.

O voltamograma mostra que esta quinona possui um pico de oxidação e um de redução, próximos a -0,3 V possivelmente por causa da presença do grupo quinona ou do grupo carboxila (-COOH) na estrutura deste modificador

(Figura 14(b)), e também um pico pouco pronunciado de oxidação, em torno de 0,2 V.

Nas regiões sem contribuição faradaica, observa-se que os valores de corrente variam muito pouco entre as diferentes microcamadas o que pode indicar que houve reprodutibilidade entre os experimentos, assim como para os materiais contendo **MPB**.

O grupo carboxila do **A2CA** pode atuar como um grupo desativador moderado do anel que pode reduzir a densidade eletrônica no anel, dificultando a redução dos grupos carbonila e facilitando a reoxidação da sua forma reduzida.

Os voltamogramas cíclicos dos materiais contendo diferentes porcentagens de **AA** mostrados na Figura 15 (a) mostram que esta quinona possui dois picos de oxidação e dois picos de redução, possivelmente por causa da presença do grupo quinona e dos grupos hidroxila na estrutura desta molécula (Figura 15 (b)).

A Figura 15 (a) mostra que os valores de corrente nas regiões em que se tem corrente capacitiva variam pouco o que pode indicar que houve reprodutibilidade entre os experimentos. Não foi possível obter as microcamadas contendo 3,0 e 5,0% de **AA**, pois o material não se dispersou. Por isso foram feitos experimentos com 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5% de **AA**. Este modificador possui dois grupos hidroxila que são fortes grupos ativadores dos anéis e podem facilitar a redução dos grupos carbonila.

Figura 15: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **AA**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **AA**.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 (a) mostra os voltamogramas para os materiais contendo diferentes proporções de **SR7B**. Neste gráfico se observa que este azocomposto possui dois picos de oxidação e dois picos de redução,

possivelmente por causa da presença de dois sítios de oxidação e redução (dois grupos azo -N=N-) na estrutura deste modificador (Figura 16 (b)).

Nas regiões sem contribuição faradaica, observa-se que os valores de corrente variam entre as diferentes microcamadas e este efeito é bastante pronunciado para a adição de 5,0% de **SR7B**, que pode ter levado à formação de aglomerados do material, expondo o carbono vítreo e levando a uma menor passagem de corrente.

Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos de cada microcamada porosa dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de **SR7B**, para comparação dos valores de corrente para cada material. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio. (b) Fórmula estrutural da molécula **SR7B**.

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Estudo por voltametria de varredura linear dos materiais contendo modificadores

Foram realizadas voltametrias de varredura linear para cada material catalítico contendo diferentes porcentagens de modificador. As voltametrias foram realizadas nas velocidades de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm. A Figura 17 mostra o voltamograma para o material com 5% de **MPB**, como exemplo. Observa-se que o aumento na rotação do eletrodo, gera um aumento na corrente, pois a rotação aumenta a reposição de oxigênio na superfície do eletrodo, por causa do efeito da convecção. Esta mesma propriedade foi observada para os outros materiais.

Figura 17: Voltamograma de varredura linear da microcamada porosa do material contendo 5,0% de **MPB** comparando as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas de varredura linear a 900 rpm para as diferentes microcamadas dos materiais catalíticos contendo diferentes porcentagens de modificadores são apresentados nas Figuras 18 e 19. O voltamograma de varredura linear do carbono Printex L6 também foi adicionado aos gráficos, para comparação da geração de peróxido de hidrogênio. A velocidade de rotação de 900 rpm foi escolhida para as comparações.

A partir da Figura 18 (a), para materiais contendo **MPB**; observam-se as regiões de 0,4 V a 0,0 V, aproximadamente, de corrente capacitiva relacionada à própria microcamada. Entre -0,1 V e -0,6 V aproximadamente, está a região de controle misto, na qual o aumento no potencial gera um aumento de corrente, e as reações são controladas por transporte de carga e de massa. E de -0,6 V a -0,8 V está a região de controle difusional, no qual as reações dependem do transporte de massa, e mesmo aumentando o potencial não se observa aumento de corrente.

As Figuras 18 (b), e 19 (a) e (b) mostram que os materiais **A2CA**, **AA** e **SR7B** possuem as mesmas regiões em posições bastante parecidas. Para o material contendo 5,0% de **SR7B** se observa que essas regiões estão bastante deslocadas para potenciais mais negativos, provavelmente, porque foi difícil dispersar essa amostra e a microcamada pode ter apresentado regiões em que o carbono modificado pode ter se aglomerado.

Figura 18: Voltamogramas de varredura linear de cada microcamada porosa contendo diferentes porcentagens de modificador para comparação dos valores de corrente de disco e anel para cada material. (a) Materiais catalíticos contendo **MPB**. (b) Materiais catalíticos contendo **A2CA**. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Voltamogramas de varredura linear de cada microcamada porosa contendo diferentes porcentagens de modificador para comparação dos valores de corrente de disco e anel para cada material. (a) Materiais catalíticos contendo **AA**. (b) Materiais catalíticos contendo **SR7B**. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se também nas Figuras 18 (a) e 19 (a) e (b), que os valores de corrente no disco para as diferentes microcamadas variaram, principalmente para os materiais contendo **SR7B**, **MPB** e **AA**; o que pode indicar que dependendo da proporção de modificador na matriz de carbono Printex L6, diferentes mecanismos de reações podem ocorrer.

Além disso, não houve um deslocamento de potencial do início da reação de redução do oxigênio para nenhum material contendo modificador em relação ao carbono Printex L6. Portanto, nenhum desses materiais levaria a uma redução de consumo energético, pelo efeito da redução de sobrepotencial necessário para a RRO, pois quanto mais próximo de 0,0 V, menor seria o consumo energético para a RRO ocorrer. Apenas para o material contendo 5,0% de **SR7B**, se observa um deslocamento bastante significativo, de aproximadamente 0,5 V na direção de potenciais negativos, o que aumentaria muito o consumo energético.

Os valores de corrente no anel para materiais contendo **MPB** (Figura 18 (a)) foram maiores para os materiais contendo 5,0%, 3,0% e 1,5%, inclusive esses valores de corrente foram maiores que para o carbono Printex L6 na região de controle difusional, o que pode indicar que a adição de modificador nessas proporções aumentou a geração de peróxido de hidrogênio. Os materiais com 0,5 e 1,0% de **MPB** apresentaram correntes de anel menores que para o carbono Printex L6. Portanto, maiores adições mássicas de **MPB** levaram a uma maior geração de peróxido de hidrogênio.

Os valores de corrente no anel para os materiais contendo 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% de **A2CA** (Figura 18 (b)) foram menores comparados com os valores de corrente para o carbono Printex L6, sendo assim, a adição desse modificador nessas proporções parece não aumentar a geração de peróxido de hidrogênio.

O material contendo 0,5% de **AA** (Figura 19 (a)) apresentou valores de correntes no anel maiores que os do carbono Printex L6 indicando que sua adição nessa proporção aumentou a geração de peróxido de hidrogênio. Os materiais com maiores proporções desse modificador apresentaram correntes de anel menores que para o carbono Printex L6.

Os valores de correntes no anel foram maiores para os materiais contendo 0,5%, 1,0% e 1,5% de **SR7B** (Figura 19 (b)) comparado com o carbono Printex L6, então é possível esperar que a adição desse modificador nessas proporções poderia aumentar a geração de peróxido de hidrogênio. Os materiais com 5,0% e 3,0% de **SR7B** apresentaram correntes de anel menores que para o carbono Printex L6. Portanto, menores adições mássicas de **SR7B** levaram a uma maior geração de peróxido de hidrogênio.

4.1.4 Cálculo da eficiência na geração de peróxido de hidrogênio e de número de elétrons

A partir dos resultados de voltametrias de varredura linear para cada microcamada contendo uma diferente porcentagem de modificador, foi possível calcular a eficiência na geração de peróxido de hidrogênio pela Equação 32 (PAULUS et al., 2001):

$$H_2O_2 \% = \frac{200 \cdot \frac{i_a}{N}}{i_d + \frac{i_a}{N}} \quad (32)$$

Em que, i_a é a corrente no anel, i_d a corrente no disco, e N o coeficiente de coleção.

E também foi possível calcular a tendência do mecanismo de reação via 2 ou 4 elétrons, pela Equação 33 (PAULUS et al., 2001):

$$n_t = \frac{4|i_d|}{|i_d| + \frac{i_a}{N}} \quad (33)$$

Os valores de corrente utilizados foram dos voltamogramas lineares obtidos a 900 rpm, e o potencial em que os valores de corrente foram tomados são da região do início do controle difusional a aproximadamente -0,55 V para os materiais modificados e para o carbono Printex L6; e 0,25 V para o material de Pt/C 20% (m/m).

Foram feitos experimentos em triplicata e os valores de desvio padrão foram calculados. Alguns exemplos estão mostrados na Tabela 2. Para comparação entre os resultados foi adotado um desvio padrão de 2,5% para %H₂O₂ e de 0,06 para n_t.

Tabela 2: Alguns exemplos dos valores médios de %H₂O₂ e n_t com seus desvios padrão.

	MPB 1,5%	A2CA 1,5%	AA 1,5%	SR7B 1,5%
%H ₂ O ₂	85,3 ± 1,4	81,4 ± 2,1	82,4 ± 2,4	83,8 ± 2,2
n _t	2,29 ± 0,03	2,37 ± 0,04	2,35 ± 0,05	2,35 ± 0,06

Os valores calculados de %H₂O₂ e de n_t para as microcamadas contendo carbono Printex L6, Pt/C 20% e os modificadores **MPB**, **A2CA**, **AA** e **SR7B** estão organizados na Tabela 3.

Os resultados de eficiência na geração de peróxido de hidrogênio (%H₂O₂) e de número de elétrons (n_t) das microcamadas de carbono Printex L6 serviram como referência para reações de redução de oxigênio via mecanismo com 2 elétrons que leva a geração de H₂O₂ e os resultados obtidos com as microcamadas de Pt/C 20% serviram como referência da RRO via mecanismo com 4 elétrons e geração de água.

As microcamadas dos materiais catalíticos contendo modificadores foram feitas inicialmente nas proporções de 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 e 5,0%, como mostrado para **MPB** e **SR7B**. Entretanto, não foi possível obter as microcamadas de **A2CA** e **AA** nas proporções de 3,0 e 5,0%, por isso foram

feitas com 2,0 e 2,5%. Foi possível dispersar a amostra de **AA** nestas proporções, porém, para **A2CA** apenas com 2,0% foi obtida a microcamada.

Tabela 3: Número de elétrons e eficiência na geração de peróxido de hidrogênio para os materiais contendo diferentes porcentagens de **MPB**, **A2CA**, **AA** e **SR7B**. Os dados são relacionados ao potencial -0,55 V para os materiais contendo **MPB**, **A2CA**, **AA**, **SR7B** e para o para o carbono Printex L6 (CP); e para a Pt/C 20% (m/m) foi usado o potencial 0,25V.

		Puro	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%	2,5%	3,0%	5,0%
CP	%H ₂ O ₂	81,9	-	-	-	-	-	-	-
	n _t	2,4	-	-	-	-	-	-	-
MPB	%H ₂ O ₂	-	82,4	84,8	85,3	-	-	84,9	85,5
	n _t	-	2,3	2,3	2,3	-	-	2,3	2,3
A2CA	%H ₂ O ₂	-	79,4	79,9	81,4	83,8	-	-	-
	n _t	-	2,4	2,4	2,4	2,3	-	-	-
AA	%H ₂ O ₂	-	83,3	80,7	82,4	81,1	82,8	-	-
	n _t	-	2,3	2,4	2,3	2,4	2,3	-	-
SR7B	%H ₂ O ₂	-	86,2	85,2	83,8	-	-	82,2	73,9
	n _t	-	2,3	2,3	2,3	-	-	2,3	2,5
Pt/C 20%	%H ₂ O ₂	0,3	-	-	-	-	-	-	-
	n _t	3,9	-	-	-	-	-	-	-

Os materiais contendo **MPB** levaram a maior eficiência na geração de peróxido de hidrogênio que o carbono Printex L6, porém considerando um desvio padrão de 2,5%; os materiais contendo 1,0; 1,5; 3,0 e 5,0% de **MPB** aumentaram a eficiência na geração, sendo que o uso de 5,0% de **MPB** foi o

melhor. Materiais contendo **A2CA** nas proporções de 0,5; 1,0 e 1,5% pioraram a eficiência em comparação ao carbono Printex L6, apenas o material de 2,0% levou a um aumento, que não seria significativo considerando 2,5% de desvio padrão. Para os materiais contendo **AA** em 0,5; 1,5 e 2,5% levaram a um aumento na eficiência na geração, porém considerando o desvio padrão, nenhum deles foi capaz de aumentar significativamente. Por fim, os materiais contendo **SR7B** em 0,5; 1,0; 1,5 e 3,0% aumentaram a %H₂O₂, entretanto considerando um desvio padrão de 2,5%, os materiais com 0,5 e 1,0% aumentaram significativamente a eficiência na geração de peróxido de hidrogênio. Portanto, os melhores materiais segundo estes resultados seriam com 1,0; 1,5; 3,0 e 5,0% de MPB ou com 0,5 ou 1,0% de SR7B.

Quanto ao número de elétrons, o desvio padrão é baixo, entre 0,03 e 0,06, então é possível considerar que os materiais com modificadores tem tendência para a reação de 2 elétrons, assim como o carbono Printex L6. Portanto, os materiais contendo **MPB** em proporções de 5,0% e contendo **SR7B** a 0,5% seriam os melhores para serem usados como modificadores nos eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6. Talvez o uso de **A2CA** a 2,0% e de **AA** a 0,5% pudesse aumentar a eficiência na geração de peróxido de hidrogênio. Estes efeitos poderiam ser avaliados utilizando estes modificadores em EDG, já que apesar do aumento na geração de peróxido de hidrogênio não ser tão grande, apenas nos experimentos com EDG é possível quantificar a quantidade de peróxido de hidrogênio realmente produzida durante a RRO.

O aumento na eletrogeração de H₂O₂ em materiais contendo **SR7B** pode ser atribuído à presença dos dois grupos azo em suas moléculas que podem participar da RRO. Em um estudo que usou azobenzeno como modificador do carbono Printex L6, houve um aumento na produção de H₂O₂ e foi sugerido que o grupo azo desta molécula é reduzido por dois elétrons e recebe dois prótons, e então o oxigênio é reduzido ao ânion superóxido que pode sofrer desproporcionamento para H₂O₂ (FORTI et al., 2007 b). Para o Sudan Red 7B, os grupos azo poderiam ser reduzidos, então a molécula de oxigênio (O₂) ao se aproximar seria reduzida a H₂O₂ enquanto os grupos azo seriam oxidados novamente.

O modificador **MPB** também levou a maior eletrogeração de H_2O_2 . Isto pode estar associado ao grupo metila na sua estrutura que pode ativar o anel e levar o grupo carbonila a ser reduzido, então na presença de O_2 o grupo carbonila seria oxidado e o O_2 reduzido a H_2O_2 . Como a ativação do grupo metila é fraca, a molécula poderia retornar facilmente à sua forma oxidada.

Foi sugerido para outras quinonas como a terc-butilantraquinona que a RRO está associada a um mecanismo eletroquímico/químico, onde a quinona é reduzida em uma única etapa com transferência de dois elétrons e dois prótons. Na segunda etapa, a quinona sofre uma auto-oxidação na presença de oxigênio molecular, liberando dois prótons e dois elétrons, que reduzem o oxigênio em uma terceira etapa, gerando H_2O_2 em meio ácido (VALIM et al., 2013), semelhante ao que pode estar acontecendo com a **MPB**.

A **A2CA** não foi um bom modificador para aumentar a eletrogeração de H_2O_2 . Esse comportamento pode estar associado à presença do grupo carboxila que desativa o anel e pode dificultar a redução da molécula.

O modificador **AA** também não foi muito eficiente na produção de H_2O_2 , provavelmente devido à forte ativação de grupos hidroxila que aumentam a densidade eletrônica no anel, e quando a molécula é reduzida, é difícil reoxidar novamente, dificultando a redução de O_2 para H_2O_2 . O voltamograma cíclico mostra dois picos de oxidação e dois de redução indicando que esta molécula pode sofrer um mecanismo como o proposto para 2-etilantraquinona, pois esta quinona sofre uma redução de 1 elétron em um primeiro passo e recebe um próton gerando um radical altamente reativo, então sofre uma segunda redução por outro elétron e recebe outro próton e reage com o oxigênio gerando um ânion superóxido que pode ser reduzido novamente ou sofrer desproporcionamento ao H_2O_2 (FORTI et al., 2007 a). Mas no ácido antraflávic, a presença de grupos hidroxila, grupos ativantes fortes do anel, torna mais difícil a reoxidação da molécula do modificador e a produção de H_2O_2 .

4.1.5 Gráficos de Koutecky-Levich

O gráfico de Koutecky-Levich foi obtido a partir da equação de Koutecky-Levich (Equações 34 e 35) que relaciona a corrente do disco com a rotação do eletrodo (PAULUS et al., 2001):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (34)$$

Onde,

$$B = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0 \quad (35)$$

Esta é uma equação de reta que relaciona i^{-1} com $\omega^{-1/2}$ e o coeficiente angular está relacionado a B, que contém o valor de número de elétrons n , a constante de Faraday F , a área do eletrodo A , o coeficiente de difusão do oxigênio D , a viscosidade cinemática da solução ν , e a concentração de oxigênio na solução C_0 . O termo i_k é a corrente cinética. Portanto, o coeficiente angular da reta representa a tendência da reação em seguir o mecanismo de 4 elétrons com geração de água, ou o mecanismo de 2 elétrons com geração de peróxido de hidrogênio. Assim, pode ser feita uma comparação qualitativa entre os materiais usando o coeficiente angular da reta, já que se mantém o sistema nas mesmas condições durante os experimentos com as diferentes microcamadas e apenas o número de elétrons n varia dependendo do material da microcamada.

As Figuras 20 e 21 mostram os gráficos de Koutecky-Levich para os materiais catalíticos contendo os modificadores **MPB**, **A2CA**, **AA** e **SR7B**.

Todos os materiais apresentaram coeficientes angulares próximos ao da reta para o carbono Printex L6, a referência para o mecanismo de 2 elétrons, corroborando com os resultados de número de elétrons apresentados na Tabela 3, indicando que com adição do modificador a tendência do mesmo

mecanismo para carbono Printex L6 foi mantida. A reta para a Pt/C 20%, a referência para o mecanismo de 4 elétrons, também está nas Figuras 20 e 21.

Figura 20: Gráficos de Koutecky-Levich para o carbono Printex L6 puro, Pt/C 20% e o carbono Printex L6 contendo diferentes porcentagens de modificadores (a) **MPB** e (b) **A2CA**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 21: Gráficos de Koutecky-Levich para o carbono Printex L6 puro, Pt/C 20% e o carbono Printex L6 contendo diferentes porcentagens de modificadores (a) **AA** e (b) **SR7B**.

Fonte: Autoria própria.

4.1.6 Estabilidade das microcamadas

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica variando de 10 a 50 ciclos para cada microcamada a fim de analisar a estabilidade de cada uma delas. O resultado para o material contendo 3,0% de **MPB** é mostrado na Figura 22 (a) e para o que contém 1,5% de **A2CA** em (b) e na Figura 23 (a) para 1,5% de **AA** e (b) para 1,0% de **SR7B**.

Os voltamogramas da Figura 22 (a) mostram que as correntes de pico diminuíram de 0,12 mA para 0,07 mA, ou seja, uma diferença de 0,05 mA, provavelmente por causa de perda de material da microcamada para o eletrólito ou por que o modificador pode ter sofrido uma reação química de redução ou oxidação irreversível.

Os valores de corrente para o material contendo 1,5% de **A2CA** (Figura 22 (b)) coincidiram entre os diferentes ciclos, indicando que a microcamada se manteve estável durante o experimento.

O experimento para 1,5% de **AA** mostrou que a microcamada se manteve estável como mostrado na Figura 23 (a), em que os valores de corrente variaram 0,02 mA entre o terceiro e décimo ciclo.

Para o material contendo 1,0% de **SR7B** (Figura 23 (b)), os valores de corrente coincidiram entre os diferentes ciclos, indicando que a microcamada se manteve estável durante o experimento, apenas a corrente para um dos picos de oxidação chegou a diminuir em torno de 0,02 mA.

Figura 22: (a) Voltamogramas cíclicos dos materiais catalíticos contendo (a) 3,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio.

Fonte: Autoria própria.

Figura 23: (a) Voltamogramas cíclicos dos materiais catalíticos contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 1,0% de **SR7B**. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com nitrogênio.

Fonte: Autoria própria.

A voltametria de varredura linear a 900 rpm foi repetida depois de realizar as voltametrias de varredura linear nas rotações 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm, pois se as correntes observadas nos voltamogramas a 900 rpm se mantivessem próximas, isso poderia indicar que a microcamada permaneceu estável durante o experimento. Os voltamogramas são apresentados nas Figuras 24 e 25.

Figura 24: Voltamogramas de varredura linear das microcamadas porosas dos materiais contendo (a) 5,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**, comparando as correntes obtidas das voltametrias de varredura linear a 900 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

Figura 25: Voltamogramas de varredura linear das microcamadas porosas dos materiais contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 0,5% de **SR7B**; comparando as correntes obtidas das voltametrias de varredura linear a 900 rpm. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio

Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 (a), para o material contendo 3,0% de **MPB**, mostra que houve apenas uma pequena diferença de menos que 10 μA na corrente do anel. As correntes do disco continuaram praticamente as mesmas, portanto o material se manteve catalisando a RRO, o que pode indicar que também manteve sua estabilidade durante o experimento e que não houve perda de material da microcamada para o eletrólito.

Os voltamogramas da Figura 24 (b) para o material contendo 1,5% de **A2CA** e da Figura 25 (a) para o material contendo 1,5% de **AA** mostra que as correntes do disco e de anel continuaram praticamente as mesmas, o que pode indicar a estabilidade da microcamada. Por fim, na Figura 25 (b), se observa que a microcamada do material contendo 0,5% de **SR7B** também manteve sua estabilidade, pois as correntes do disco e de anel continuaram praticamente as mesmas.

Antes e após realizar as voltametrias de varredura linear, foi realizada voltametria cíclica em meio saturado com oxigênio com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , sendo que foram feitos três ciclos, e o terceiro ciclo foi o registrado como mostrado nas Figuras 26 e 27.

Os voltamogramas para o material catalítico contendo 5,0% de **MPB** na Figura 26 (a) mostram que nas regiões de corrente capacitiva, as correntes dos voltamogramas coincidem, indicando que continua a mesma quantidade de material na microcamada porosa, entretanto, os picos de oxidação e redução não aparecem após a voltametria de varredura linear, o que pode indicar que a **MPB** pode ter sofrido uma reação irreversível de redução (e então não pode sofrer a oxidação) durante a RRO.

Os voltamogramas para o material contendo 1,5% de **A2CA** da Figura 26 (b), contendo 1,5% de **AA** da Figura 27 (a) e 0,5% de **SR7B** da Figura 27 (b) mostram que as correntes praticamente coincidem, indicando que não houve perda de material da microcamada porosa, e que possivelmente os modificadores não sofreram reações irreversíveis.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos da microcamada porosa do material contendo (a) 5,0% de **MPB** e (b) 1,5% de **A2CA**, para comparação dos valores de corrente antes e depois do experimento de voltametria de varredura linear. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Em todos, foi usado o eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Figura 27: Voltamogramas cíclicos da microcamada porosa do material contendo (a) 1,5% de **AA** e (b) 0,5% de **SR7B**, para comparação dos valores de corrente antes e depois do experimento de voltametria de varredura linear. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . Em todos, foi usado o eletrólito K_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, saturado com oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

4.1.7 Cálculo do coeficiente de coleção

O coeficiente de coleção para o eletrodo usado neste trabalho é de 0,37 de acordo com o fabricante. Porém, a aplicação de uma microcamada sobre o disco do eletrodo poderia mudar o coeficiente de coleção, por isso este valor foi calculado usando um sistema redox reversível bem conhecido de ferrocianato/ferricianeto como apresentado no item 3.1.6.1.

A Figura 28 mostra os gráficos de corrente limite do anel versus a corrente limite do disco para a microcamada de carbono Printex L6 (a) e para a microcamada com o material catalítico de **MPB** 3,0%, como exemplo.

Figura 28: Gráficos de corrente limite de anel vs corrente limite do disco para obtenção do coeficiente angular correspondente ao coeficiente de coleção para microcamada de carbono Printex L6 (a) e de **MPB 3,0%** (b).

Fonte: Autoria própria.

Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios de coeficiente de coleção e o desvio padrão para as microcamadas estão na Tabela 4. Os valores foram muito próximos entre si, considerando os valores de desvio padrão, por isso, foi utilizado o valor médio de coeficiente de coleção de 0,38 para os cálculos de eficiência na geração de peróxido de hidrogênio e de número de elétrons.

Tabela 4: Coeficiente de coleção e desvio padrão para as microcamadas de carbono Printex L6 e **MPB** 3,0%.

	Carbono Printex L6	MPB 3,0%
Média dos valores de coeficiente de coleção	0,376	0,386
Desvio padrão	0,006	0,003

4.1.8 Análise do caráter hidrofílico dos materiais por comparação dos ângulos de contato

A Figura 29 mostra as fotos obtidas da medida do ângulo de contato com o tensiômetro para cada uma das microcamadas: carbono Printex L6 (CP); **MPB** 5,0%; **A2CA** 2,0%; **AA** 0,5% e **SR7B** 0,5%. Essas proporções de modificadores foram as escolhidas para serem estudadas, pois foram as que levaram à maior geração de H_2O_2 como mostrado pelos resultados de eficiência na geração de H_2O_2 no item 4.1.4.

Figura 29: Fotos das gotas de água ultrapura (3 μ L) sobre as microcamadas de (a) Carbono Printex L6, (b) **SR7B** 0,5%, (c) **MPB** 5,0%, (d) **A2CA** 2,0%, (e) **AA** 0,5%.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 mostra os valores de ângulo de contato médio com os desvios padrão para cada microcamada. A partir destes resultados se observa que a adição de modificadores ao carbono Printex L6 levou a uma diminuição nos valores de ângulo de contato, indicando um aumento na hidrofiliicidade dos materiais, o que pode aumentar a geração de H_2O_2 e pode ser verificado com os experimentos de eletrólise à corrente constante utilizando os EDG, modificados ou não.

Figura 30: Gráfico dos valores de contato médio para cada material com barras de erros (desvio padrão).

Fonte: Autoria própria.

A microcamada de CP levou a um ângulo de contato de 37,40° e os materiais com **MPB** 5,0% e **SR7B** 0,5% tiveram valores de 29,21° e 32,77°, portanto com maior hidrofiliidade que o CP, corroborando com os resultados de maior geração de peróxido de hidrogênio em RRDE (CARNEIRO et al, 2017; MORAES et al, 2016). Entretanto, apesar de **AA** 0,5% levar a um ângulo de 32,45°, muito próximo da **MPB** 5,0%, este material não foi tão eficiente para geração e o **A2CA** com 34,59°, mais próximo ao CP, também não foi muito eficiente para geração de H₂O₂.

A maior hidrofiliidade está relacionada com a maior presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do material que podem atuar na geração de peróxido de hidrogênio facilitando a RRO via 2 elétrons (ANTONIN et al., 2013), de modo que os grupos quinona que contém oxigênio poderiam atuar segundo a reação apresentada nas Equação 18 e 19 para meio ácido e os grupos azo poderiam atuar de maneira semelhante aos grupos quinona, sendo que neste caso os nitrogênios seriam os responsáveis por aumentar a hidrofiliidade do material.

4.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O modificador Sudan Red 7B foi escolhido para depois ser aplicado nos eletrodos de difusão gasosa, pois foi o que levou à maior geração de peróxido de hidrogênio em relação aos materiais contendo os outros modificadores e em relação ao carbono Printex L6.

Portanto, os materiais contendo carbono Printex L6 modificado com diferentes teores de Sudan Red 7B foram estudados por microscopia eletrônica de transmissão, a fim de se verificar se houve mudanças nas características físicas dos materiais modificados que poderiam estar relacionados à sua maior geração de H_2O_2 .

O material na proporção de 5,0% não se dispersou em álcool isopropílico e a dispersão em água leva à aglomeração do material dificultando sua análise por MET, portanto este não foi estudado.

O carbono Printex L6 tem um tamanho de partículas médio de 18 nm de acordo com o fabricante, na Figura 31 (a) se observa partículas em torno de 15 nm, as partículas pequenas deste tipo de carbono têm como vantagem a sua maior área exposta facilitando que os grupos funcionais possam atuar nas reações de redução do oxigênio.

O material modificado com 0,5% de **SR7B** apresentou partículas um pouco maiores na Figura 31 (b), em torno de 20 nm, e o de 1,0% de 18 nm na Figura 31 (c), além disto, o tamanho das partículas parece estar distribuído mais uniformemente em comparação aos materiais contendo 1,5 e 3,0%, em que se têm partículas de 14 nm a 29 nm e com formatos variados nas Figuras 31 (d) e (e), respectivamente, diferentes das esferas mais predominantes nos materiais com 0,5 e 1,0% e carbono Printex L6.

Provavelmente, os materiais com 0,5 e 1,0% podem ter levado à maior geração de H_2O_2 , pois mantiveram a estrutura mais parecida com a do carbono Printex L6, com maior uniformidade em relação ao tamanho e formato das partículas, permitindo que os grupos funcionais da área exposta pudessem

atuar na RRO. O tamanho maior das partículas nos materiais com 0,5 e 1,0% também podem ter contribuído para maior geração de H_2O_2 , pois isto diminui a molhabilidade, ou seja, a entrada de eletrólito nos poros, facilitando tanto a chegada do oxigênio aos sítios ativos onde são reduzidos a H_2O_2 como a saída do H_2O_2 para o seio da solução, evitando que este se oxide novamente a oxigênio ou a água, já que devido a menor molhabilidade e porosidade, o H_2O_2 não penetra tanto no eletrodo (KOLYAGIN G. A.; KORNIENKO, V. L. 2016; LONG, 2013).

O maior diâmetro das partículas dos materiais modificados com 0,5 e 1,0% pode estar relacionado ao modificador que pode estar recobrindo as partículas aumentando seu diâmetro, entretanto, proporções maiores de modificador podem estar mudando as características físicas do carbono Printex L6 gerando aglomerados, diminuindo a área ativa do material e consequentemente diminuindo sua eficiência para geração de H_2O_2 .

Figura 31: Imagens das análises por microscopia eletrônica de varredura a 200kV, escala de 200 nm e magnificação de 200 000 x (a) Carbono Printex L6, (b) **SR7B** 0,5%, (c) **SR7B** 1,0% (d) **SR7B** 1,5% (e) **SR7B** 3,0%.

Fonte: Autoria própria.

4.1.10 Proposta de mecanismo de reação redox do modificador SR7B

Foi proposto um mecanismo para as reações de oxidação e de redução do modificador **SR7B** o qual foi escolhido para ser aplicado nos EDG. Levaram-se em consideração os grupos ligados aos anéis da molécula de **SR7B**.

Toda a molécula de Sudan Red 7B (**SR7B**) está em ressonância e o grupo NR_2 é um grupo ativante do anel. O primeiro grupo $\text{N}=\text{N}$ (I), mostrado na Figura 32 (a), provavelmente sofre redução primeiro, pois não tem grupos adjacentes a ele, que poderiam impedir a entrada do H^+ . Caso fosse utilizado um potencial muito alto (com energia muito grande) a ligação poderia se quebrar, mas não é o caso dos potenciais utilizados neste trabalho. O nitrogênio do grupo NR_2 pode jogar densidade eletrônica para o anel facilitando a entrada de H no segundo grupo $\text{N}=\text{N}$ (II). Os dois grupos azo poderiam levar a geração de dois picos nas voltametrias cíclicas, pois estão em ambientes diferentes.

Como já foi discutido no item 1.1.1 da Introdução, grupos funcionais da superfície do carbono como as quinonas podem atuar na RRO, e provavelmente isto também acontece com os grupos $\text{N}=\text{N}$ do Sudan Red 7B que poderiam ser reduzidos e depois se oxidarem ao reduzir o oxigênio molecular gerando H_2O_2 . Então, além da RRO pelo mecanismo eletroquímico que ocorre na superfície do carbono que está polarizado, ocorreria o processo pelo mecanismo químico, em que a molécula do modificador é reduzida por causa da polarização no eletrodo, e em seguida é oxidada ao reduzir o O_2 a H_2O_2 , rapidamente a molécula de modificador seria reduzida novamente pela polarização no eletrodo, e assim ela atuaria como um catalisador da RRO como esquematizado na Figura 32 (b).

Figura 32: (a) Proposta de mecanismo das reações de oxidação e redução na molécula de **SR7B**. (b) Proposta de mecanismo de redução eletroquímica e química do oxigênio.

Redução eletroquímica do O_2

Redução química do O_2

Fonte: Autoria própria.

4.2 Resultados dos experimentos com EDG

Eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6 modificados com 0,5% de **SR7B** e não modificados foram feitos com sinterização a 320°C, porém se observou que não houve reprodutibilidade na geração de H_2O_2 no eletrodo modificado, por isso foi feita análise termogravimétrica (TGA) dos materiais que compõe o EDG. O modificador SR7B foi escolhido para ser aplicado em EDG, pois foi o que apresentou melhores resultados de eficiência na geração de H_2O_2 no estudo com o uso de RRDE.

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O carbono Printex L6 (CP), as massas de carbono Printex L6, e de carbono Printex L6 modificada com 0,5% de **SR7B**, o modificador **SR7B**, e o PTFE utilizado para fazer os EDG foram submetidos às análises termogravimétricas, a fim de se observar os eventos de perda ou ganho de massa que poderiam ocorrer durante o processo de sinterização para fabricação dos EDG, na qual se atinge temperatura de 320 °C. Os gráficos obtidos estão nas Figuras 33 e 34.

Figura 33: Gráficos de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais: (a) PTFE e (b) Carbono Printex L6 com PTFE.

Fonte: Autoria própria.

Figura 34: Gráficos de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais: (a) Carbono Printex L6, (b) Carbono Printex L6 com **SR7B** 0,5%, e (c) **SR7B** 0,5%.

Fonte: Autoria própria.

A partir do gráfico (a) da Figura 33 se observa que a amostra de PTFE perdeu em torno de 32% de massa em 100 °C e mais 5% em 200 °C e a partir daí a massa se mantém estável até 500 °C, provavelmente esta perda pode estar relacionada à perda de água, já que este material se encontra em solução.

A amostra de carbono Printex L6 com PTFE foi submetido à TGA logo após a última etapa da manufatura da massa para posterior confecção do EDG que é a filtração à vácuo, e o gráfico referente à TGA se encontra na Figura 33 (b) e se observa uma grande perda de massa provavelmente da água que ainda estava presente após a filtração se estabilizando em aproximadamente 10% de massa em torno de 100 °C.

O carbono Printex L6 foi seco a 120 °C por 24 horas antes de ser utilizado para ser modificado ou para fazer os EDG, e uma amostra deste carbono foi submetido à TGA, no gráfico da Figura 34 (a) se observou uma perda de massa de 3,5% apenas, se estabilizando em torno de 100 °C, devido também provavelmente à perda de água que pode ter se incorporado ao carbono mesmo após a secagem.

Portanto, até 320 °C não se observa perda de material, e sim da água presente na amostra, sendo assim a temperatura usada para sinterização não compromete os materiais que compõem o EDG de carbono Printex L6.

A amostra de carbono Printex L6 com PTFE modificado com 0,5% de Sudan Red 7B também foi submetido à TGA e se observou no gráfico (b) da Figura 34 uma perda de massa em torno de 100 °C relacionado à perda de água, e se estabilizou em torno de 40% de massa. Então, o conteúdo de água dessa amostra estava menor que da amostra de carbono Printex L6 com PTFE, mostrando que durante a filtração à vácuo, restou menos água na amostra com modificador.

Já o gráfico de perda de massa em função da temperatura na Figura 34 (c) do modificador Sudan Red 7B mostra perda de massa a partir de 220 °C, restando aproximadamente 38% do modificador a 320 °C, a temperatura inicialmente usada para sinterizar a massa no EDG. Portanto, a partir desses

resultados, foram feitos testes para sinterizar o EDG a 220 °C para garantir que não houve perda do modificador e assim avaliar sua atuação na RRO.

4.2.2 Estudo da eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em meio ácido em EDG de carbono Printex L6 e de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de SR7B

Eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6 modificados com 0,5% de **SR7B** e não modificados foram produzidos com sinterização a 220 °C, conforme o procedimento descrito no item 3.2.3 e então foram estudados para avaliar a sua eficiência na geração de H_2O_2 e avaliar a atividade dos EDG para a RRO.

4.2.2.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos EDG por voltametria de varredura linear

Antes de se realizar os experimentos de voltametria de varredura linear no EDG é feita ativação do eletrodo pela aplicação de corrente de 10 mA cm⁻² por 1 hora e sob fluxo de $N_{2(g)}$ a 0,3 bar, pois durante a preparação do EDG podem se formar depósitos de óxidos na superfície do eletrodo em contato com a tela metálica de aço inox e por causa do processo de sinterização, que dificulta a existência dos canais ativos para a passagem de gás através do eletrodo. A aplicação de corrente pode reduzir esses óxidos e facilitar a passagem de gás nas próximas eletrólises.

Os experimentos de voltametria linear foram realizados sob pressão de 0,3 bar de $N_{2(g)}$ e de $O_{2(g)}$. A Figura 35 mostra os voltamogramas de varredura linear para o EDG de carbono Printex L6 em (a) e para o EDG de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de **SR7B** em (b).

Há um aumento da corrente no sentido de valores mais negativos com o aumento do potencial aplicado no sentido de valores mais negativos (de -0,5 a -2,0 V vs. Ag/AgCl) em ambos os eletrodos. Para os experimentos em $N_{2(g)}$, se

observa que para o EDG de CP a corrente vai de 0,4 a -0,6 A e para o EDG modificado vai de 0,38 a -0,5 A. Esses valores de corrente se devem às reações de redução que ocorrem entre o eletrólito suporte e a superfície do eletrodo de trabalho na faixa de potencial estudada.

Para os experimentos com gás oxigênio pressurizado se observa que a corrente também aumenta com o aumento do potencial, para o EDG de CP a corrente varia de -0,1 a -1,1 A e para o EDG modificado vai de -0,1 a -1,2 A. A corrente obtida nos experimentos com pressurização de $O_{2(g)}$ estão relacionadas à RRO, que incluem às reações de redução de oxigênio que podem levar à formação de água e de peróxido de hidrogênio, e desta forma, essa corrente é maior que para os experimentos com pressurização de $N_{2(g)}$.

Os valores de corrente para os dois tipos de EDG na presença de oxigênio são próximos entre si, portanto não é possível avaliar se o eletrodo modificado é mais ativo para geração de H_2O_2 que o eletrodo não modificado. Porém, a presença do modificador pode levar preferencialmente à geração de H_2O_2 , sendo assim, continuou-se com os experimentos de eletrólise para geração e detecção da quantidade de H_2O_2 formada *in situ*.

Figura 35: Voltamogramas de varredura linear do EDG de carbono Printex L6 (CP) em (a) e do EDG de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de **SR7B** em (b) na faixa de potencial de -0,5 a -2,0 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, em eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3 acidificado com H₂SO₄ e saturado com N_{2(g)} ou com O_{2(g)} a 0,3 bar.

Fonte: Autoria própria.

A caracterização eletroquímica dos EDG envolveu as voltametrias de varredura linear em N_{2(g)} seguidas da voltametria em O_{2(g)}. As correntes com valores positivos no início dos voltamogramas em torno de -0,5 V aparecem devido às correntes capacitivas da própria estrutura porosa do EDG com o

agente hidrofóbico PTFE ou de reações de oxidação que podem ocorrer na superfície do eletrodo. Em potenciais mais negativos aparecem as correntes negativas relacionadas às reações de redução que superam as correntes capacitivas.

4.2.2.2 Eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ* a corrente constante

Após realizar a voltametria de varredura linear foi feita eletrólise em eletrólito saturado com oxigênio. Foram aplicadas correntes constantes a 10, 20, 50, 75, 100 e 150 mA cm⁻², por 90 minutos e a formação de peróxido de hidrogênio foi avaliada retirando-se alíquotas de eletrólito contendo peróxido de hidrogênio eletrogerado e adicionando-as a uma solução contendo molibdato de amônio em meio ácido como descrito na parte experimental deste trabalho no item 3.3.2.3, para posterior análise por absorção no UV-Vis. Os resultados obtidos para a eletrólise estão na Figura 36.

Figura 36: Gráficos da concentração de peróxido de hidrogênio produzido em função do tempo para o EDG de carbono Printex L6 em (a) e para o EDG com 0,5% de **SR7B** em (b) para 90 minutos de eletrólise a corrente constante em eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3.

Fonte: Autoria própria.

Se observa que há uma estabilização na concentração de peróxido de hidrogênio após 60 minutos de eletrólise, isso pode acontecer devido ao equilíbrio estabelecido entre a reação de formação de H₂O₂ no eletrodo de trabalho catodicamente e as reações de degradação do H₂O₂ também mostrado na Figura 1 na Introdução pela reação com constante de velocidade

k₄ que pode ocorrer no próprio catodo em que ocorre uma segunda redução via 2 elétrons do peróxido de hidrogênio gerando água, ou pode ocorrer a oxidação do H₂O₂ no ânodo ou decomposição química no seio da solução ou ainda reagir com produtos intermediários da reação de redução do oxigênio no catodo como mostrado nas Equações 36 a 41 a seguir (AGLADZE et al, 2007):

(39), (40) e (41) reações com produtos intermediários de redução de oxigênio no catodo.

As maiores concentrações de peróxido de hidrogênio produzido foram de 770,7 mg L⁻¹ para o EDG de carbono Printex L6 a 100 mA cm⁻² e de 1025,9 mg L⁻¹ para o EDG com 0,5% de **SR7B** a 100 mA cm⁻². O gráfico mostrado na Figura 37 faz uma comparação das concentrações ao final de cada eletrólise (após 90 minutos), para o EDG modificado e o não modificado em função da corrente aplicada. A partir dele se observa que a partir de 75 mA cm⁻², o EDG modificado gerou mais peróxido de hidrogênio que o não modificado, provavelmente porque a partir dessa densidade de corrente o modificador consegue atuar como um catalisador da reação, participando do mecanismo químico além do eletroquímico para geração de H₂O₂. O mecanismo eletroquímico ocorre na superfície do eletrodo com a redução direta do oxigênio, e o mecanismo eletroquímico/químico envolve a redução

eletroquímica do modificador seguido do mecanismo químico no qual o modificador é oxidado enquanto o oxigênio é reduzido à H_2O_2 .

Entretanto, não houve um aumento na concentração de H_2O_2 gerado muito significativo da densidade de corrente de 75 para 100 mA cm^{-2} tanto para o eletrodo modificado quanto o não modificado. Os estudos de consumo energético e de constante de velocidade cinética podem mostrar quais das densidades de corrente para cada eletrodo poderiam ser mais vantajosas para aplicação em POA.

Figura 37: Concentrações finais de peróxido de hidrogênio após 90 minutos de eletrólise em função da corrente aplicada para o EDG de carbono Printex L6 e o EDG com 0,5% de **SR7B**. A uma pressão de O_2 de 0,3 bar e eletrólito 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 , pH 3.

Fonte: Autoria própria.

Os estudos de eletrólise a corrente constante foram realizados também para comparar a seletividade dos eletrodos de trabalho para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. De acordo com os resultados, se destaca que apesar das correntes em voltametria linear sob pressurização de O_2 serem parecidas para o eletrodo modificado e o não modificado no item 4.2.2.1, os resultados

das eletrólises evidenciam que o eletrodo com **SR7B** tem maior seletividade para geração de H_2O_2 , provavelmente a presença do modificador leva à maior formação de peróxido de hidrogênio, enquanto o não modificado pode estar levando à geração de água, o que poderia explicar as correntes parecidas, mas as concentrações de peróxido de hidrogênio diferentes. Provavelmente a aplicação de corrente leva à redução da molécula do modificador pelo mecanismo eletroquímico, e o modificador reduzido em contato com a molécula de oxigênio é oxidado enquanto reduz o oxigênio a peróxido de hidrogênio no mecanismo químico, voltando ao seu estado mais estável, na forma oxidada.

A aplicação de 150 mA cm^{-2} de densidade de corrente levou à uma diminuição na geração de H_2O_2 para ambos eletrodos, isto pode ocorrer porque se aumenta a carga na interface tripla do EDG entre gás/eletrólito/eletrodo, podendo favorecer a geração de água via redução do H_2O_2 por 2 elétrons, ou via redução do oxigênio via 4 elétrons.

4.2.2.3 Cálculo da constante cinética aparente de formação de H_2O_2

Os gráficos de geração de peróxido de hidrogênio em função do tempo mostrados na Figura 36 mostram que a geração é quase linear em relação ao tempo nos primeiros 20 minutos de eletrólise. No diagrama de possíveis mecanismos da RRO apresentado na Figura 1, se observa que a geração de H_2O_2 depende da adsorção do oxigênio à superfície do eletrodo e depois ocorre em duas etapas com diferentes constantes de velocidade, sendo k_2 para a geração de H_2O_2 a partir do oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo e k_5 para a dessorção do H_2O_2 da superfície do eletrodo para o seio da solução além das outras reações paralelas como, por exemplo, de geração de água a partir do oxigênio, redução do H_2O_2 a água, e oxidação do H_2O_2 no anodo.

Entretanto, para as reações em EDG a RRO ocorre na interface tripla eletrodo/gás/solução e, o oxigênio é fornecido direta e constantemente na interface, sendo que este é pressurizado na face externa do eletrodo. Assim, o

oxigênio já não é mais um reagente limitante da reação e então a RRO não depende do oxigênio dissolvido na solução. O meio é ácido e assim as reações também não dependeriam da concentração dos íons H^+ . Portanto, a constante de reação poderia ser considerada controlada por uma constante cinética aparente de pseudo-ordem zero, ou seja, a geração de H_2O_2 não dependeria da concentração das moléculas de O_2 e íons H^+ , presentes em excesso na interface.

A correlação linear entre a concentração de H_2O_2 gerado em função do tempo de eletrólise é uma evidência experimental de que a constante cinética seja de pseudo-ordem zero. Em processos que utilizam o oxigênio dissolvido na solução para produção de H_2O_2 geralmente se observa o comportamento cinético de primeira ordem e dependem da concentração de oxigênio na interface eletrodo/solução.

Portanto, pode se aplicar uma regressão linear aos pontos colineares dos primeiros 20 minutos dos gráficos da Figura 36, e assim determinar os coeficientes angulares que representam as constantes cinéticas aparentes para cada densidade de corrente segundo a Equação 42 em que C_t é a concentração de H_2O_2 no tempo t :

$$C_t = -k_{ap} \cdot t \quad (42)$$

A Figura 38 mostra o gráfico que compara as diferentes constantes cinéticas aparentes obtidas para cada experimento para os dois tipos de eletrodos.

Figura 38: Gráficos das constantes cinéticas aparentes (k_{ap}) da reação de formação de peróxido de hidrogênio em função da densidade de corrente aplicada, em relação aos primeiros 20 minutos de reação, em EDG de carbono Printex L6 e EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3.

Fonte: Autoria própria.

Pode se observar a partir do gráfico da Figura 38 que nas densidades de corrente de 10, 20 e 50 mA cm⁻² as constantes de velocidade são muito parecidas para os dois tipos de EDG, sendo que para 20 e 50 mA cm⁻² são ligeiramente maiores para o EDG de carbono Printex L6. Para as densidades de 75 e 100 mA cm⁻², as constantes são maiores para o EDG modificado e a 150 mA cm⁻² a diferença entre as constantes volta a se tornar menor, porém sendo ligeiramente maior para o eletrodo modificado também.

Os parâmetros como pressão de oxigênio, agitação mecânica do eletrólito, temperatura, densidade de corrente aplicada, posição dos eletrodos entre outros foram mantidos constantes, sendo assim, as diferenças de valores de constantes cinéticas aparentes é decorrente da presença do modificador orgânico na matriz de carbono Printex L6, e considerando que as constantes sejam decorrentes das constantes cinéticas desde a adsorção do oxigênio até a dessorção do peróxido de hidrogênio para o meio da solução, então o

modificador na porcentagem mássica estudada pode ter atuado aumentando a eficiência na geração de H_2O_2 de forma eficiente e seletiva para a geração de H_2O_2 , aumentando as constantes cinéticas aparentes. Isto pode ter acontecido devido a influência do mecanismo eletroquímico/químico que ocorre durante a formação de H_2O_2 sendo que a presença do modificador favorece a produção de peróxido de hidrogênio enquanto se diminuem as reações que ocorrem em paralelo como a de redução de peróxido de hidrogênio ou de oxigênio a água.

4.2.2.4 Cálculo do consumo energético

Além da constante cinética aparente, outro parâmetro importante de ser avaliado é o consumo de energia, o qual pode ser calculado segundo a Equação 43 (ROCHA, et al. 2009):

$$C.E. = \frac{i.E.t}{1000.m} \quad (43)$$

Onde, $C.E.$ é o consumo de energia em kWh kg^{-1} , i é a corrente em A, E é o potencial de célula em V, t é o tempo em s e m é a massa de H_2O_2 eletrogerado em kg. Os resultados obtidos estão na Figura 39.

Figura 39: Gráfico de consumo de energia C.E. e concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado ao final de 90 minutos de eletrólise em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise. (a) EDG de carbono Printex L6. (b) EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, pH 3.

Fonte: Autoria própria.

O gráfico da Figura 39 (a) mostra o consumo energético e a concentração de H₂O₂ produzido no EDG de carbono Printex L6 em função das densidades de corrente aplicadas e se observa uma tendência em que ao se aumentar a densidade de corrente aplicada a partir de 20 mA cm⁻² se observa um aumento do consumo energético, isto não ocorre a 10 mA cm⁻² em que o

consumo é maior que para 20 mA cm⁻² possivelmente por causa da baixa produção de H₂O₂, e para 150 mA cm⁻² em que houve uma diminuição na geração de H₂O₂ enquanto o consumo energético aumentou alcançando seu maior valor.

Portanto, as melhores densidades de corrente seriam a 50, 75 e 100 mA cm⁻² em que as concentrações obtidas ao final de 90 minutos de eletrólise foram de 507,4; 717,3 e 770,7 mg L⁻¹ e consumo de energia de 120,6; 168,5 e 246,9 kWh kg⁻¹, respectivamente. Dentre estas, a de 50 mA cm⁻² poderia ser usada para aplicação em POA, já que geralmente se utiliza de 100 a 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ para a degradação de moléculas poluentes (ROCHA et al., 2009, BARROS et al., 2014 b, BARROS et al., 2014 c, ROCHA et al., 2012, ROCHA et al., 2016).

Na Figura 39 (b) está o gráfico para o EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. Observa-se que de 10 para 20 mA cm⁻² houve pouca geração de H₂O₂ e também aumento no consumo energético. Em 50 e 75 mA cm⁻² se aumentou a geração de H₂O₂ e o consumo energético diminuiu, de 75 para 100 mA cm⁻² a concentração de H₂O₂ produzida não aumentou muito, entretanto o consumo energético cresceu, provavelmente pelo maior gasto energético para aplicação da maior densidade de corrente (100 mA cm⁻²). Por fim, a 150 mA cm⁻² a geração de H₂O₂ diminuiu levando ao aumento do consumo energético.

O consumo energético tem um importante significado econômico já que está relacionado ao gasto durante o processo. Maiores densidades de corrente como a 150 mA cm⁻², levam à um maior consumo de energia, e a menor geração de H₂O₂ devido ao aumento da corrente para reações paralelas, como a reação de evolução de hidrogênio apresentado na Equação 44:

Portanto, as melhores densidades de corrente para o eletrodo modificado seriam a 50, 75 e 100 mA cm⁻², com geração de 421,9; 1020,1 e 1025,9 mg L⁻¹ de H₂O₂ e consumo energético de 136,6; 118,0 e 184,5 kWh kg⁻¹, respectivamente. Entretanto, para uma aplicação em POA, este eletrodo

seria melhor para casos em que se necessita de maior geração de H_2O_2 , pois a 50 mA cm^{-2} , o eletrodo não modificado é vantajoso em relação ao consumo energético. Como o consumo energético no EDG modificado aumenta de 75 para 100 mA cm^{-2} e não se observa grande aumento na geração de H_2O_2 , a densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} é melhor. Quando se compara as densidades de corrente de 75 e 100 mA cm^{-2} para o EDG modificado e o não modificado, o eletrodo modificado é mais vantajoso, pois se tem menor consumo energético e maior geração de H_2O_2 .

A Figura 40 mostra um gráfico para comparar o consumo energético entre o eletrodo modificado e o não modificado.

Figura 40: Gráfico de consumo de energia (C.E.) em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise em EDG de carbono Printex L6 e em EDG modificado com 0,5% de **SR7B**. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 40 observa-se que a 10 mA cm^{-2} o EDG modificado tem um consumo de energia menor que o não modificado, como era o esperado, já que o modificador leva à maior geração de H_2O_2 , porém a 20 mA cm^{-2} o não modificado tem menor consumo energético que o modificado, isto pode ter ocorrido, pois o consumo de energia depende também do potencial de célula, e

isso pode ter sido um fator com maior influência que a maior geração, fazendo com que o resultado fosse diferente do esperado. A 50 mA cm^{-2} os valores de consumo são bem parecidos para os dois eletrodos, e a 75, 100 e 150 mA cm^{-2} o consumo energético foi maior para o eletrodo de carbono Printex L6 não modificado, enquanto para o modificado com 0,5% de **SR7B** se obteve menor consumo, provavelmente devido ao efeito do modificador sobre as reações adicionando um mecanismo eletroquímico/químico levando a maior geração de peróxido de hidrogênio.

A adição do modificador orgânico pode ter levado a uma seletividade de RRO para a geração de H_2O_2 , também modificando a constante cinética da reação, que foi aumentada para as densidades de corrente a 75, 100 e 150 mA cm^{-2} , levando a um menor consumo de energia para produção do H_2O_2 .

Para gerar $1020,1 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 no EDG com carbono modificado se teve um consumo de $118,0 \text{ kWh kg}^{-1}$, sendo que para o não modificado foi gerado $717,3 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 com um consumo de energia de $168,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} .

Comparando o EDG modificado com o **SR7B** com o EDG modificado com outras moléculas orgânicas observa-se que este modificador nesta configuração experimental é promissor para uso para a geração de H_2O_2 . O EDG modificado com 5,0% de ftalocianina de cobalto (II) produziu 331 mg L^{-1} de H_2O_2 (BARROS et al., 2013) e com 5% de ferro (II) ftalocianina levou à geração de 240 mg L^{-1} de H_2O_2 , enquanto o EDG não modificado de carbono Printex L6 produziu cerca de 176 mg L^{-1} (SILVA et al., 2014). O EDG modificado com 1,0% de terc-butil antraquinona atingiu 301 mg L^{-1} , enquanto o EDG de carbono Printex L6 produziu 182 mg L^{-1} (VALIM et al., 2013). O uso de 2-etilantraquinona, azobenzeno e 2-terc-butilantraquinona a 10% aumentaram a geração de peróxido de hidrogênio atingindo 700 mg L^{-1} para as duas primeiras e 850 mg L^{-1} para a última molécula, enquanto foi de cerca de 100 mg L^{-1} para o carbono Printex L6 (FORTI et al., 2008, SLJUKIC, B.; BANKS C. E.; COMPTON R.G.; 2005). A modificação com 10% de azobenzeno levou a quase 700 mg L^{-1} de H_2O_2 (FORTI et al., 2007 b). Quanto ao consumo de energia, o EDG com 5% de ftalocianina de ferro (II) levou a um consumo de

energia de 165 kWh Kg⁻¹ enquanto com o carbono não modificado Printex L6 levou a 300 kWh Kg⁻¹ em meio ácido (SILVA et al., 2014) e os modificadores 2-etilantraquinona, azobenzeno e 2-terc-butilantraquinona reduziram o consumo de energia de cerca de 596 para 232 kWh kg⁻¹ (FORTI et al., 2008), enquanto o EDG modificado com **SR7B** neste trabalho levou a um consumo de energia de 118,0 kWh kg⁻¹, e o EDG não modificado precisou de 168,5 kWh kg⁻¹.

4.2.2.5 Cálculo da eficiência de corrente

A eficiência de corrente (E.C.) também foi calculada para cada eletrólise para o eletrodo modificado e o não modificado de acordo com a Equação 45:

$$E.C. = \left(\frac{m_{H_2O_2 \text{ obtida}}}{m_{H_2O_2 \text{ teórica}}} \right) \times 100 = \left(\frac{m_{H_2O_2 \text{ obtida}}}{i \cdot t \cdot 34 / 2 F} \right) \times 100 \quad (45)$$

Onde $m_{H_2O_2}$ obtida foi a massa de H₂O₂ obtida após 90 minutos de eletrólise em g, i é a corrente aplicada em A, t é o tempo de eletrólise em s, 2 é relacionado ao número estequiométrico de elétrons transferidos e F é a Constante de Faraday (96,486 C mol⁻¹). Para o cálculo foi considerada a Equação 46 da RRO:

A eficiência de corrente fornece informações sobre a quantidade de corrente usada para geração de H₂O₂ ou para geração de outras moléculas, como água ou hidrogênio em reações paralelas.

A Figura 41 mostra a eficiência de corrente para cada densidade de corrente para ambos os eletrodos. A curva para o EDG de carbono Printex L6 mostra um aumento na eficiência de corrente à medida que a densidade de corrente é aumentada até 50 mA cm⁻², desta densidade de corrente até 150 mA cm⁻², é observado que o aumento da densidade de corrente leva a uma diminuição na eficiência de corrente, provavelmente porque a corrente pode estar levando à produção de outras moléculas além de H₂O₂. Assim, as melhores densidades de corrente seriam de 50 e 75 mA cm⁻², nas quais as concentrações obtidas ao final de 90 minutos de eletrólise foram 507,4 e 717,3 mg L⁻¹, consumo de energia de 120,6 e 168,5 kWh kg⁻¹ e eficiência de corrente de 13,3 e 12,6%.

Figura 41: Eficiência de corrente em função da densidade de corrente aplicada durante a eletrólise em EDG de carbono Printex L6 e em EDG modificado com 0,5% de **SR7B**.

Fonte: Autoria própria.

Para o EDG modificado, observa-se aumento na eficiência de corrente com o aumento da densidade de corrente aplicada, até 75 mA cm⁻², desta densidade de corrente até 150 mA cm⁻², houve diminuição da eficiência da corrente. Portanto, as melhores densidades de corrente para o eletrodo

modificado foram 75 e 100 mA cm⁻², com geração de 1020,1 e 1025,9 mg L⁻¹ de H₂O₂, consumo de energia de 118,0 e 184,5 kWh kg⁻¹ e eficiência de corrente de 17,9 e 13,5%.

Ao comparar os dois EDG, o modificado é mais vantajoso para 10, 75 e 100 mA cm⁻² em relação à eficiência de corrente, como era esperado, já que o modificador leva a uma maior geração de H₂O₂ provavelmente devido ao efeito catalítico do modificador nas reações adicionando um mecanismo eletroquímico/químico. Entretanto, a 20 e 50 mA cm⁻², o EDG não modificado apresenta maior eficiência de corrente do que o modificado, provavelmente porque o carbono Printex L6 leva à geração de H₂O₂, ao invés de outras reações nessas densidades de corrente. O EDG modificado levou a um aumento na eficiência de corrente de 42; 33 e 57% em comparação com o EDG não modificado a 50, 75 e 100 mA cm⁻², respectivamente. Portanto, o EDG modificado pode levar a uma maior geração de H₂O₂, com maior constante cinética aparente e eficiência de corrente e menor consumo de energia do que o EDG não modificado a 75 mA cm⁻², fazendo com que este eletrodo seja um possível candidato para uso em POA.

Portanto, a aplicação de eletrodos de difusão gasosa de carbono Printex L6 modificados com 0,5% de **SR7B** podem levar a uma maior geração de H₂O₂, com maior constante de velocidade aparente e menor consumo energético em relação ao EDG não modificado, o que poderia ser vantajoso para aplicações em processos oxidativos avançados, por exemplo. Este eletrodo também foi capaz de gerar altas concentrações de H₂O₂ que poderiam ser aplicados em sistemas que podem necessitar de altas concentrações deste reagente em relação à quantidade gerada em EDG não modificado.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi atingido ao se conseguir produzir um EDG modificado com um modificador orgânico que seja capaz de gerar altas concentrações de peróxido de hidrogênio com baixo consumo energético em relação ao EDG não modificado. Isto não foi esperado pelos resultados em voltamogramas lineares em RRDE, já que não houve deslocamento de potencial de início da RRO, porém o aumento na geração de

peróxido de hidrogênio e o aumento na constante cinética aparente foram suficientes para levar ao menor consumo energético.

4.2.2.6 Estudo de estabilidade do eletrodo

Foi feita eletrólise por 4 horas para o EDG de carbono Printex L6 a 50 mA cm⁻² e para o EDG com 0,5% de **SR7B** a 75 mA cm⁻² visto que nestas densidades de corrente se obteve melhores resultados considerando consumo energético, constante de velocidade aparente, concentração de H₂O₂ eletrogerado e possibilidade de aplicação em POA. A Figura 42 (a) mostra o gráfico obtido para o EDG de carbono Printex L6 e neste se observa que a curva é crescente até aproximadamente 60 minutos, e depois se torna constante e a partir de 175 minutos há um pequeno decaimento até o final dos 240 minutos.

A região constante (entre 60 e 125 minutos) se deve ao equilíbrio entre a formação de H₂O₂ no catodo e sua degradação no anodo ou redução via 2 elétrons gerando água no próprio catodo entre outras reações paralelas que podem ocorrer no eletrólito (equações 36 a 41 mostradas no item 4.2.2.2) . A região de decaimento pode ocorrer devido ao fato de que a concentração de H₂O₂ pode se tornar tão alta, que ele pode ser a molécula reduzida em vez do próprio oxigênio no catodo. Por isso, a aplicação deste sistema na degradação de moléculas pode ser favorável quanto à geração de H₂O₂, já que este seria consumido na degradação das moléculas orgânicas, deslocando a reação para geração de mais H₂O₂.

A Figura 42 (b) mostra o gráfico obtido com o EDG modificado com 0,5% de **SR7B** e novamente se observa que a partir de 60 minutos a concentração de H₂O₂ gerado se torna praticamente constante, também devido ao equilíbrio entre geração e degradação de H₂O₂. Porém , não foi observado o decaimento da concentração de H₂O₂ provavelmente porque a presença do modificador deve levar a uma maior seletividade para redução do oxigênio, mesmo que a concentração de H₂O₂ seja alta na solução.

Figura 42: Eletrólise a corrente constante por 4 horas para (a) EDG de carbono Printex L6 a 50 mA cm⁻² e (b) EDG com 0,5% de **SR7B** a 75 mA cm⁻².

Fonte: Autoria própria.

4.2.2.7 Estudo de repetibilidade

O estudo de repetibilidade para EDG modificados com 0,5% de **SR7B** foi feito na forma de triplicata de eletrólises de 90 minutos no mesmo eletrodo na densidade de corrente de 50 mA cm⁻², e também usando três eletrodos feitos em dias diferentes com a mesma composição, sendo que para cada um foi

feita uma eletrólise de 90 minutos a 50 mA cm^{-2} , totalizando em uma triplicata entre eletrodos “diferentes”.

Os estudos no mesmo eletrodo foram feitos sempre com a mesma face do eletrodo voltado para o eletrólito, para se avaliar sua estabilidade. Portanto, foram feitas eletrólises a 10, 20, 50, 75, 100 e 150 mA cm^{-2} , e depois foi repetida a eletrólise a 50 mA cm^{-2} por duas vezes. Então, o eletrodo foi usado por 12 horas. O gráfico na Figura 43 (a) mostra as concentrações de peróxido de hidrogênio produzido em função do tempo para o mesmo eletrodo. Ao final de 90 minutos se obteve uma média de concentrações de $458,53 \pm 8,03 \text{ mg L}^{-1}$. O valor de desvio padrão é menor que 5% da média das concentrações, indicando uma precisão dos experimentos com concordância entre os resultados.

O gráfico na Figura 43 (b) mostra as concentrações de H_2O_2 eletrogerado em função do tempo para eletrodos com a mesma composição e produzidos segundo o mesmo procedimento, mas que foram feitos em dias diferentes, e por isso são chamados neste trabalho de eletrodos “diferentes”. A média das concentrações obtidas ao final de 90 minutos de eletrólise foi de $429,57 \pm 17,29 \text{ mg L}^{-1}$. Novamente, o valor de desvio padrão foi menor que 5% das médias das concentrações indicando a precisão dos experimentos e aumentando a confiabilidade nos resultados.

Figura 43: Gráficos de concentração de peróxido de hidrogênio produzido em função do tempo para estudo de repetibilidade em densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . (a) para o mesmo eletrodo, (b) para eletrodos produzidos em dias diferentes, mas com mesma composição e segundo o mesmo procedimento para produção de EDG. A pressão de oxigênio foi de 0,3 bar, e eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , pH 3.

Fonte: Autoria própria.

Portanto, o eletrodo modificado com 0,5% de SR7B é uma alternativa para ser utilizado em POA que necessite de altas concentrações de H_2O_2 , com maior constante cinética aparente e eficiência de corrente e menor consumo de

energia do que o EDG não modificado a 75 mA cm^{-2} , além de manter estabilidade e ser reprodutível.

5 Conclusões

Os resultados dos experimentos com as microcamadas em eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE) mostraram que os materiais catalíticos de 5,0% de **MPB**, 2,0% de **A2CA**, 0,5% de **AA** e 0,5% de **SR7B** foram os melhores na eficiência na geração de peróxido de hidrogênio, proporcionando uma maior geração de peróxido de hidrogênio que o carbono Printex L6 sem a presença de modificadores.

O uso de carbono Printex L6 sem modificadores levou a 81,9% de eficiência na geração de H_2O_2 e número de elétrons de 2,4; enquanto o uso dos modificadores aumentou a eficiência para 85,5%, 83,8%, 83,3% e 86,2% com um número de elétrons transferidos muito parecidos que para o carbono Printex L6, (de 2,3 para **MPB**, **A2CA**, **AA** e **SR7B**), indicando que o mecanismo de reação continuou favorecendo a reação via 2 elétrons. Os gráficos de Koutecky-Levich foram coerentes com os resultados de número de elétrons calculados, indicando que os modificadores favorecem a reação via 2 elétrons para geração de H_2O_2 . Não foram observados deslocamentos de potencial de início na RRO.

A partir dos resultados obtidos em RRDE, o material contendo 0,5% de **SR7B** foi empregado para confeccionar os eletrodos de difusão gasosa para estudar sua atividade na eletrogeração de H_2O_2 . A concentração de peróxido de hidrogênio produzida foi quantificada e a partir dos gráficos de concentração em função do tempo foram calculadas as constantes cinéticas aparentes considerando a faixa linear dos gráficos nos primeiros 20 minutos de eletrólise. Com os valores de potenciais de célula foram calculados os consumos energéticos para cada eletrólise.

A aplicação de densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} ao eletrodo modificado em eletrólito ácido levou à geração de $1020,1 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 com consumo energético de $118,0 \text{ kWh kg}^{-1}$, constante cinética aparente de $37,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e eficiência de corrente de 17,9% sendo os melhores resultados para este eletrodo, o qual pode ser empregado em sistemas que precisem de altas gerações de H_2O_2 . Enquanto o eletrodo não modificado gerou $717,3 \text{ mg L}^{-1}$ com consumo energético de $168,5 \text{ kWh kg}^{-1}$, constante cinética aparente de $21,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e eficiência de corrente de 12,6% na mesma densidade de corrente. A eficiência de corrente aumentou em 42% para o EDG modificado em relação ao eletrodo não modificado.

O mecanismo de reação de redução para o modificador no EDG foi proposto, no qual além do mecanismo eletroquímico de redução do oxigênio diretamente na superfície do eletrodo por causa da polarização do eletrodo, o modificador adiciona um mecanismo eletroquímico/químico, no qual a polarização do eletrodo faz que o modificador seja reduzido numa etapa eletroquímica e na etapa química o modificador volta ao seu estado oxidado e mais estável enquanto reduz a molécula de oxigênio a peróxido de hidrogênio.

O EDG modificado levou a melhores resultados quanto à concentração de H_2O_2 eletrogerado como era esperado a partir dos resultados obtidos com o RRDE nos estudos com voltametria de varredura linear que mostravam uma maior eficiência na geração de peróxido de hidrogênio. Entretanto, o EDG modificado também levou a maiores valores de constante cinética aparente e menor consumo energético apesar de nos estudos com RRDE não ter havido um deslocamento de potencial de início da RRO nos voltamogramas lineares, o que indicaria menores consumos de energia. Portanto, a maior geração de H_2O_2 , assim como sua seletividade para geração de H_2O_2 pelo mecanismo eletroquímico/químico podem ter sido os responsáveis por esses resultados.

Portanto, o eletrodo de difusão gasosa de carbono Printex L6 modificado com 0,5% de **SR7B** poderia ser aplicado em processos oxidativos avançados que necessitam de concentrações de peróxido de hidrogênio altas, em torno de 1000 mg L^{-1} , em meio ácido e nas condições usadas neste trabalho.

6 Referências Bibliográficas

AGLADZE, G. R.; TSURTSUMIA, G.S.; JUNG, B. I.; KIM, J.S.; GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 37, n. 3, p. 375-383, 2007.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; SABATINI, N. S.; TRIENTINI, A. C. A.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**. v. 88, n. 2, p. 155-160, 2012.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 702, n. 1, p. 1-7, 2013.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. v. 23, n. 1, p. 51-59, 1999.

ANTONIN, V. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**. v. 109, n. 30, p. 245-51, 2013.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; 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, n. 8, p. 2842-2851, 2011.

ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; MORAES, A., DE SOUZA, R.F.B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R.T.S.; ANTONIN, V.S.; MALPASS, G.R.P.; ROCHA, R.S.; CALEGARO, M.L.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 411, n. 3, p. 1-6, 2012.

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M.L. LANZA, M. R. V.; LEITE, E. R.; CORDEIRO, M. A. L.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Influence of the preparation method and the support on H₂O₂ electrogeneration using cerium oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**. v. 111, p. 339-343, 2013 a.

ASSUMPÇÃO, M. H. M.T.; MORAES, A.; De Souza, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; GAUBER, I.; CALEGARO, M. L.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Degradation of dypirone via advanced oxidation processes using a cerium nanostructured electrocatalyst material. **Applied Catalysis A: General**. v. 462, p. 256-261, 2013 b.

BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P., REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; RODNEI, B. LANZA, M. R. V. Degradation of dypirone by the electro-Fenton process in an

electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 25, n. 9, p. 1673-1680, 2014a.

BARROS, W. R. P.; ALVES, S. A.; FRANCO, P. C.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrochemical Degradation of Tartrazine Dye in Aqueous Solution Using a Modified Gas Diffusion Electrode. **Journal of the electroanalytical Chemistry**. v. 161, n.9, p.438-442, 2014b.

BARROS, R. P. W.; FRANCO, P. C.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M.R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Journal of the electroanalytical Chemistry**. v. 723, p. 46-53, 2014c.

BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; Lanza, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**. v. 104, p. 12-18, 2013.

BARROS, W. R. P.; WEI, Q.; ZHANG, G.; SUN, S.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe_3O_4 nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene. **Electrochimica Acta**. v. 162, p. 263-270, 2015.

BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Catalytic activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 180, p. 434-441, 2016.

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.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. New York: Plenum, 1998, 1424 p.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**. v. 320, p. 608-633, 2017.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, n.3, p. 36-47, 2012.

CARNEIRO, J. F.; PAULO, M. J.; SIAJ, M.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. Nb_2O_5 nanoparticles supported on reduced graphene oxide sheets as electrocatalyst for the H_2O_2 electrogeneration. **Journal of Catalysis**. v. 332, p. 51-61, 2015.

CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion

electrodenanostructured with Ta₂O₅. **Applied Catalysis A: General**. v. 517, p. 161-167, 2016.

CARNEIRO, J. F.; PAULO, M. J.; SIAJ, M.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. Zirconia on reduced graphene oxide sheets: synergistic catalyst with high selectivity for H₂O₂ electrogeneration. **ChemElectroChem**. v.4, n. 3, p. 508-513, 2017(a).

CARNEIRO, J. F.; TREVELIN, L. C.; LIMA, A. S.; MELONI, G. N.; BETOTTI, M.; HAMMER, P.; BERTAZOLLI, R.; LANZA, M. R. V. Synthesis and characterization of ZrO₂/C as electrocatalyst for oxygen reduction to H₂O₂. **Electrocatalysis**. v.8, n. 3, p. 189-195, 2017 (b).

CLAUDE, E. ADDOU, T.; LATOUR, J.M. ALDEBERT, P. A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disc electrode and its application to oxygen reduction catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**. V. 28, n.1, p. 57-64, 1998.

CORDEIRO, G. S.; ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; LANZA, M. R. V. FERREIRA, N. G. Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor boron-doped diamond anodes. **Diamond & Related Materials**. v. 32, p. 54-60, 2013.

FENG, L., HULLEBUSCH, E. D. VAN, RODRIGO, M. A., ESPOSITO, G., OTURAN, M. A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944–964, 2013.

FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylantraquinone. v. 601, n. 1-2, p. 63-67, 2007 a.

FORTI J. C., NUNES, J.A.; LANZA, M.R.V.; BERTAZZOLI, R. Azobenzene-modified oxygen-fed graphite/PTFE electrodes for hydrogen peroxide synthesis. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 37, n. 4, p.527-532. 2007 b.

FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 19, n. 4, p. 643-650, 2008.

GANZENKO, O.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*. v. 21, n. 14, p. 8493-8524, 2014.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M. PLOEG, M.; ZEE, S.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**. v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GIOMO, M.; BUSO, A.; FIER, P.; SANDONÀ, G.; BOYE, B.; FARNIA, G. A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for

hydrogen peroxide electrosynthesis. **Electrochimica Acta**. v. 54, n. 2, p. 808-815, 2008.

GOERINGER, S.; TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, C. K.; WAMPLER, W. A. Redox characterization of furnace carbon black surfaces. **Carbon**. v. 39, n.4, p. 515-522, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUILLET, N.; ROUÉ, L.; MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; DODELET, J. P.; CHHIM, N.; TRÉVIN, S. Electrogenation of hydrogen peroxide in acid medium using pyrolyzed cobalt-based catalysts: Influence of the cobalt content on the electrode performance. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 36, n. 8, p. 863-870, 2006.

GUIN, P. S.; DAS, S. MANDAL, P. C. Electrochemical reduction of quinones in diferente media. **International Journal of Electrochemistry**. p. 1-22, 2011.

HORST, A. E. W.; MANGOLD, K.; HOLTMANN, D. Application of gas diffusion electrodes in bioelectrochemical syntheses and energy conversion. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 113, n. 2, p. 260-267, 2016.

IBGE - Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

IJUKIC, B. S.; BANKS, C. E. MENTUSY, S.; COMPTON, R. G. Modification of carbon electrodes for oxygen reduction and hydrogen peroxide formation: the search for stable and efficient sonoelectrocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v.6, n. 5, p. 992-997, 2004.

JIANG, R.; DONG, S. Application of linear rotation-scan RRDE theory in electrochemical measurement. **Electrochimica Acta**. v. 35, n.9, p. 1451-1458, 1990.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KOLYAGIN, G. A.; KORNIENKO, V. L. The Effect of Carbon Black Mixture Composition on the Structural and Electrochemical Characteristics of Gas Diffusion Electrodes for Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide. **Russian Journal of Electrochemistry**. v. 52, n. 2, p. 185-191, 2016.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v. 93. n.2, p. 671-698, 1993.

LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P.A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**. v. 181, p. 271-286, 2013.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., NGHIEM, L. D., HAI, F. I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. p. 619–641, 2014.

MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N. A.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, n. 3, p. 1683-1689, 2011.

MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R. FERREIRA, N. G. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond & Related Materials**. v. 65, p. 5-12, 2016.

MOHAPATRA, D. P., BRAR, S. K., TYAGI, R. D., PICARD, P., SURAMPALLI, R. Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. **Science of the Total Environment**, p. 58–75, 2014.

MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; PAPAI, R. GAUBEUR, I.; ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 719, p. 127-132, 2014.

MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; SIMÕES, E. C.; ANTONIN, V.S.; LANZA, M.R.V.; HAMMER, P.; SANTOS, M.C. Surface and catalytical effects on treated carbon materials for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**. v. 7, n. 1, p. 60-69, 2016.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B:Environmental**. v. 202, p. 217-261, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. **Portugaliae Electrochimica Acta**. v.25, n. 1, p. 1-18, 2007.

OTURAN, M. A., AARON, J. J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A. BEHM, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 495, n. 2, p. 134-145, 2001.

QIANG, Z.; CHANG, J.; HUANG, C. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**. v. 36, n. 1, p 85-94, 2002.

RAGNINI, C. A. R.; IGLIA, R. A.; BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**. v. 24, n. 2, p. 252-256, 2001.

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 and Engineering Chemistry Research**. v. 51, n. 2, p. 649-654, 2012.

REIS, R. M.; BAIO, J. A. F.; MIGLIORINI, F. L.; ROCHA, R. S.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 690, p. 89-95, 2013.

REIS, R. M.; VALIM, R. B.; ROCHA, R. S.; LIMA, A. S.; CASTRO, P. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid medium. **Electrochimica Acta**. v. 139, n. 1, p. 1-6, 2014.

ROCHA, R. S., BEATI, A. G. F., OLIVEIRA, J. G., LANZA, R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2 /Fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**. v. 32, n. 2, p. 354-558, 2009.

ROCHA, R. S. R.; REIS, R. M.; BEATI, A. G. F.; LANZA, M. R. V.; PILAR, M. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; BERTAZZOLI, R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H_2O_2 in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**. v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012.

ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrosynthesis of methanol from methane: the role of V_2O_5 in the reaction selectivity for methanol of a $TiO_2/RuO_2/V_2O_5$ gas diffusion electrode. **Electrochimica Acta**. v. 87, p. 606-610, 2013.

ROCHA, R. S.; SILVA, F. L.; VALIM, R. B.; BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Effect of Fe^{2+} on the degradation of the pesticide profenofos by electrogenerated H_2O_2 . **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 783, p.100-105, 2016.

ROTH, H.; GENDEL, Y.; BUZATU, P.; DAVID, O; WESSLING, M. Tubular carbon nanotube-based gas diffusion electrode removes persistent organic pollutants by a cyclic adsorption - Electro-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 307, p.1-6, 2016.

ROZENDAL, R. A.; LEONE, E.; KELLER, J.; RABAEY, K. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. **Electrochemistry Communications**. v. 11, n. 9, p.1752-1755, 2009.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANTOS, N. M.; LANZA, M. R. V.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Boron-doped diamond electrodes for carbofuran electrochemical degradation. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 35, n. 1, p. 17-24, 2016.

SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon Black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 722, n. 723, p. 32-37, 2014.

SLJUKIC, B.; BANKS, C. E.; COMPTON, R.G. An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes. **Journal of the Iranian Chemical Society**. v. 2, n.1, p. 1-25, 2005.

SOUZA, F. L.; TEODORO, T. Q.; VASCONCELOS, V. M.; MIGLIORINI, F. L.; GOMES, P. C. F. L.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; HAIDUKE, R. L. A.; LANZA, M. R. V. Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. **Chemosphere**. v. 117, p. 596-603, 2014.

SOUZA, F. L.; SAÈZ, C.; LANZA, M. R. V.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Removal of herbicide 2,4-D using conductive-diamond sono-electrochemical oxidation. **Separation and Purification Technology**. v. 149, p. 24-30, 2015 a.

SOUZA, F. L.; SAÈZ, C.; LLANOS, J.; LANZA, M. R. V.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A. Solar-powered CDEO for the treatment of wastewater polluted with the herbicide 2,4-D. **Chemical Engineering Journal**. v. 277, p. 64-69, 2015 b.

SOUZA, F. L.; SAÈZ, C.; LANZA, M. R. V.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 180, p. 733-739, 2016.

SOUZA, F. QUIJORNA, S. LANZA, M. R. V.; SÀEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Applicability of electrochemical oxidation using Diamond anodes to the treatment of a sulfonylurea herbicide. **Catalysis Today**. v. 280, p. 192-198, 2017.

STETER, J. R.; BARROS, W. R. P.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **Chemosphere**. v. 117, p. 200-207, 2014.

STETER, J. R.; DIONISIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 44, n. 12, p. 1317-1325, 2014.

STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**. v. 117, p. 127-133, 2014.

TANG, J. MENG, H.; LI, S.; YU, M.; LI, H.; SHI, J. H. The energy saving mechanism of gas diffusion electrode based on Pt/C catalyst for saving energy and green electrodeposition of manganese dioxide. **Electrochimica Acta**. v. 170, p. 92-97, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

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

VALIM, R.B.; REIS, R. M., CASTRO, P. S.; LIMA, A. S., ROCHA, R. S., BERTOTTI, M. LANZA, M. R.V. Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**. v. 61, p. 236-244, 2013.

VASCONCELOS, V. M.; MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Electrochemical oxidation of RB-19 dye using a highly BDD/Ti: proposed pathway and toxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4, n. 4, p. 3900-3909, 2016 a.

VASCONCELOS, V. M.; PONCE-de-LEÓN, C.; NAVA, J. L.; LANZA, M. R. V. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation-electro-Fenton in a filter-press flow cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 765, p. 179-187, 2016 b.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L.; GUARALDO, T. T.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R. FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**. v. 39, n. 9, p. 1051-1058, 2016 c.

VESZTERGOM, S.; UJVÁRI, M.; LÁNG, G.G. RRDE experiments with potential scans at the ring and disk electrodes. **Electrochemistry Communications**. v. 13, n. 4, p. 378-381, 2011.

WILDE, M. L.; MONTIPÓ, S.; MARTINS, A. F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation. **Water Research**. v. 48, n. 1, p. 280-295, 2014.

YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst strycture. v. 29, n.11, p. 1527-1537, 1984. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 38, p. 5-25, 1986.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O_2 reduction. **Electrochimica Acta**. v. 29, n.11, p. 1527-1537, 1984.