UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PAULO JORGE MARQUES CORDEIRO JUNIOR

Aperfeiçoamento da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio: desenvolvimento e aplicação de catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados

SÃO CARLOS

2022

Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

Programa de Pós-Graduação em Química

Aperfeiçoamento da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio: desenvolvimento e aplicação de catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados

Paulo Jorge Marques Cordeiro Junior

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Paulo Cordeiro Junior
Data: 26/08/2022

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

Cordeiro Junior, Paulo Jorge Marques
Aperfeiçoamento da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio: desenvolvimento e aplicação de catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados / Paulo Jorge Marques Cordeiro Junior. — São Carlos, 2022.
178 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Vasconcelos Lanza

1. Eletrossíntese de peroxido de hidrogênio. 2. Reação de redução do oxigênio. 3. Materiais carbonáceos. 4. Eletrodos de difusão gasosa. 5. Processos eletroquímicos oxidativos avançados. I. Título.

Wilneide do Carmo Marchi Maiorano - CRB: 3978/8

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Eliana, pelo carinho, dedicação e ensinamentos que me deram durante toda a minha vida, e por ter me inspirado a buscar meus sonhos.

À minha esposa, Danielle, cujo companheirismo, inspiração e apoio incondicional me fez ser capaz de enfrentar todos os momentos difíceis. Obrigado por todo seu amor e companheirismo.

À toda a minha família, minha irmã Carol e minhas avós Elita e Aida, por todo o carinho, amor e apoio. Em especial ao meu avô Atílio (in memoriam), meu herói, por todo o carinho, momentos inesquecíveis e ter me ensinado os valores da vida que eu carrego comigo em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Lanza, pela oportunidade de trabalho, confiança, paciência e orientação desde meu início na academia. Serei eternamente grato por todos os ensinamentos e experiencias que me proporcionou e, principalmente por ter confiado em mim.

Ao Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, da Universidad Castilla-La Mancha, por ter me aceitado e pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório. Obrigado por todos seus ensinamentos e orientação.

Ao Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha e George B. S. Pereira pela grande parceria durante estes anos, pelas discussões científicas e participação efetiva neste trabalho. Sem a parceria de vocês nada disso teria sido possível, muito obrigado.

A todos os membros dos laboratórios GPEA, pelas valiosas discussões científicas e pelas contribuições para a realização deste trabalho. Em especial a Alysson, Thaynara, Murilo, Géssica, Aline, Thaís, Lorena, Matheus K., Matheus P., Veronica, Patrick, Robson, Guilherme, Isaac e Leandro.

Aos meus amigos que a Espanha me proporcionou, em especial a Mireya, Rodrigo, Jadiel, Aline, Ângela, Andreia, Andrés, Pilar, Paula, Ismael e Rafael que tornaram minha estadia na Espanha prazerosa e fizeram com que essa experiência fosse única na minha vida.

Aos técnicos Guto e Bene, e aos demais funcionários do Instituto de Química de São Carlos e da Central de Análises Químicas Instrumentais

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

À agência de fomento, processos nº 2016/19612-4 e nº 2020/13088-7, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas no país e no exterior. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e nº 16322464.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente me deixaram algum aprendizado e compartilharam comigo momentos importantes.

RESUMO

A eletrossíntese de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir da reação de redução de oxigênio (RRO) via transferência de 2 elétrons tem sido um tema de grande interesse, principalmente na busca de novas tecnologias e catalisadores eficientes. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados com compostos coordenados de porfirina e seu emprego na composição de eletrodos de difusão gasosa (EDG) visando a aplicação na remoção do interferente endócrino, bisfenol-S. Além disso, foi desenvolvido uma nova tecnologia baseada em EDG e reatores eletroquímicos *flow-by* para produção de H_2O_2 em altas concentrações. Foram investigados, por meio de ensaios eletroquímicos hidrodinâmicos, diferentes materiais carbonáceos comerciais para serem aplicados como matriz catódica para a RRO via produção de H_2O_2, e como suas propriedades químicas e físico-químicas contribuem para a seletividade e atividade eletrocatalítica. Os carbonos Printex L6 (CP-L6) e Printex XE2B foram os que apresentaram maiores seletividades e atividades catalíticas para a eletrossíntese de H_2O_2, cuja alta área superficial e a presença de grupos funcionais oxigenados do tipo carboxila foram as principais propriedades intrínsecas responsáveis pelo alto desempenho. Dentre os diferentes compostos de porfirina estudados (Mn, Co, Ni, Cu e Zn) como modificadores do CP-L6, a incorporação de 5,0 % de Co-Porfirina no CP-L6 (Co-Porfirina/CP-L6) mostrou os melhores resultados, no qual foi possível manter a alta seletividade da matriz de CP-L6 em 90,0% e melhorar a eletrocatálise da RRO em 72,6%. Este melhor desempenho foi atribuído principalmente, às interações eletrônicas π–π entre o centro metálico cobalto e os sítios ativos presentes na matriz CP-L6 que provocam um efeito eletrocatalítico na eletrossíntese de H_2O_2. O EDG modificado com Co-Porfirina/CP-L6 levou a uma eletrogeração de H_2O_2 de 333 mg L^{-1} no potencial de -1,50 V vs. Ag/AgCl e permitiu uma mineralização do BPS em 80% com um consumo energético de 6,3 kWh kg^{-1} em 360 min via processo foto eletro-Fenton (FEF). A matéria orgânica remanescente foi identificada como ácidos carboxílicos de cadeia curta, comprovando a alta eficiência do processo FEF na remoção do bisfenol-S. Por fim, a tecnologia baseada em CP-$L6_{TC}$/EDG desenvolvida e aplicada em reatores eletroquímicos *flow-by*, permitiu a obtenção de uma produção de H_2O_2 de 4,6 g L^{-1} em 12 horas na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2}, quando operado nas condições otimizadas de temperatura, fluxo de gás O_2 e porcentagem de PTFE. Portanto, espera-se que com os avanços descritos nesta tese, no tocante à eletrossíntese de H_2O_2 a partir da RRO empregando eficientes catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados, contribuam para o desenvolvimento de sistemas de produção de H_2O_2 ou de catalisadores ainda mais eficientes.

Palavras-chave: Peróxido de hidrogênio. Reação de redução do oxigênio. Materiais carbonáceos. Eletrodo de difusão gasosa. Processos eletroquímicos oxidativos avançados. Bisfenol-S. Reator eletroquímico *flow-by*.

ABSTRACT

The electrosynthesis of hydrogen peroxide (H_2O_2) from the oxygen reduction reaction (ORR) via 2 electron transfer has been a topic of great interest, mainly in searching for new technologies and efficient catalysts. The present work aims to develop new catalysts based on carbonaceous materials modified with porphyrin compounds and their use in the composition of gas diffusion electrodes (GDE) aiming at the application in the removal of the endocrine disruptor, bisphenol-S. In addition, new GDE-based technology and flow-by electrochemical reactors were developed to produce H_2O_2 at high concentrations. Different commercial carbonaceous materials to be applied as a cathodic matrix for ORR via production of H_2O_2 were investigated through hydrodynamic electrochemical assays, and how their chemical and physicochemical properties contribute to the selectivity and catalytic activity. Printex L6 (CP-L6) and Printex XE2B carbons showed the highest selectivity and catalytic activities for the electrosynthesis of H_2O_2, whose high surface area and the presence of carboxyl-type oxygenated functional groups were the main intrinsic properties responsible for the high performance. Among the different porphyrin compounds studied (Mn, Co, Ni, Cu, and Zn) as modified of CP-L6, the incorporation of 5.0% of Co-Porphyrin in CP-L6 (Co-Porfirina/CP-L6) showed the best results, in which it was possible to maintain the high selectivity of the CP-L6 matrix at 90.0% and improve the RRO activity by 72.6%. This better performance was mainly attributed to the π–π electronic interactions between the cobalt metallic center and the active sites present in the CP-L6 matrix, which cause an electrocatalytic effect on the electrosynthesis of H_2O_2. The GDE modified with Co-Porphyrin/CP-L6 led to an electrogeneration of H_2O_2 of 333 mg L^{-1} at the potential of -1.50 V vs Ag/AgCl and allowed a mineralization of BPS by 80% with an energy consumption of 6.3 kWh kg^{-1} in 360 min via photo electro-Fenton (FEF) process. The remaining organic matter was identified as short-chain carboxylic acids, proving the high efficiency of the FEF process in removing bisphenol-S. Finally, the technology based on CP-$L6_{TC}$/GDE developed and applied in flow-by electrochemical reactors, allowed obtaining an H_2O_2 production of 4.6 g L^{-1} in 12 hours at a current density of 75 mA cm^{-2}, when operated at the optimum conditions of temperature, O_2 gas flow (50 mL min^{-1}) and PTFE percentage (20%). It is expected that the advances described in this thesis, regarding the electrosynthesis of H_2O_2 from ORR using efficient catalysts based on modified carbonaceous materials, will contribute to the development of H_2O_2 production systems or even more efficient catalysts.

Keywords: Hydrogen peroxide. Oxygen reduction reaction. Carbonaceous materials. Gas diffusion electrode. Advanced electrochemical oxidative processes. Bisphenol-S. Flow-by electrochemical reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mecanismo de reação de redução do O_2 em meio ácido no sítio ativo presente na superfície de um material a base de carbono. 30

Figura 1.2. Estrutura superficial de material a base de carbono com típicos grupos funcionais oxigenados e nitrogenados e defeitos. Os átomos de carbono destacados com * são os sítios ativos. As configurações das bordas e defeitos com os grupos funcionais presentes no sítio ativo também estão projetadas, sendo que a configuração em "ziguezague" está destacada em vermelho e em "poltrona" está destacada em azul. 32

Figura 1.3. Modelos de mecanismos de adsorção da molécula de O_2 nos sítios ativos presentes em materiais de carbono. 34

Figura 1.4. (A) Mecanismo de interação entre o composto coordenado e a molécula de O_2 para produção de H_2O_2 e (B) Mecanismo de interação do composto coordenado com o sítio ativo de uma matriz de carbono amorfo. 38

Figura 1.5. Estrutura dos compostos coordenados de porfirina. M está representando o centro metálico. 43

Figura 1.6. Célula eletroquímica empregada nas análises eletroquímicas hidrodinâmica utilizando um eletrodo do tipo RRDE. (A) eletrodo disco anel rotatório – eletrodo de trabalho, (B) contra eletrodo de platina, (C) eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}), (D) Capilar de Luggin e (E) Capilar para entrada de gás. 44

Figura 1.7. Imagens FEG-SEM dos materiais carbonáceos. **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B. 48

Figura 1.8. Curvas de voltametria cíclica para materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B em **(A)** solução eletrolítica saturada de N_2 e **(B)** O_2 contendo 0,1 mol L^{-1} K_2SO_4, pH 2,5 ajustado com H_2SO_4. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1}. 50

Figura 1.9. Voltamograma de varredura linear para os diferentes materiais a base de carbono CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V. 51

Figura 1.10. (A) Seletividade para H_2O_2 (%) e (B) número de elétrons envolvidos na RRO para os diferentes materiais a base de carbono CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B, sendo que os cálculos foram realizados a partir da Figura 1.9. 53

Figura 1.11. Espectro de Raman dos materiais carbonáceos CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B. 55

Figura 1.12. Imagens e medições do ângulo de contato de 3 µL de água ultrapura sobre os filmes contendo os materiais carbonáceos: **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B. Ilustração dos efeitos da hidrofobicidade sobre os materiais de carbono **(i)** molhabilidade e **(ii)** estabilização do intermediário OOH^*. 56

Figura 1.13. Espectro de alta resolução do C1s para os materiais **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B. 59

Figura 1.14. Voltametria cíclica do CV **(A)**, C-LIG **(B)**, GRA **(C)**, CP-L6 **(D)** e CP-XE2B **(E)** em eletrólito de0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 (pH 2,5), saturado com N_2 em diferentes taxas de varredura (10 - 100 mV s^{-1}). 61

Figura 1.15. Valor médio da densidade de corrente no potencial de -0,35 V vs. Ag/AgCl em função das diferentes velocidades de varredura. 62

Figura 1.16. Imagens de FEG-SEM do CP-L6 **(A)** e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são **(B)** Mn, **(C)** Co, **(D)** Cu, **(E)** Ni e **(F)** Zn na proporção de 5,0 % (massa/massa). Ampliação de 10000x e na imagem superior direita em (A) foi com ampliação de 50.000x. 65

Figura 1.17 Voltamograma cíclico para o CP-L6 **(A)** e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são **(B)** Mn, **(C)** Co, **(D)** Cu, **(E)** Ni e **(F)** Zn na proporção de 5,0 % (massa/massa) registrado a 50 mV s^{-1}, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte. ... 66

Figura 1.18. Voltamograma de varredura linear o CP-L6 e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são Mn, Co, Cu, Ni e Zn na proporção de 5,0 % registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V. 67

Figura 1.19. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6 e M-Porfirina/CP-L6 com centro metálico de Mn, Co, Ni, Cu e Zn. 68

Figura 1.20. Esquema ilustrativo das vias da RRO destacando a interação envolvida na adsorção de O_2 e os intermediários da reação (OOH^*, OH^* e O^*) na molécula de Co-Porfirina. O símbolo * mostra que as espécies estão adsorvidas no centro metálico. 69

Figura 1.21. Os possíveis mecanismos de interação entre o composto de porfirina e a matriz de carbono. 71

Figura 1.22. Voltamograma de varredura linear o CP-L6 e do catalisador Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V. 72

Figura 1.23. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6 e Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % (massa/massa). 73

Figura 1.24. Ângulo de contato para os materiais CP-L6 **(A)** e Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5 **(B)**; 5,0 **(C)**; 10,0 **(D)** e 15,0 % **(E)**. 74

Figura 1.25. Voltamograma de varredura linear para o CP-L6, CP-XE2B, Co-Porfirina/CP-L6, Co-Porfirina/CP-XE2B registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V. 76

Figura 1.26. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6, CP-XE2B, Co-Porfirina/CP-L6, Co-Porfirina/CP-XE2B. 76

Figura 1.27. Voltamograma de varredura linear para o CP-L6, Co-Porfirina/CP-L6 e Co-Ftalocianina/CP-L6 registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V. 78

Figura 2.1. Propriedades físico-químicas do Bisfenol-S. 89

Figura 2.2. Sistemas empregados nos processos oxidativos avançados (POA). 91

Figura 2.3 Eletrodo de difusão gasosa, estrutura interna e mecanismos para a produção de H_2O_2 a partir da RRO. 93

Figura 2.4. Etapas realizadas para a preparação do eletrodo de difusão gasosa (EDG). 98

Figura 2.5. Ilustração da célula eletroquímica empregada para os ensaios de produção do H_2O_2 com os eletrodos de difusão gasosa. 99

Figura 2.6 Voltamograma de varredura linear realizado para o CP-L6/EDG **(A)** e Co-Porfirina/CP-L6/EDG **(B)**. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,5 ajustado com H_2SO_4; Faixa de potencial -0,5 a -2,0 V a 50 mVs^{-1} sob pressão de 2 bar de N_2 (linha preta) e O_2 (linha vermelha. Perfil de subtração do $O_2 – N_2$ está representada na linha tracejada azul.....103

Figura 2.7. Eletrogeração de H_2O_2 utilizando o **(A)** CP-L6/EDG e **(B)** Co-Porfirina/CP-L6/EDG; os experimentos foram realizados no potencial aplicado de -0,50, -1,0, -1,50, -1,75, -2,00, -2,25 e -2,50 V vs. Ag/AgCl 3M usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, em pH 2,5, como eletrólito suporte. 104

Figura 2.8. Correlação da quantidade máxima de H_2O_2 eletrogerado (mg L^{-1}) para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG e a razão da $[H_2O_2]_{EDGm}/[H_2O_2]_{EDG}$ nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 105

Figura 2.9. Constante cinética aparente (mg L^{-1} min^{-1}) para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 108

Figura 2.10. Consumo energético em kWh kg^{-1} para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 109

Figura 2.11. Remoção de BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.....111

Figura 2.12. Análise de cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 112

Figura 2.13. Análise de remoção por TOC para a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. Inserção: Consumo energético (C.E.) sob os processos eletroquímicos empregados. 113

Figura 2.14. Análise comparativa da mineralização do TOC e do consumo energético em função do tempo na degradação do BPS (50 mg L^{-1}) pelo processo FEF usando Co-

Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 115

Figura 2.15. Formação de subprodutos orgânicos de cadeia curta formados durante a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) pelo processo FEF usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 117

Figura 2.16. Proposta da rota de mineralização do BPS via processo FEF por 360 min usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. 120

Figura 3.1. Processo de oxidação da antraquinona para produção de H_2O_2. 129

Figura 3.2. Esquema do mecanismo da RRO. 131

Figura 3.3. Etapas realizadas para a preparação do $_{TC}$/EDG. Umidificação do tecido de carbono **(Etapa 1)**; adição da massa catalítica **(Etapa 2)**; primeira secagem a 120 ºC/10 min **(Etapa 3)**; prensagem a quente a 5 tons/290 ºC/120 min **(Etapa 4)**. 138

Figura 3.4. A) Setup experimental: **(1)** Célula eletroquímica; **(2)** tanque reservatório; **(3)** bomba peristáltica; **(4)** banho termostático; **(5)** medidor de vazão de gás; **(6)** Potenciostato Autolab PGSTAT302N; e **(7)** cilindro de gás O_2. **B)** Configuração da célula eletroquímica. 139

Figura 3.5. Eletrogeração de H_2O_2 em diferentes níveis de temperatura (5,0, 15,0 e 25,0 ºC) na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5, como eletrólito suporte. Taxa de fluxo de O_2 empregada de 50 mL min^{-1}. 142

Figura 3.6. A concentração de H_2O_2 produzida em 120 min em função do fluxo de O_2 injetado no compartimento do cátodo. Os experimentos foram realizados na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC. 144

Figura 3.7. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado para o **(A)** EDG contendo 20 % de PTFE, e **(B)** EDG contendo 40 % de PTFE para as diferentes densidades de corrente usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. 147

Figura 3.8. A concentração máxima de H_2O_2, obtida em 120 min de eletrólise, para as densidades de corrente investigadas utilizando os CP-L6$_{TC}$/EDG contendo os diferentes teores de PTFE. 149

Figura 3.9. (A) Valores médios de potencial catódico (vs. Ag/AgCl 3M) e potencial de célula obtidos para os EDGs investigados (contendo 20 e 40 % de PTFE) em 120 min de eletrólise em diferentes densidades de corrente. **(B)** Consumo energético em função da densidade de corrente. 150

Figura 3.10. A) Teste de durabilidade eletroquímica para CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE (linha vermelha) e CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 40 % de PTFE (linha azul) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2}; B) Análise de voltametria cíclica realizada na faixa de potencial de 0,0 a -0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} antes e após o teste de durabilidade usando 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 saturado com O_2 como solução eletrolítica. 152

Figura 3.11. Imagens de FEG-SEM (com ampliação de 40x) obtidas para CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE durante o teste de durabilidade. 153

Figura 3.12. Imagem dos eletrodos de difusão gasosa CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG. Configuração e composição de cada um dos EDGs (vista lateral) e ilustração da estrutura interna e mecanismos para a produção de H_2O_2 no CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG. 154

Figura 3.13. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado para o **(A)** CP-L6/EDG, e **(B)** CP-L6$_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. 155

Figura 3.14. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado e das espécies predadoras O_3 e SO_5^{2-} para o CP-L6$_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante de 150 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. 156

Figura 3.15. A) Quantidade de H_2O_2 eletrogerado em mg L^{-1} para CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante de 75, 150 e 200 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. 159

Figura 3.16. Espectro **(A)** C1s e **(B)** O1s para o CP-L6 e Espectro **(C)** C1s e **(D)** O1s para o carbono Vulcan XC-72R. 161

Figura 3.17. Imagens SEM de **A)** CP-L6$_{TC}$/EDG e **B)** CVX-72R$_{TC}$/EDG com ampliação de 25000x. Distribuição de tamanho de partícula para **C)** CP-L6$_{TC}$/EDG e **D)** CVX-72R$_{TC}$/EDG. 163

Figura 3.18. Curvas de voltametria cíclica obtidas na faixa de potencial de +1,0 a -0,8 V para **A)** CP-L6$_{TC}$/EDG e para **B)** CVX-72R$_{TC}$/EDG usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. 164

Figura 3.19. Corrente capacitiva média em -0,30 V vs. Ag/AgCl com diferentes taxas de varredura para os eletrodos CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG. 165

Figura 3.20. A) Teste de durabilidade eletroquímica para CP-L6$_{TC}$/EDG (linha vermelha) e CVX-72R$_{TC}$/EDG (linha preta) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2}; B) Análise de voltametria cíclica realizada na faixa de potencial de 0,0 a -0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} antes e após o teste de durabilidade usando 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 saturado com O_2 como solução eletrolítica. 167

Figura 3.21. Imagens de FEG-SEM (com ampliação de 40x) obtidas para CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG antes (imagem à esquerda) e depois (imagem à direita) do teste de durabilidade. 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Breve descrição dos procedimentos empregados na síntese de compostos coordenados de porfirina. 42

Tabela 1.2. Porcentagem de cada elemento presente nos materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B obtido por análise elementar. 58

Tabela 1.3. Área de pico referente a cada grupo funcional e valor de FWHM para os materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B obtido por análise dos espectros C1s por XPS. 60

Tabela 1.4. Valores para a área superficial por BET e área superficial eletroquímica dos materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B obtido por análise dos espectros C1s por XPS. 63

Tabela 2.1. Intermediários aromáticos identificados na degradação do BPS por LC-MS durante a degradação de FEF por 360 min a 1,5 V vs. Ag/AgCl. 119

Tabela 3.1. Comparação de potenciais de redução padrão de oxidantes comumente usados 128

Tabela 3.2. Produção de H_2O_2 a partir da RRO via transferência de $2e^-$ reportados na literatura. 133

Tabela 3.3. Área de pico referente a cada grupo funcional do espectro C1s e valor do teor dos elementos C e O para os materiais CP-L6 e Vulcan XC-72R obtido por análise. 162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BPA – Bisfenol-A

BPS – Bisfenol-S

C.E. – Consumo energético

C_{dl} – Capacitância eletroquímica da dupla camada da superfície

C-LIG – Carbono derivado da pirolise da lignina

Co-Porfirina/CP-L6/EDG - EDG modificado com CP-L6 + Co-Porfirina

CP-L6 – Carbono Printex L6

CP-L6/EDG – EDG modificado com CP-L6

CP-L6$_{TC}$/EDG – EDG modificado com CP-L6 suportado em tecido de carbono

CP-XE2B – Carbono Printex XE2B

CV – Carbono vítreo em pó

CVX-72R – Carbono Vulcan XC-72R

CVX-72R$_{TC}$/EDG - EDG modificado com CVX-72R suportado em tecido de carbono

DMF – Dimetilformamida

DSA – Ânodo dimensionalmente estável (do inglês, *dimensionally stable anode*)

ECSA – Área superficial eletroquímica ativa (do inglês, *electrochemical surface area*)

EDG – Eletrodo difusão gasosa

EF – Eletro-Fenton

EOP – Produção eletroquímica de ozônio (do inglês, *electrochemical ozone production*)

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *Environmental Protection Agency*)

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

FEF – Foto Eletro-Fenton

FEG-SEM – Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (do inglês *field emission gun scanning electron microscope*)

FWHM – Valor da largura total na metade do pico máximo (do inglês, *full width at half maximum*)

GF – Grupo funcional

GRA – Grafite

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, High-performance liquid chromatography)

IC – Cromatografia de íons (do inglês, ion chromatography)

LC-MS – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (do inglês, Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry)

M-Porfirina – Porfirina metálica

n_e- – Número de elétrons envolvidos no processo da RRO

POA – Processos oxidativos avançados

PEOA – Processos eletroquímicos oxidativos avançados

RRDE – Eletrodo disco-anel rotatório (do inglês, *rotating ring-disk electrode*)

RRO – Reação de redução de oxigênio

$S_{RRO}(\%H_2O_2)$ – Seletividade da RRO via transferência de 2 elétrons

$_{TC}$ – Tecido de carbono

TOC – Carbono orgânico total (do inglês, total organic carbon)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*)

ΔG – Variação de energia livre

ΔH – Variação de entalpia

LISTA DE EQUAÇÕES

Capítulo 1

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(Equação 1.1)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(Equação 1.2)}$$

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad \text{(Equação 1.3)}$$

$$O_2 + * \rightarrow O_2^* \quad \text{(Equação 1.4)}$$

$$O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OOH^* \quad \text{(Equação 1.5)}$$

$$OOH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2^* \quad \text{(Equação 1.6)}$$

$$OOH^* \rightarrow OH^* + O^* \quad \text{(Equação 1.7)}$$

$$O^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^* \quad \text{(Equação 1.8)}$$

$$OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O^* \quad \text{(Equação 1.9)}$$

$$H_2O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^* + H_2O \quad \text{(Equação 1.10)}$$

$$H_2O_2^* + 2 * \rightarrow 2OH^* \quad \text{(Equação 1.11)}$$

$$2OH^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(Equação 1.12)}$$

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightarrow QH_2 \quad \text{(Equação 1.13)}$$

$$QH_2 + O_2 \rightarrow Q + H_2O_2 \quad \text{(Equação 1.14)}$$

$$S_{RRO}(\%H_2O_2) = \frac{2\,i_a/N}{(i_d+i_a)/N}\,.100\% \quad \text{(Equação 1.15)}$$

$$n_{e^-} = \frac{i_d}{i_d + \frac{i_a}{N}} \quad \text{(Equação 1.16)}$$

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad \text{(Equação 1.17)}$$

Capítulo 2

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2\,HO^{\bullet} \quad \text{(Equação 2.1)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^- \quad \text{(Equação 2.2)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad \text{(Equação 2.3)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$$ (Equação 2.4)

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$ (Equação 2.5)

$$\text{C. E. (kWh kg}^{-1}) = 1000\ \frac{E\ .\ I\ .\ t}{V\ .\ C_{H_2O_2}}$$ (Equação 2.6)

$$TOC_{remoção}\ (\%) = \frac{(TOC_0 - TOC)}{TOC_0} x100\%$$ (Equação 2.7)

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$ (Equação 2.8)

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$$ (Equação 2.9)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$ (Equação 2.10)

$$v = k\,[O_2][H^+]^2$$ (Equação 2.11)

$$v = k_{app}$$ (Equação 2.12)

$$\text{C. E.} = \frac{E_{cel}\ .\ I\ .\ t}{\Delta TOC}$$ (Equação 2.13)

Capítulo 3

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$ (Equação 3.1)

$$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$$ (Equação 3.2)

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$$ (Equação 3.3)

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½O_2$$ (Equação 3.4)

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-$$ (Equação 3.5)

$$H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow SO_5^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$ (Equação 3.6)

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + H_2O$$ (Equação 3.7)

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2$$ (Equação 3.8)

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO_2^{\bullet}$$ (Equação 3.9)

$$H_2O_2 + SO_5^{2-} \rightarrow 2O_2 + H_2SO_4$$ (Equação 3.10)

$$O_3 + SO_5^{2-} \rightarrow 2O_2 + SO_4^{2-}$$ (Equação 3.11)

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$ (Equação 3.12)

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet}$$ (Equação 3.13)

$$\text{E. E. P.}\,(g/kWh) = \frac{C_{H_2O_2} \cdot V}{E \cdot I \cdot t} \qquad \text{(Equação 3.14)}$$

SUMÁRIO

Preâmbulo 25

Capítulo 1. Estudos de materiais carbonáceos modificados com complexos coordenados de porfirina para eletrossíntese de H_2O_2 27

1.1 Introdução 28

1.1.1 Mecanismo da RRO em materiais a base de carbono 29

1.1.2 Tipos de materiais a base de carbono 35

1.1.3 Modificações de materiais a base de carbono com compostos coordenados 37

1.2 Objetivos 40

1.2.1 Objetivos Específicos 40

1.3 Procedimento Experimental 41

1.3.1 Materiais e Reagentes 41

1.3.2 Preparação dos filmes com os materiais a base de carbono 41

1.3.3 Preparação dos compostos coordenados de porfirina na matriz de carbono 41

1.3.4 Análises eletroquímicas dos catalisadores 43

1.3.5 Cálculo da seletividade de H_2O_2 e do número de elétrons transferidos. 45

1.3.6 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais 45

1.4 Resultados e Discussão 47

1.4.1 Avaliação de diferentes materiais carbonáceos para RRO via 2 elétrons 47

1.4.2 Avaliação dos complexos de porfirina como catalisadores da matriz de CP-L6 para a RRO via 2 elétrons 64

1.5 Conclusões Parciais 80

Referências Bibliográficas 82

Capítulo 2. Eletrossíntese de H_2O_2 empregando os eletrodos de difusão gasosa e sua aplicação na remoção do bisfenol-S via processos eletroquímicos oxidativos avançados 87

2.1 Introdução 88

2.1.1 Bisfenol S 89

2.1.2 Processos Oxidativos Avançados 90
2.1.3 Eletrodos de Difusão Gasosa 92
2.2 Objetivos 96
2.2.1 Objetivos Específicos 96
2.3 Procedimento Experimental 97
2.3.1 Materiais e Reagentes 97
2.3.2 Preparação Eletrodos de difusão gasosa a base de carbono 97
2.3.3 Eletrogeração de H_2O_2 empregado o EDG 98
2.3.4 Quantificação do H_2O_2 e cálculo do consumo energético 99
2.3.5 Ensaios de degradação do Bisfenol-S via PEOA 100
2.3.6 Análise de acompanhamento 100
2.4 Resultados e Discussão 102
2.4.1 Eletrogeração de H_2O_2 utilizando o EDG 102
2.4.2 Degradação do Bisfenol-S via PEOA 110
2.5 Conclusões Parciais 121
Referências Bibliográficas 122
Capítulo 3. Eletrossíntese de H_2O_2 em altas concentrações empregando tecnologia de EDG em reator eletroquímico do tipo *flow-by* 127
3.1 Introdução 128
3.1.1 O peróxido de hidrogênio e seu uso 128
3.1.2 Processos para a produção de H_2O_2 129
3.2 Objetivos 136
3.2.1 Objetivos Específicos 136
3.3 Procedimento Experimental 137
3.3.1 Materiais e Reagentes 137
3.3.2 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa 137
3.3.3 Configuração do reator eletroquímico do tipo *flow-by* 138

3.3.4 Eletrogeração de H_2O_2 139
3.3.5 Caracterização eletroquímica, morfologia e estrutural 140
3.4 Resultados e Discussão 141
3.4.1 Efeito da temperatura 141
3.4.2 Efeito da taxa de fluxo do gás O_2 142
3.4.3 Efeito da quantidade de PTFE e da densidade de corrente 146
3.4.4 Durabilidade eletroquímica do CP-L6$_{TC}$/EDG 151
3.4.5 Comparação do CP-L6$_{TC}$/EDG com o CP-L6/EDG 153
3.4.6 Eletrossíntese de H_2O_2 com CP-L6$_{TC}$/EDG: comportamento geral em larga duração 155
3.4.7 CP-L6$_{TC}$/EDG vs. CVX-72R$_{TC}$/EDG 158
3.5 Conclusões Parciais 169
Referências Bibliográficas 170
Conclusões Gerais 175
Produção Científica 177

Preâmbulo

Esta tese descreve o trabalho e os resultados obtidos durante 6 anos com apoio financeiro da CAPES (processo 16322464) e FAPESP (processo nº 2016/19612-4 e nº 2020/13088-7), sendo realizado um estágio de investigação no exterior com período de um ano. O objetivo geral deste trabalho foi estudar e caracterizar diferentes materiais carbonáceos não modificados e modificados com compostos coordenados de porfirina para serem empregados como matrizes catódicas para as reações de redução do oxigênio visando a produção de H_2O_2. Neste trabalho também teve como objetivo desenvolver eletrodos de difusão gasosas para serem aplicados em sistema de degradação do interferente endócrino bisfenol-S via processos eletroquímicos oxidativos avançados e em reatores eletroquímicos *flow-by* visando produção de H_2O_2 em altas concentrações. Para alcançar esses objetivos, a estrutura da tese foi dividida em três capítulos.

A busca por catalisadores eficientes para a produção de H_2O_2 via reação de redução de oxigênio (RRO) é um grande desafio, devido principalmente a complexibilidade da reação em questão, cujos produtos dependem das interações entre o catalisador e os intermediários de reação. O tema do Capítulo 1 foi entender os mecanismos da RRO empregando materiais carbonáceos e como suas propriedades químicas e físico-químicas atuam na RRO para produzir o H_2O_2. Dentro deste tema, foram avaliados cinco diferentes materiais carbonáceos comerciais para serem aplicados como matrizes catódicas para a RRO visando a produção de H_2O_2. Além disso, foi abordado como podemos melhorar a atividade eletrocatalíticas desses materiais carbonáceos empregando compostos coordenados de porfirina como modificadores, para tal foram investigadas diferentes porfirinas com centro metálico de Mn, Co, Ni, Cu e Zn e com diferentes proporções modificador/matriz. Para os estudos realizados no Capítulo 1 foram empregados técnicas de caracterização morfológica e estrutural, assim como análise eletroquímica com sistema hidrodinâmico (empregando eletrodo do tipo disco-anel rotatório) para melhor análise da seletividade e atividade eletrocatalítica (minimizando o sobrepotencial da reação) no tocante a RRO.

Assim, após a obtenção do catalisador de porfirina incorporado na matriz carbonácea que se mostrou mais promissor, o mesmo foi empregado na composição dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) para serem aplicados na produção eletroquímica de H_2O_2 *in situ* a partir da RRO empregando uma célula eletroquímica de bancada, sendo este o tema do Capítulo 2. Este EDG modificado foi comparado com o EDG não modificado com o intuito de avaliar o desempenho do modificador frente ao eletrodo não modificado. Este sistema eletroquímico desenvolvido para a produção eletroquímica *in situ* do H_2O_2 tem como objetivo de ser aplicado

em sistemas de tratamento de contaminantes orgânicos aquosos, cujo papel do oxidante H_2O_2 é ser utilizado como precursor do radical hidroxila. Desta forma, o EDG modificado, operando em condições experimentais otimizadas, foi empregado como cátodo em estudos de degradação do interferente endócrino bisfenol-S vias processos eletroquímicos oxidativos avançados, tais como oxidação anódica, fotólise, processo H_2O_2 eletrogerado, processo H_2O_2 eletrogerado foto-assistido (UV-C) e os processos eletro-Fenton e foto eletro-Fenton. A remoção e mineralização do bisfenol-S foi acompanhada por meio de técnicas analítica cromatográficas e por análise do teor de carbono orgânico total, e com o auxílio da técnica cromatográfica acoplada com espectrometria de massa uma rota de degradação do bisfenol-S foi proposta.

Além de ser utilizado como precursor do radical hidroxila nos processos de tratamento de contaminantes orgânicos aquosos, o H_2O_2 é empregado em uma ampla gama de processos industriais, tais como síntese orgânica, branqueamento de papel e como agente de limpeza e desinfecção. Para tais aplicações industriais, o H_2O_2 deve ser produzido em concentrações elevadas. Atualmente, a produção industrial do H_2O_2 é baseada no processo Rleidl-Pfleiderer, cuja produção atinge elevadas concentrações; entretanto problemas de armazenamento, transporte, etapas adicionais de purificação e remoção de impurezas, uso de solventes orgânicos são considerados como desvantagem do processo industrial e que acarretam um elevado custo operacional. Desta forma, a produção eletroquímica do H_2O_2 a partir da RRO pode ser uma alternativa eficiente para a atual produção industrial, pois é um processo altamente eficiente e com maior segurança operacional. Portanto, sobre o tema da produção industrial do H_2O_2 a partir da RRO, o Capítulo 3 aborda o desenvolvimento e uso de um novo tipo de EDG a base do material carbonáceo Printex L6 (cujo material foi um dos materiais carbonáceos comerciais investigados no Capítulo 1) em um reator eletroquímico do tipo *flow-by* de escala pré-piloto. Foram investigados os parâmetros operacionais do reator eletroquímico *flow-by*, tais como temperatura, fluxo de injeção de gás O_2, quantidade do agente hidrofóbico e densidade de corrente para obter elevadas concentrações de H_2O_2. Além disso, também foi comparado o novo EDG com o EDG não modificado desenvolvido no Capítulo 2.

Cada capítulo foi subdivido em introdução, objetivos, procedimento experimental, resultados e conclusões parciais. Ao final, o item “Conclusões gerais” descreve as principais conclusões e resultados desta tese de um modo geral; enquanto o item “produção científica” contém os artigos publicados ou em fase final de redação referentes aos resultados da tese.

Capítulo 1. Estudos de materiais carbonáceos modificados com complexos coordenados de porfirina para eletrossíntese de H_2O_2

1.1 Introdução

Recentemente, a busca por novas tecnologias e materiais catalíticos capazes de produzir oxidantes químicos tem sido um tema de grande interesse, principalmente visando a produção *in situ* do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Exemplo de aplicações industriais na qual o H_2O_2 é empregado são: branqueamento de papel, agente de limpeza, síntese de produtos químicos e entre outros usos. Uma das aplicações do H_2O_2 que merece destaque é para o tratamento de poluentes/contaminantes orgânicos em efluentes aquosos [1–4]. O H_2O_2 é empregado como agente precursor de radical hidroxila (OH•) a partir dos processos oxidativos avançados (POA) e/ou processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA), tais como: H_2O_2 eletrogerado/UV, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton [5-7].

Dentre as diversas maneiras para a produção do H_2O_2, a reação de redução do oxigênio (RRO) via transferência de 2 elétrons tem ganhado bastante atenção nos últimos anos devido à sua alta eficiência e operação segura. Em meio ácido, o oxigênio pode ser reduzido na superfície do cátodo formando o peróxido de hidrogênio pelo do mecanismo de dois elétrons (Equação 1.1 – E^o = 0,682 V vs. EPH, eletrodo padrão de hidrogênio) [8–11].

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(Equação 1.1)}$$

As vantagens do mecanismo da RRO para a geração de H_2O_2 são: i) produção *in-situ*, evitando a necessidade de transporte e armazenamento; ii) não envolve o uso de reagentes perigosos; iii) não necessidade das etapas posteriores de purificação; iv) uso de reagente verde, o elétron [3,12–14]. Entretanto, a RRO é uma reação eletroquímica complexa devido ao fato de existir mais de uma etapa em seu mecanismo reacional, ou seja, além da produção do H_2O_2, também é possível a produção de H_2O a partir da transferência de 4 elétrons, em que o O_2 é completamente reduzido a H_2O (Equação 1.2 – E^o = 1,229 V vs. EPH); ou o H_2O_2 (formado pela via de 2 elétrons) é reduzido a H_2O pela transferência de mais 2 elétrons (Equação 1.3 – E^o = 1,770 V vs. EPH) [8,9,15–18].

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(Equação 1.2)}$$

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \qquad \text{(Equação 1.3)}$$

Os principais e mais eficientes catalisadores reportados na literatura para a RRO via 4 elétrons são a base de platina e suas ligas metálicas, cujos materiais são amplamente utilizados como cátodo em células a combustível [19,20]. Por outro lado, para a RRO via 2 elétrons são

reportados materiais a base de carbono como os catalisadores mais eficientes, devido a suas excelentes propriedades químicas e eletroquímicas, tais como alta condutividade, excelente estabilidade e principalmente alta seletividade para produção de H_2O_2 [8,11].

1.1.1 Mecanismo da RRO em materiais a base de carbono

Para um material a base de carbono ser eficiente para a produção de H_2O_2 a partir da RRO via 2 elétrons, este material deve fornecer alta seletividade, ou seja, suprimir a transferência para 4 elétrons, e alta atividade eletrocatalítica, ou seja, minimizar o sobrepotencial da RRO via 2 elétrons. Segundo Yeager, materiais à base de carbono podem gerar H_2O_2 pela interação entre espécies de O_2 com carbonos vizinhos ao grupo funcional presente em sua superfície [15,16]. A diferença de eletronegatividade entre os grupos funcionais e o átomo de carbono vizinho pode alterar a distribuição eletrônica do carbono adjacente pelo deslocamento de densidade eletrônica [11,16,21–26]. Em outras palavras, o grupo funcional atua removendo ou doando densidade eletrônica desse carbono adjacente (também denominado como sítio ativo da RRO) e, assim, influenciando nas energias livres de adsorção do O_2, e consequentemente na formação do produto da RRO (H_2O_2 ou H_2O).

Na primeira etapa, ocorre a adsorção do O_2 no sítio ativo (carbono vizinho ao grupo funcional – GF), formando a espécie adsorvida O_2^* (Equação 1.4). Este, em meio ácido, é reduzido por um elétron para a formação do intermediário de reação OOH^* (Equação 1.5). Subsequentemente, a espécie intermediária OOH^* reage com outro H^+ e por mais um elétron, forma o H_2O_2, completando o caminho via 2 elétrons da RRO (Equação 1.6) [11,21–25].

$$O_2 + * \rightarrow O_2^* \qquad \text{(Equação 1.4)}$$

$$O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OOH^* \qquad \text{(Equação 1.5)}$$

$$OOH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2^* \qquad \text{(Equação 1.6)}$$

Entretanto, o intermediário OOH^* pode passar por etapas de dissociação formando os outros dois intermediários O^* e OH^* (Equação 1.7), levando a formação de H_2O como produto da RRO (Equações 1.8 e 1.9). O $H_2O_2^*$ produzido a partir da RRO via 2 elétrons pode ser reduzido à H_2O e completar o mecanismo da RRO para 4 elétrons, conforme as Equações 1.10 a 1.12 [11,21–25].

$$OOH^* \rightarrow OH^* + O^* \qquad \text{(Equação 1.7)}$$

$$O^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^* \quad \text{(Equação 1.8)}$$

$$OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O^* \quad \text{(Equação 1.9)}$$

$$H_2O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow OH^* + H_2O \quad \text{(Equação 1.10)}$$

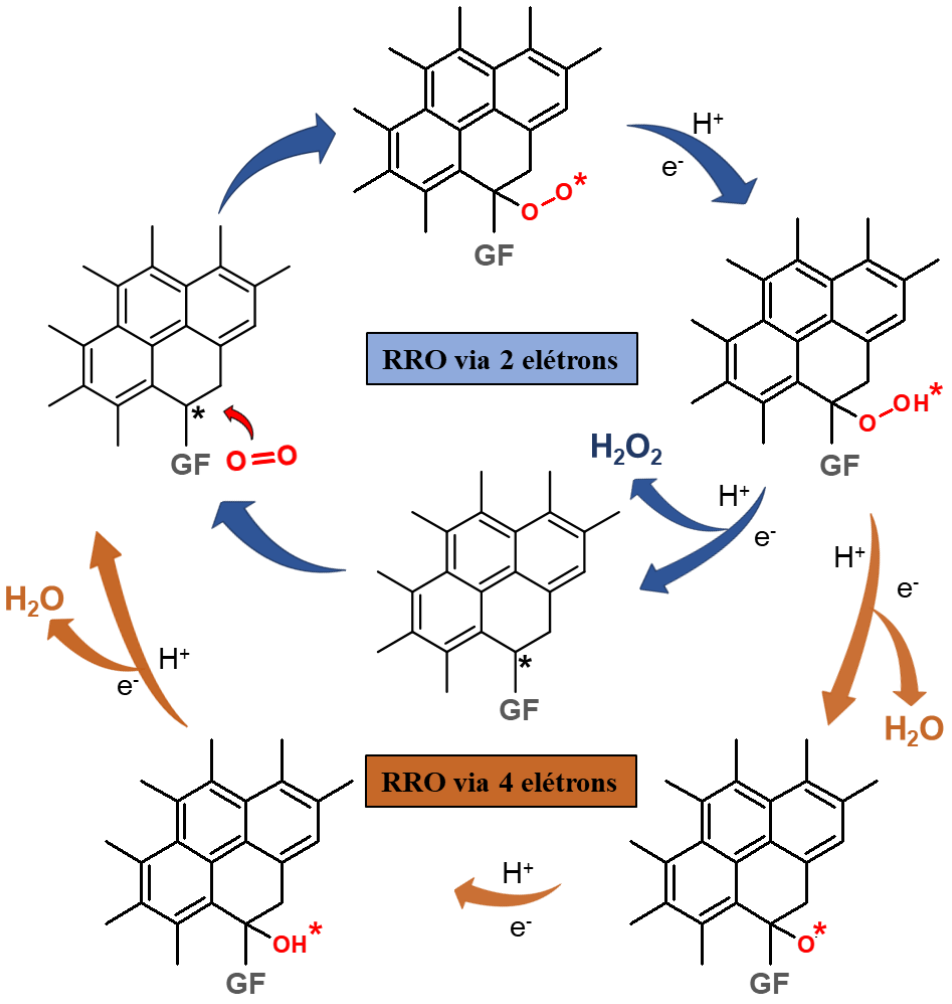
$$H_2O_2^* + 2* \rightarrow 2OH^* \quad \text{(Equação 1.11)}$$

$$2OH^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(Equação 1.12)}$$

Vale reforçar que o símbolo * denota-se como sítio ativo desocupado, e as espécies intermediárias OOH^*, OH^* e O^* referem-se aos intermediários adsorvidos no sítio ativo.

O mecanismo envolvendo as etapas da RRO nos sítios ativos presentes na superfície de materiais a base de carbono, tanto para 2 elétrons quanto para 4 elétrons, está representada na Figura 1.1.

Figura 1.1. Mecanismo de reação de redução do O_2 em meio ácido no sítio ativo presente na superfície de um material a base de carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A força de ligação do intermediário de reação OOH^* com o sítio ativo na superfície do material a base de carbono é o parâmetro chave para controlar o caminho reacional da RRO, uma vez que é a partir dele que os produtos da RRO tendem a ser formados. Desta forma, para um catalisador apresentar alta atividade e seletividade para a produção do H_2O_2, ele deve preservar a ligação O–O do intermediário OOH^*, já que a quebra da ligação irá tender a formação dos outros intermediários O^* e OH^* [21,24,25,27].

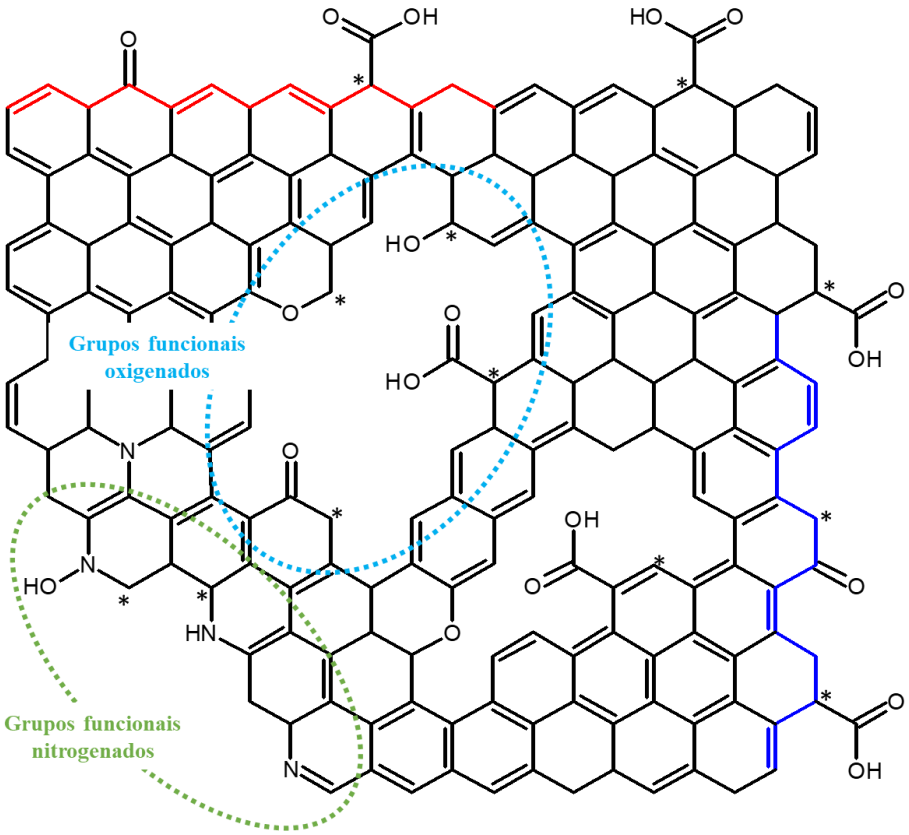
Portanto, um material a base de carbono ideal deve apresentar uma energia de adsorção forte o suficiente para manter a molécula de O_2 no sítio ativo para induzir a formação do intermediário OOH^*, enquanto a energia de adsorção deste intermediário com o sítio ativo deve ser fraca para induzir a dessorção do OOH^* e produzir o H_2O_2. Caso a energia de adsorção entre o sítio ativo e o intermediário OOH^* seja forte, o tempo de residência deste intermediário será longo o suficiente para que ocorra a queda da ligação O–O e, consequentemente, formar os intermediários O^* e OH^* e, portanto, a RRO irá tender ao mecanismo de 4 elétrons com formação de H_2O como produto [21,24,25,27,28].

É extremamente difícil encontrar ou desenvolver um catalisador a base de carbono que minimize tanto as barreiras cinéticas e termodinâmicas para a adsorção da molécula de O_2 e, quanto a de dessorção do intermediário OOH^*, enquanto maximize as barreiras cinéticas de dissociação do OOH^* para os intermediários O^* e OH^* [23,27]. As principais vantagens do uso de um material a base de carbono são o seu baixo custo, alta abundância, excelente condutividade e alta estabilidade em pH ácido, além de apresentar alta seletividade para a redução do O_2 via 2 elétrons. Entretanto, a principal desvantagem dos materiais a base de carbono é sua baixa atividade eletrocatalítica, ou seja, apresenta baixa interação entre o sítio ativo e o intermediário OOH^*. Para contornar este problema, alterações na composição química e na superfície de um catalisador a base de carbono tem se mostrado uma alternativa interessante. Funcionalização com heteroátomos tais como nitrogênio, oxigênio e flúor para compor os grupos funcionais em regiões próximas aos sítios ativos e adições de defeitos na estrutura superficial do material a base de carbono podem aprimorar a interação com o intermediário OOH^* e favorecer a RRO para a produção de H_2O_2 [23,24,27].

Alguns trabalhos têm sido reportados mostrando que a funcionalização ou a dopagem com os heteroátomos nitrogênio, flúor e principalmente o oxigênio em materiais a base de carbono porosos aumenta a eletronegatividade, quebra a integridade do sistema π conjugado e produz defeitos na estrutura superficial do material de carbono, e principalmente altera a densidade eletrônica do sítio ativo podendo favorecer a redução do O_2 via 2 elétrons.

Na Figura 1.2 está destacado alguns grupos funcionais oxigenados (–COOH, –C=O, –C–O–C e –COH) e nitrogenadas (N-piridina, N-pirrólico, N-quaternário e N-óxidos) que podemos encontrar em um material a base de carbono, além da presença dos defeitos ou buracos na superfície estrutural do material [11,24].

Figura 1.2. Estrutura superficial de material a base de carbono com típicos grupos funcionais oxigenados e nitrogenados e defeitos. Os átomos de carbono destacados com * são os sítios ativos. As configurações das bordas e defeitos com os grupos funcionais presentes no sítio ativo também estão projetadas, sendo que a configuração em "ziguezague" está destacada em vermelho e em "poltrona" está destacada em azul.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Ma e colaboradores, grupos funcionais contendo nitrogênio como N-piridina, N-pirrólico, N-quaternário e N-óxidos, mostraram efeitos catalíticos nos sítios ativos da RRO em um material a base de carbono [11,24]. Entretanto, estes grupos funcionais nitrogenados tendem a favorecer tanto a RRO para transferência de 2 elétrons quanto para 4 elétrons. Os grupos funcionais nitrogenados, no qual o par de elétrons do nitrogênio estão desemparelhados, como por exemplo no grupo N-piridina, facilita a transferência eletrônica do orbital π para o orbital antiligante da molécula de O_2, e assim podendo enfraquecer a ligação O–O, e, consequentemente, favorecer a formação dos intermediários O^* e OH^*. Entretanto, a presença

do hidrogênio nos grupos funcionais nitrogenados N–H, pode auxiliar na estabilização do intermediário OOH^*, e assim direcionar a RRO para transferência de 2 elétrons.

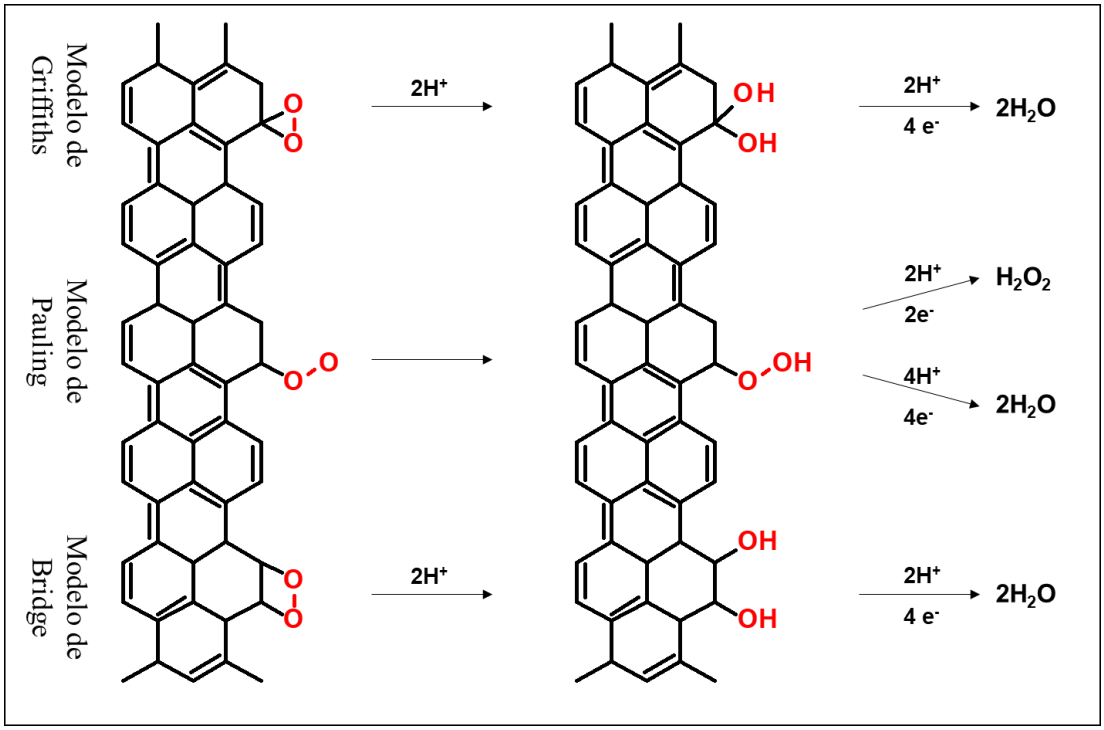
A funcionalização com o heteroátomo de oxigênio próximos do sítio ativo como grupos funcionais oxigenados tem se mostrado muito promissor por aumentar a seletividade e a atividade eletrocatalítica da RRO para 2 elétrons em relação aos grupos funcionais nitrogenados. Os grupos funcionais oxigenados apresentam características de modificar a superfície da matriz de carbono, aumentando a sua reatividade e a sua molhabilidade/hidrofobicidade, de modo a facilitar que o O_2 dissolvido esteja mais acessível nas proximidades dos sítios ativos. Além disso, os grupos funcionais oxigenados que estão presentes nas bordas e nos defeitos da estrutura do material de carbono tende a apresentar maior atividade da RRO via transferência de 2 elétrons. Os autores Lu e Zhao mostraram que a presença dos grupos funcionais oxigenados quando estão localização nos defeitos com configuração em "ziguezague" tendem a enfraquecer mais a adsorção do intermediário OOH^* no sítio ativo do que em relação a configuração em "poltrona" [23,29–31]. Os tipos de configurações em "ziguezague" e em "poltrona" estão destacadas na Figura 1.2 em vermelho e azul, respectivamente.

Vários estudos reportam que a presença dos grupos funcionais oxigenados –COOH, –C=O, –CHO, –C–O–C e –COH em materiais a base de carbono favorece a seletividade da RRO para a produção de H_2O_2, sendo que os grupos carboxila (–COOH) e carbonila (–C=O) são os que apresentam as maiores atividades catalíticas para a transferência de 2 elétrons. Segundo Kim *et al.*, esses grupos funcionais oxigenados podem influenciar no modo de adsorção da molécula de O_2 no sítio ativo, favorecendo o modo de adsorção proposto por Yeager [32,33].

Nos três mecanismos de adsorção do O_2 propostos por Yeager [8,15,16], a adsorção no sítio ativo ocorre de modos distintos, sendo que nos modelos de Griffith e Pauling a molécula de oxigênio se liga a um único sítio ativo e no modelo de Bridge a molécula de O_2 se liga a dois sítios ativos, conforme é possível observar na Figura 1.3. Nos três modelos, a adsorção da molécula de O_2 tende facilmente a induzir a RRO para a transferência por 4 elétrons, produzindo H_2O como produto, entretanto, apenas no modelo de Pauling que pode ocorrer a formação da molécula de H_2O_2. Neste modelo, apenas um dos átomos de O_2 interage com o sítio ativo por uma ligação σ, mantendo um ângulo da ligação entre o O_2 e o sítio ativo de 120º, sendo que esta geometria pode induzir a formação do intermediário OOH^*. As rotas de adsorção podem ocorrer simultaneamente ou pelo predomínio de um dos modelos, o que determinará o tipo de

modelo será os fatores de impedimento estéricos, a energia de adsorção do sítio ativo com a molécula de O_2 e a influência do deslocamento de densidade eletrônica que o grupo funcional oxigenado irá induzir sobre o sítio ativo. A literatura tem reportado que os grupos funcionais oxigenados carboxila (–COOH) e carbonila (–C=O) tende a induzir preferencialmente o modelo de Pauling, devido ao impedimento eletrônico e o maior deslocamento eletrônico que esses grupos produzem sobre o sítio ativo [21,23,27,31].

Figura 1.3. Modelos de mecanismos de adsorção da molécula de O_2 nos sítios ativos presentes em materiais de carbono.



Fonte: Adaptado de Yeager [16].

Recentemente, tem sido publicado na literatura estudos empregando o uso de materiais comerciais à base de carbono como matriz catódica para a produção eletroquímica do H_2O_2, tais como carbono vítreo reticulado [34,35], grafite [3,35], grafeno [36], nanotubos de carbono [36,37] e carbono amorfos [4,8,12,17,38]. Cada um deles apresenta determinadas características intrínsecas que podem ter maior ou menor interferência na seletividade e atividade para a geração de H_2O_2, tais como condutividade elétrica, hidrofobicidade, área superficial, presença de grupos funcionais oxigenados e presença de defeitos.

1.1.2 Tipos de materiais a base de carbono

Um dos principais materiais a base de carbono que são empregados nos estudos de RRO para a geração de H_2O_2 é o grafite devido as suas excelentes propriedades, tais como alto teor de carbono, excelente condutividade elétrica e térmica e excelente estabilidade química. O grafite não é apenas utilizado como eletrodo para as reações de redução o oxigênio, mas também em vários outros processos eletroquímicos. A principal característica e que faz com que o grafite seja amplamente utilizado como eletrodo é a sua alta condutividade elétrica devido ao fato dele ser um material composto por várias camadas de carbono sp^2 em um arranjo hexagonal. O alto teor de carbono sp^2 permite uma alta deslocalização dos elétrons π entre os carbonos da estrutura do grafite, e assim, garantindo a sua alta condutividade elétrica [3,35,36,39]. Cada camada de carbono sp^2 é chamada de folhas de grafeno, cujo material também é empregado em estudos da RRO via 2 e 4 elétrons. A estrutura bem ordenada com carbonos sp^2 e por não conter grupos funcionais oxigenados ou defeitos na sua estrutura, faz com que o grafite e o grafeno apresentem baixa atividade eletrocatalítica para a RRO (ou seja, altos valores de sobrepotencial). Além disso, ambos os materiais apresentam alta hidrofobicidade e baixa área superficial, o que acaba limitando a sua aplicabilidade para a RRO.

O carbono vítreo é um outro material amplamente utilizado nos estudos envolvendo a RRO devido ao material apresentar estabilidade química em meio ácido ou básico, estabilidade térmica, propriedades intrínsecas similares ao vidro, alta condutividade elétrica e principalmente ser inerte em uma ampla janela de potencial. O carbono vítreo é composto por estruturas com ligações cruzadas de carbono sp^3, que pode estar compactada na forma de carbono vítreo monolítico ou na forma de poros ou espumas, como o carbono vítreo reticulado. O carbono vítreo reticulado é amplamente empregado em estudos da RRO pelo fato de ser um material altamente macro poroso, que acarreta uma estrutura com alta área superficial [34].

Outra classe de materiais a base de carbono altamente empregado em estudos da RRO para a produção de H_2O_2 são os carbonos amorfos ou negro de fumo (conhecido em inglês como *carbon black*). Existem diferentes tipos de matrizes de carbonos amorfos, tais como o carbono Vulcan XC-72, carbono Printex L6, carbono Printex XE2B e outros [11,38,40]. Cada um deles apresenta diferentes graus de propriedades intrínsecas, tais como tamanho de poro, área superficial, hidrofobicidade, condutividade e estabilidade física e química. Entretanto, a principal característica deles é a presença de altos teores de grupos funcionais oxigenados, excelente condutividade elétrica e elevada área superficial, o que faz deles os melhores materiais a base de carbono para o estudo da RRO já reportados na literatura [8,11].

Dentre as matrizes citadas, o carbono Printex L6 (CP-L6) tornou-se amplamente popular devido à sua grande área superficial e à presença de quantidade significativa de grupos funcionais oxigenados, como por exemplo ácidos carboxílicos, quinonas e antraquinonas [8]. Estudos recentes mostram que o CP-L6 é um excelente material catódico para a eletrogeração de H_2O_2. Assumpção e colaboradores mostraram que o CP-L6 apresenta uma melhoria de 37% na eficiência da RRO para a eletrogeração com H_2O_2 quando comparado com carbono Vulcan XC-72R [38]. Os seus resultados sugeriram que a diferença na eficiência é devido ao aumento da área superficial e, principalmente de maiores quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do material de carbono. O carbono Printex XE2B (CP-XE2B) é outro tipo de negro de fumo com grandes quantidades de grupos funcionais oxigenados e maior área de superfície em comparação com o CP-L6 [11]. No entanto, poucos estudos publicados na literatura relatam o uso deste material como catalisador para RRO para a produção de H_2O_2.

Estes tipos de carbono são obtidos a partir da combustão incompleta ou decomposição térmica de produtos derivados do petróleo, que é um recurso natural não renovável. Entretanto, outros estudos relacionados relataram o uso da biomassa de lignina, quitosana, celulose e melanina como materiais à base de carbono de baixo custo e oriundos a partir de fontes renováveis. A biomassa é uma excelente fonte de energia sustentável, reconhecidamente inofensiva ao meio ambiente; pode ser usado como substituto do carbono derivado de fontes não renováveis. A lignina é um dos polímeros naturais mais abundantes e uma importante fonte de biomassa; representa cerca de 30% do peso da madeira [41–43]. É preciso ressaltar, no entanto, que o carbono derivado da queima de biomassa tem baixa condutividade e atividade de RRO, mesmo que eles apresentem altos teores de grupos funcionais nitrogenados e oxigenados. Essas deficiências podem ser contornadas por meio de um processo de funcionalização com heteroátomos (conforme discutido no item 1.1.1), e assim, tornar o material mais interessante para serem aplicados para a RRO.

Assim, além da funcionalização com heteroátomos para a adição de grupos funcionais ativos para a RRO em materiais carbonáceos, uma alternativa que tem se mostrado promissora e eficiente para melhorar a eletrocatálise dos materiais a base de carbono para a RRO via 2 elétrons é por meio de dopagens ou modificações com metais, óxidos metálicos e bimetálicos, compostos orgânicos ou compostos coordenados.

1.1.3 Modificações de materiais a base de carbono com compostos coordenados

Enquanto os materiais à base de carbono amorfo têm alta atividade eletrocatalítica e seletividade para RRO via 2 elétrons, o que claramente contribui para a eletrogeração de H_2O_2 (conforme discutido nos tópicos anteriores), modificadores, como com metais, óxidos metálicos e bimetálicos, compostos orgânicos ou compostos coordenados, são comumente usados em matrizes de carbono amorfo para reduzir o altos sobrepotenciais necessários no processo, o que acarreta em um melhoria no gasto energético para a produção do H_2O_2.

Alguns autores reportam a modificação de materiais carbonáceos eficientes, como o CP-L6, com compostos orgânicos da classe quinonas, antraquinonas ou azo compostos [4,12,44]. Estes compostos participam de reações de redução que facilitam a geração do H_2O_2 conforme as equações 1.13 e 1.14. Onde Q representa a molécula de quinona e QH_2 a molécula de hidroquinona.

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightarrow QH_2 \qquad \text{(Equação 1.13)}$$

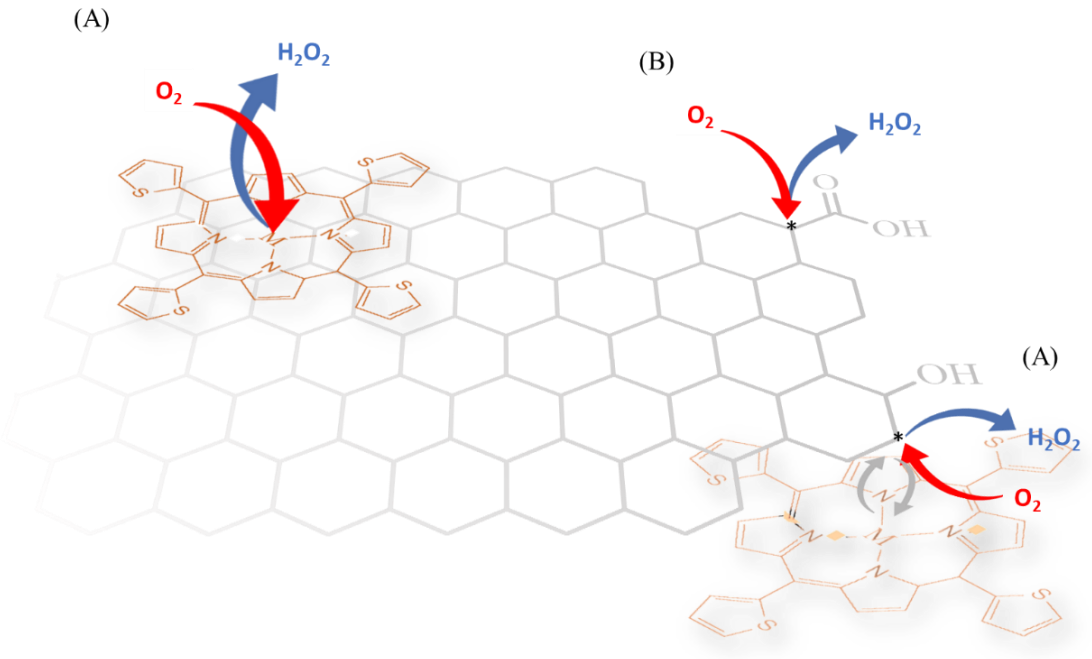
$$QH_2 + O_2 \rightarrow Q + H_2O_2 \qquad \text{(Equação 1.14)}$$

Outros autores já utilizaram o uso de compostos inorgânicos como modificadores [10,17,45–49], tais como os óxidos metálicos de Ta_2O_5, Nb_2O_5, Fe_3O_4, CeO_2, V_2O_5, ZrO_2 ou óxidos bimetálicos de Nb/W_xO_y, Nb/Zr_xO_y, Mo/Zr_xO_y, Zr/Pd_xO_y. Nestes casos, a molécula de O_2 pode interagir diretamente com o centro metálico, e dependendo das características dos orbitais e da quantidade de elétrons do metal, induzir a redução do O_2 para H_2O_2 ou a H_2O.

Os compostos coordenados, também conhecidos como complexos, podem apresentar propriedades mais atrativas por juntar as qualidades dos compostos orgânicos com a dos inorgânicos, ou seja, a parte que compõe o ligante dos compostos coordenados poderá apresentar características similares ao dos compostos orgânicos, enquanto o centro metálico as características dos compostos inorgânicos [10,45,47,50,51].

Os compostos coordenados que se mostram mais eficiente são os que apresentam estrutura geométrica do tipo quadrado planar, como é o caso das ftalocianinas e porfirinas, pelo fato do orbital dz^2 do metal estar livre para interagir com as moléculas de oxigênio (conforme demonstrado em (A) na Figura 1.4) e/ou por disponibilizar seus elétrons π para induzir o deslocamento da densidade eletrônica nas proximidades dos sítios ativos dos materiais de carbono (conforme demonstrado em (B) na Figura 1.4), melhorando adsorção da molécula de O_2 ou diminuindo a energia de dissociação da espécie intermediária OOH^*, e aumentando assim a seletividade para a produção de H_2O_2 [52].

Figura 1.4. (A) Mecanismo de interação entre o composto coordenado e a molécula de O_2 para produção de H_2O_2 e (B) Mecanismo de interação do composto coordenado com o sítio ativo de uma matriz de carbono amorfo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Reis *et al.* [45] mostraram que, em comparação com a aplicação de matriz de carbono amorfo CP-L6 puro, a modificação com ftalocianina de cobalto resultou em uma maior geração de H_2O_2 e um deslocamento do potencial para valores mais próximos de zero volts. Em um estudo realizado por Silva *et al.* [47], a modificação do carbono com 5% de ftalocianina de ferro apresentou um aumento de 6,3 % da geração de H_2O_2 em relação ao material de carbono não modificado.

Recentemente, o uso de compostos coordenados de porfirina como catalisadores para RRO despertou considerável interesse entre os pesquisadores. No entanto, o mecanismo de ação desses catalisadores ainda não foi totalmente compreendido. Pégis *et al.* [53] e Dogutan *et al.* [54] mostraram que a geometria dos ligantes (β-octafluoro e mesopentafluorofenil) em complexos de porfirina pode influenciar fortemente o mecanismo RRO para geração de H_2O via transferência de $4e^-$. Em um estudo realizado por Baran *et al.* [55], os autores descobriram que o centro metálico é essencialmente crítico para a estabilização da energia de ligação entre a molécula de oxigênio e os complexos de porfirina; além disso, os autores encontraram o metal cobalto como o catalisador mais adequado para RRO via 4 elétrons. Outro trabalho interessante que merece atenção é o estudo realizado por Han *et al.* [56], no qual os autores demonstraram que a aplicação de porfirinas contendo níquel, como centro metálico, rendeu ótimos resultados

na RRO via 4 elétrons. He *et al.* [57], também mostraram que o uso de uns compostos coordenados de porfirina com um centro metálico de cobalto levou a uma diminuição do sobrepotencial quando suportado em grafeno, e isso contribuiu para aumentar a eletrocatálise da RRO via 4 elétrons.

Embora esses relatos apontem que os compostos coordenados de porfirinas têm maior potencial para a aplicação para a RRO via 4 elétrons, a maioria destes trabalhos avaliaram os complexos de forma isolada ou com matrizes com baixa seletividade para a produção de H_2O_2. Assim, o emprego de compostos coordenados de porfirinas em matrizes com materiais de carbono carbonáceos mais seletivos para a RRO via 2 elétrons não foi reportado na literatura até o presente momento.

1.2 Objetivos

O objetivo do trabalho foi investigar as propriedades estruturais e físico-químicas de diferentes materiais comerciais à base de carbono para aplicação como matriz catódica para a RRO via produção do H_2O_2. Nesta etapa, também foi investigado o uso de compostos coordenados de porfirina com diferentes centros metálicos incorporados em matriz de carbono amorfo com o intuito de melhorar a eletrocatálise (minimizar os sobrepotenciais) da RRO para a produção do H_2O_2.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do Capítulo 1 foram os seguintes:

i) Avaliação das propriedades dos materiais: carbono vítreo em pó (CV), carbono derivado de lignina (C-LIG), Grafite (GRA), carbono Printex L6 (CP-L6) e carbono Printex XE2B (CP-XE2B) para a RRO via transferência de 2 elétrons;

ii) Avaliação dos compostos coordenados de porfirina com os centros metálicos de Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) como catalisadores da matriz a base de carbono Printex L6 para a produção de H_2O_2 a partir da RRO;

iii) Avaliação da quantidade do melhor composto coordenado obtido na etapa anterior incorporado na matriz de carbono Printex L6;

iv) Comparação do melhor composto coordenado na incorporação das duas matrizes de carbono Printex (CP-L6 vs. CP-XE2B);

v) Comparação entre os compostos coordenados de porfirina e ftalocianina incorporados na matriz de carbono Printex L6.

1.3 Procedimento Experimental

1.3.1 Materiais e Reagentes

Os materiais de carbono vítreo em pó de 0,4 – 12 µm (CV) e o Grafite HC30 (GRA) foram obtidos da Goodfellow e Nacional do Grafite Ltda, respectivamente. Tanto o carbono Printex L6 (CP-L6) quanto o Printex XE2B (CP-XE2B) foram adquiridos da Evonik do Brasil Ltda. Já o carbono derivado de lignina (C-LIG) foi sintetizado com base em um procedimento relatado na literatura [41–43].

1.3.2 Preparação dos filmes com os materiais a base de carbono

Para a avaliação dos materiais a base de carbono como potenciais matrizes catódicas para a RRO via 2 elétrons foi empregado técnicas eletroquímicas hidrodinâmica utilizando um eletrodo disco anel rotatório (do inglês, *rotating ring-disk electrode* - RRDE). Para isto, foi preparado um filme dos materiais e depositado sobre o disco de carbono vítreo do RRDE. Previamente a deposição do filme, o eletrodo do RRDE foi polido com pó de polimento de alumina com granulometria de 0,3; 0,1 e 0,05 µm. Posteriormente, os eletrodos foram limpos por meio de banho de ultrassom por 5 min em isopropanol e água ultrapura.

Todos os materiais de carbono foram tratados termicamente a 120 ºC por 24 horas antes do uso. As dispersões de carbono foram preparadas usando uma mistura de 2,5 mg de material de carbono com 1,0 mL de dimetilformamida (DMF) para carbono vítreo 0,4-12 µm (CV), carbono derivado de lignina (C-LIG), grafite (GRA) e carbono Printex L6 (CP-L6). Para a preparação da dispersão do carbono Printex XE2B (CP-XE2B) foi utilizado DMF/água na razão de 70/30. As dispersões foram submetidas a um banho de ultrassom por 15 min e alíquotas de 25 µL foram depositadas sobre o disco do RRDE. Em seguida, o filme foi seco sobre um fluxo de 1,0 mL min^{-1} de gás N_2.

1.3.3 Preparação dos compostos coordenados de porfirina na matriz de carbono

Os compostos coordenados empregados neste trabalho foram sintetizados, caracterizados e disponibilizados mediante a uma parceria com o Professor Dr. Fillipe Vieira

Rocha e George Bueno Santana Pereira do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Resumidamente, a porfirina (H_2-TTP) foi sintetizada com base na metodologia descrita por Momo *et al.* [58]; já para a síntese dos complexos de porfirina, o ligante H_2-TTP foi solubilizado em solventes orgânicos, como DMF ou clorofórmio/metanol, e posteriormente foi adicionado precursor metálico à mistura (tendo em conta a estequiometria). Em seguida, foram realizados os seguintes procedimentos: precipitação, extração do resíduo, secagem e cristalização dos complexos de porfirina. A Tabela 1.1 apresenta os reagentes que foram utilizados em cada etapa.

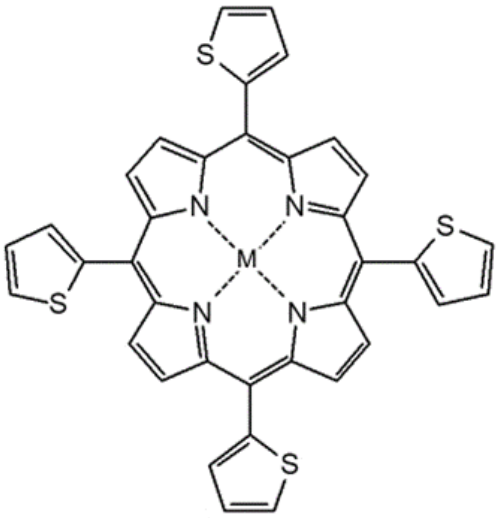
Tabela 1.1. Breve descrição dos procedimentos empregados na síntese de compostos coordenados de porfirina.

Composto	**Etapas para a sínteses dos compostos coordenados**			
	Precursor	**Precipitação**	**Extração dos resíduos**	**Cristalização**
Mn-Porfirina	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	H_2O	$CHCl_3$ e H_2O	$CHCl_3$ e C_6H_{14}
Co-Porfirina	$Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	H_2O	$CHCl_3$ e H_2O	C_6H_{14}
Ni-Porfirina	$Ni(CH_3CO_2) \cdot 4H_2O$	H_2O e CH_3OH	CH_3OH	----
Cu-Porfirina	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	----	CH_2Cl_2 e H_2O	CH_2Cl_2 e C_6H_{14}
Zn-Porfirina	$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$	----	CH_2Cl_2 e H_2O	CH_2Cl_2 e C_6H_{14}

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura geométrica dos compostos coordenados de porfirina empregados neste trabalho está representada na Figura 1.5.

Figura 1.5. Estrutura dos compostos coordenados de porfirina. M está representando o centro metálico.



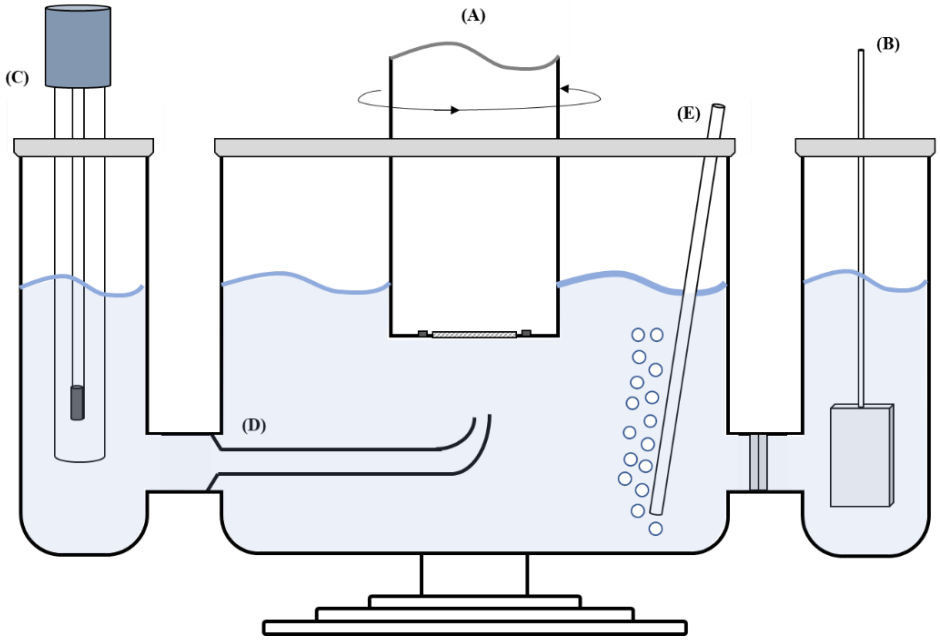
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os compostos coordenados de M-porfirina foram misturados com o carbono Printex L6 (CP-L6) na proporção de 5 % (relação $massa_{M\text{-}Porfirina}/massa_{carbono}$) utilizando álcool isopropílico como solvente e sob agitação magnética até a completa homogeneidade. Em seguida, o material catalítico foi seco primeiramente a 60 ºC por 2 horas, seguido de 120 ºC por 1 hora. O material catalítico seco foi macerado com o auxílio de um pestilo e almofariz até a obtenção de um material homogêneo. A dispersão do material catalítico (M-porfirina/CP-L6) no disco do eletrodo de RRDE foi realizada conforme o procedimento descrito no item 1.3.2, utilizando 2,5 mg do material catalítico e 1,0 mL de DMF. A quantidade depositada sobre o disco do eletrodo do RRDE também foi de 25 µL.

1.3.4 Análises eletroquímicas dos catalisadores

Os ensaios para caracterização eletroquímica e para análise hidrodinâmica da RRO foram realizados empregando um eletrodo RRDE (da Pine Instruments – modelo AFE7R9GCPT) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}) e um contra eletrodo de platina. O eletrodo RRDE empregado era composto por um anel de platina (com área geométrica de 0,1866 cm^2) e um disco de carbono vítreo (com área geométrica de 0,2476 cm^2) com coeficiente de coleção de 0,37 (conforme informação do fabricante). O aparato utilizado está representado na Figura 1.6.

Figura 1.6. Célula eletroquímica empregada nas análises eletroquímicas hidrodinâmica utilizando um eletrodo do tipo RRDE. (A) eletrodo disco anel rotatório – eletrodo de trabalho, (B) contra eletrodo de platina, (C) eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}), (D) Capilar de Luggin e (E) Capilar para entrada de gás.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos eletroquímicos hidrodinâmicos foram realizados utilizando Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT-128N acoplado com um sistema rotatório da Pine Instruments modelo AFMSRCE e foi utilizado o software NOVA para o controle e aquisição de dados. Para caracterização eletroquímica por meio da técnica de voltametria cíclica dos filmes contendo os materiais a base de carbono foram realizados em uma faixa de potencial variando de +1,0 a -0,8 V, e para os filmes contento os catalisadores com os compostos coordenados de porfirina, a faixa de potencial foi de +0,8 a -0,6 V; em ambos os casos a velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1}.

Para a análise da RRO pelo sistema hidrodinâmico foram realizadas voltametrias de varredura linear na faixa de potencial variando de +0,4 até -0,8 ou até -1,0 V, aplicado no disco do RRDE. O anel do RRDE foi aplicado um potencial fixo de +1,0 V, com o intuito de monitorar a corrente referente a oxidação do H_2O_2 a O_2. A velocidade de rotação do RRDE foi fixada em 900 rpm. O eletrólito empregado foi composto por 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 em pH de 2,5 ajustado com H_2SO_4. Em todos os ensaios, o eletrólito foi previamente saturado com N_2 ou O_2 e mantido saturado com um fluxo de gás de 1,0 mL min^{-1} durante as medições.

1.3.5 Cálculo da seletividade de H_2O_2 e do número de elétrons transferidos.

Os gráficos de voltametria de varredura linear obtidos consistem em duas partes: a parte inferior que corresponde aos valores de corrente registrados no disco, que estão atreladas as reações de redução do oxigênio tanto via 2 ou 4 elétrons (conforme as Equações 1.1 e 1.2) e a parte superior que corresponde aos valores de corrente registrados no anel, que são obtidos pela oxidação do H_2O_2 (cuja espécie é formado no disco a partir da RRO via 2 elétrons) à O_2, $2H^+$ e $2e^-$.

O cálculo da seletividade de RRO via transferência de 2 elétrons, $S_{RRO}(\%H_2O_2)$, foi realizado utilizando os valores de corrente registando no anel (i_a) e no disco (i_d) e levando em consideração o coeficiente de coleção de 0,37 (N), conforme apresentado na Equação 1.15.

$$S_{RRO}(\%H_2O_2) = \frac{2\, i_a/N}{(i_d+i_a)/N} \,.100\% \qquad \text{(Equação 1.15)}$$

O cálculo para o número de elétrons transferidos (n_e-) foi realizado conforme a Equação 1.16.

$$n_{e^-} = \frac{i_d}{i_d + \frac{i_a}{N}} \qquad \text{(Equação 1.16)}$$

1.3.6 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais

A caracterização morfológica e estrutural dos materiais a base de carbono e dos materiais contendo os compostos coordenados de porfirina na matriz de CP-L6 foram realizadas empregando as técnicas de:

i) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (do inglês *field emission gun scanning electron microscope* – FEG-SEM) com o objetivo de analisar a morfologia dos filmes contendo os materiais catalíticos. As imagens foram obtidas por um equipamento da marca Jeol modelo JSM-7500F;

ii) Análises por ângulo de contato utilizado um tensiometro da Attension Theta com o objetivo de obter o ângulo de contato e a hidrofobicidade dos filmes contendo os materiais catalíticos;

iii) Análises da área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando equipamento Micromeritics Gemini VII.

iv) Espectroscopia por Raman com o intuito de observar a banda D e G dos materiais de carbono e, assim calcular o grau de cristalinidade por meio da razão entre a intensidade I_D/I_G. Foi empregado um espectrômetro da Witec modelo Alpha 300R equipado com um laser de íons de argônio de 514 nm, operado em baixa potência. Os espectros foram obtidos em números de onda variando de 0 a 4000 cm^{-1}.

v) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) com o objetivo de obter os tipos de grupos funcionais dos materiais a base de carbono por meio dos espectros C1s e O1s. Para isto foi empregado um espectrômetro da marca K-Alpha da Thermo Scientific, sobre modo de operação em linha Al Kalpha e com tamanho de passo de energia de 0,1 eV.

vi) Analisador elementar para analisar o teor dos elementos químicos C, H, N, S e O. Foi empregado um analisador elementar da marca Thermo Scientific modelo FlashSmart.

1.4 Resultados e Discussão

1.4.1 Avaliação de diferentes materiais carbonáceos para RRO via 2 elétrons

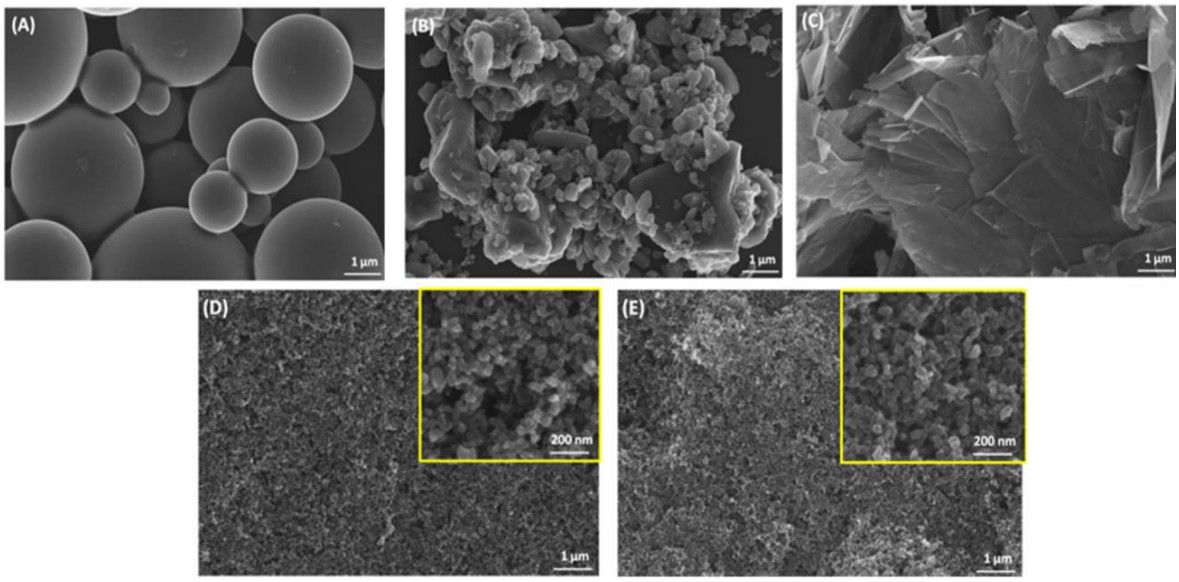
Para a avaliação dos diferentes materiais carbonáceos comerciais e suas propriedades físico-químicas intrínsecas como potenciais matrizes catódicas para a reação de redução do oxigênio via transferência de 2 elétrons foram empregados os materiais: i) carbono vítreo em pó – CV (0,4 – 12 µm); ii) grafite – GRA; iii) carbono derivado da pirolise da lignina – C-LIG, e os carbonos negro de fumo iv) Printex L6 – CP-L6 e v) Printex XE2B – CP-XE2B.

1.4.1.1 Caracterização morfológica e eletroquímica

A morfologia destes materiais de carbono está ilustrada na Figura 1.7. A morfologia do CV (Figura 1.7-A) é composta por esferas densas e aparentemente lisas e com tamanhos que variam entre 0,5 e 12 µm (que estão de acordo com os informados pelo fabricante). Devido aos diferentes tamanhos de esferas, é possível observar a formação de vacâncias entre as esferas no filme. Já o material C-LIG (Figura 1.7-B) exibe uma estrutura heterogênea, sendo possível observar a formação de placas revestidas com partículas de diferentes tamanhos formando aglomerados. A morfologia do material C-LIG pode estar diretamente relacionada à sua síntese e à matéria-prima conforme reportado pela literatura [41–43]. Este tipo de material caracteriza-se pela formação de glóbulos e partículas aglomeradas que são referidas como estrutura “cacho de uvas”. A Figura 1.7-C mostra a morfologia do material de GRA, cuja estrutura característica é em forma de folha. Na ausência de tratamentos químicos para a esfoliação deste material, folhas de grafite geralmente são encontradas aglomeradas e distribuídas em pilhas [59].

Os materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B apresentam morfologias muito semelhantes (Figura 1.7-D e 1.7-E, respectivamente). Os filmes contendo o CP-L6 e o CP-XE2B apresentam morfologia compostos por partículas, com cerca de 20 – 40 nm de diâmetro, uniformemente distribuído. Uma das principais características dos negros de fumo, principalmente da classe dos Printex, é sua porosidade que é atribuída às vacâncias formadas pela aglomeração de partículas de carbono, conforme é observado nas inserções das Figuras 1.7-D e 1.7-E.

Figura 1.7. Imagens FEG-SEM dos materiais carbonáceos. **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B.



Fonte: Retirado de Cordeiro *et al.* [11].

Os filmes contendo os diferentes materiais carbonáceos foram caracterizados eletroquimicamente por meio da técnica de voltametria cíclica em eletrólito de 0,1 mol L^{-1} K_2SO_4 (pH 2,5) saturados com N_2 (Figura 1.8-A). Os materiais GRA, CP-L6 e CP-XE2B apresentaram um par redox, o que pode ser atribuídos aos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Entretanto, para o GRA esse par redox pode estar associado as transições π-π^* devido a presença de grupos funcionais C=C, uma vez que a sua composição é predominantemente composta por Csp^2. Os materiais C-LIG e CV apresentaram baixos valores de corrente faradaica na faixa de potencial de trabalho, o que pode sugerir ausência de grupos funcionais ativos e/ou uma pequena área superficial eletroquímica ativa. O perfil eletroquímico do CV obtido foi semelhante aos reportados na literatura, comprovando o seu perfil de eletrodo inerte. Vale reforçar que devido a presença de grupos Csp^3 na composição CV, não há transições eletrônicas na sua superfície.

Os carbonos negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B apresentaram picos anódicos e catódicos na região de -0,2 a -0,4 V, o que está associado a reações redox de grupos funcionais oxigenados, como quinonas e ácidos carboxílicos, que pela intensidade de corrente registrados indica que estes se encontram em quantidades significativas nas superfícies desses materiais [8,11].

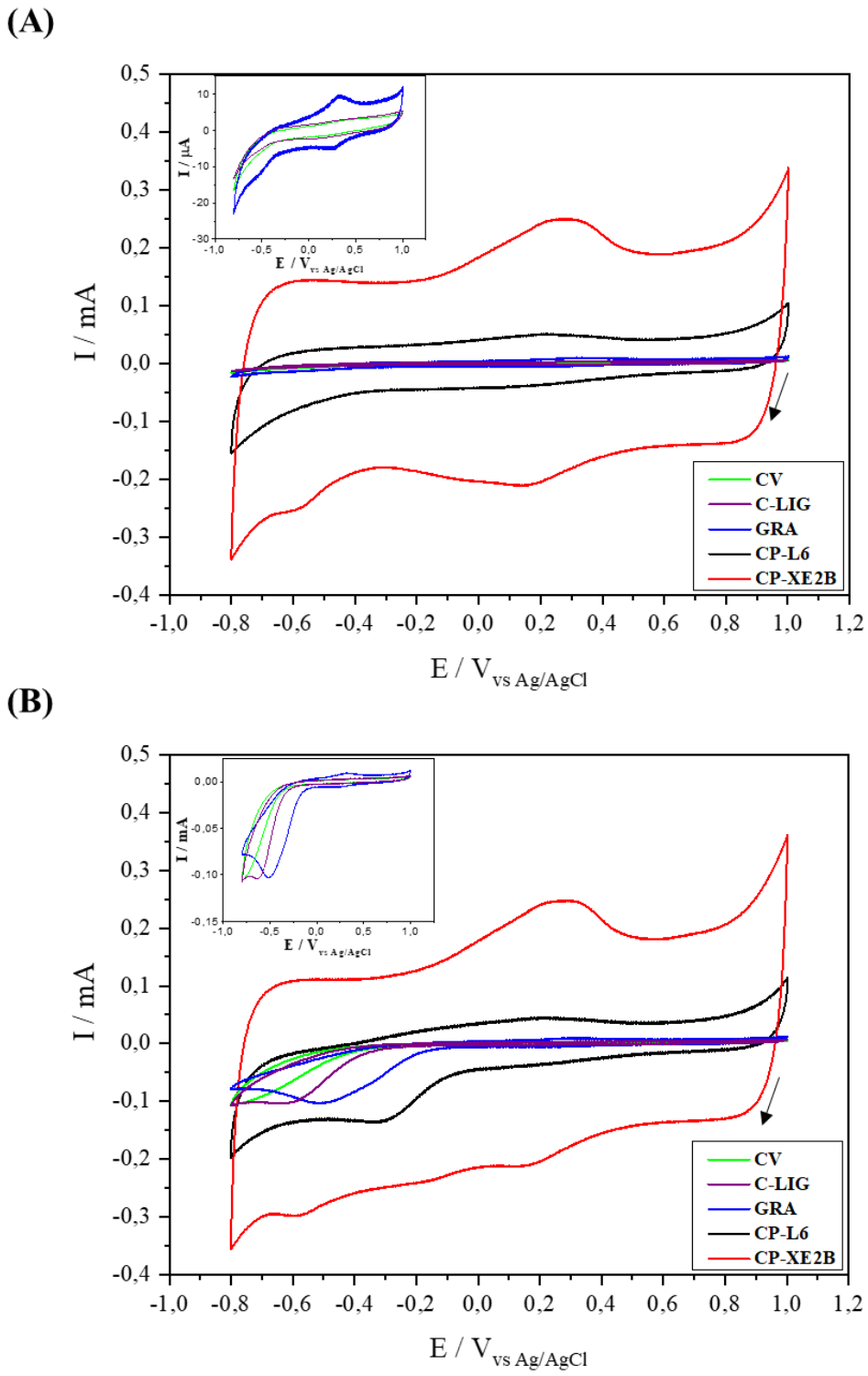
Outra observação relevante que merece destaque são os valores de corrente superiores obtidos para material CP-XE2B em comparação com os outros materiais. De acordo com a equação de Randles-Sevcik, a área superficial eletroquímica do material é diretamente

proporcional ao valor de corrente capacitiva. Vale reforçar que os valores de corrente capacitiva podem estar relacionados com a presença de grupos funcionais na superfície do material carbonáceo.

O perfil voltamétrico cíclico do CP-XE2B apresentou uma área 4,6 vezes maior em relação ao do CP-L6, o que sugere que esse material apresenta uma área superficial ativa superior. De acordo com os fabricantes, o CP-XE2B apresenta uma área superficial por BET de 1000 $m^2 g^{-1}$, enquanto o CP-L6 um valor de 270 $m^2 g^{-1}$, o que comprova os maiores valores de corrente capacitiva. A intensidade de corrente capacitiva relativamente menor dos materiais CV, C-LIG e GRA em comparação com os materiais de carbono Printex pode ser atribuída à pequena área de superfície e à ausência de grupos funcionais oxigenados.

O perfil voltamétrico dos materiais em eletrólito saturado com O_2 (Figura 1.8-B) apresentou um perfil similar ao obtido em meio eletrolítico de N_2,com exceção da presença de um pico de redução irreversível na região de -0,2 a -0,8 V, o que é referente as reações de redução do oxigênio. É possível observar que a diferença entre os materiais carbonáceos é a valor de potencial do pico referente a RRO. O valor do potencial está relacionado com o sobrepotencial do material em provocar a RRO, de modo que quanto menor for o sobrepotencial de reação (isto é, quando os valores estão mais próximo de zero volts) maior é a eletrocatálise do material. Dentre os materiais carbonáceos investigados, o CV foi o que apresentou valores de sobrepotencial da RRO mais negativo, de -0,8 V, seguido pelos materiais de C-LIG e GRA que apresentaram valores de -0,6 e -0,5 V, respectivamente. Os materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B apresentaram os menores valores de potencial, registrando valores de -0,3 e -0,2 V, respectivamente.

Figura 1.8. Curvas de voltametria cíclica para materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B em **(A)** solução eletrolítica saturada de N_2 e **(B)** O_2 contendo 0,1 mol L^{-1} K_2SO_4, pH 2,5 ajustado com H_2SO_4. A velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1}.



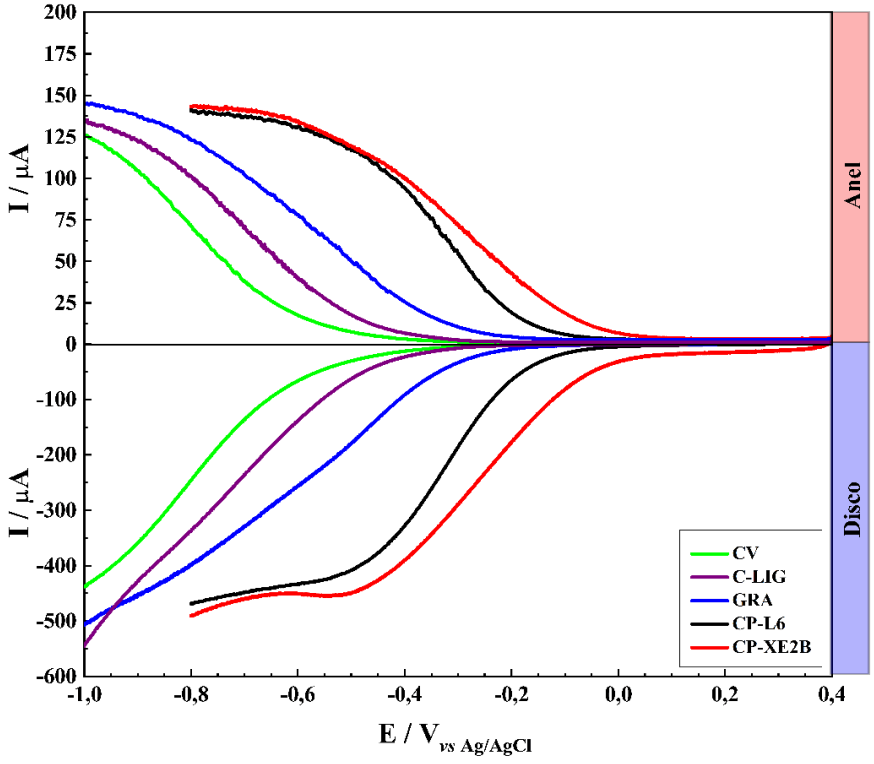
Fonte: Elaborado pelo autor.

1.4.1.2 Avaliação da RRO por análise eletroquímica hidrodinâmica

Por meio dos ensaios eletroquímicos hidrodinâmicos empregando o eletrodo do tipo RRDE é possível interpretar melhor os valores de potencial referente ao pico da RRO e o efeito catalíticos dos materiais, assim como a seletividade para a produção de H_2O_2. O emprego dos ensaios hidrodinâmicos é reportado como um dos mais eficientes métodos para a análise do mecanismo da RRO, pelo fato de induzir um fluxo laminar de moléculas de O_2 dissolvidas no seio da solução em direção ao disco do eletrodo (no qual é varrido uma faixa de potencial). Os produtos formados no disco são direcionados ao anel devido a rotação do eletrodo, no qual está sendo aplicado um potencial fixo para a detecção apenas do H_2O_2. Assim, relacionando os valores de corrente do disco e do anel é possível obter a porcentagem da seletividade da RRO para a produção de H_2O_2; e a porcentagem restante é a seletividade da RRO para a produção de H_2O.

Na Figura 1.9, pode-se observar que os materiais a base de carbono apresentam um perfil semelhante, entretanto o início de cada processo envolvendo a RRO ocorre em faixa de potenciais distintos.

Figura 1.9. Voltamograma de varredura linear para os diferentes materiais a base de carbono CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V.



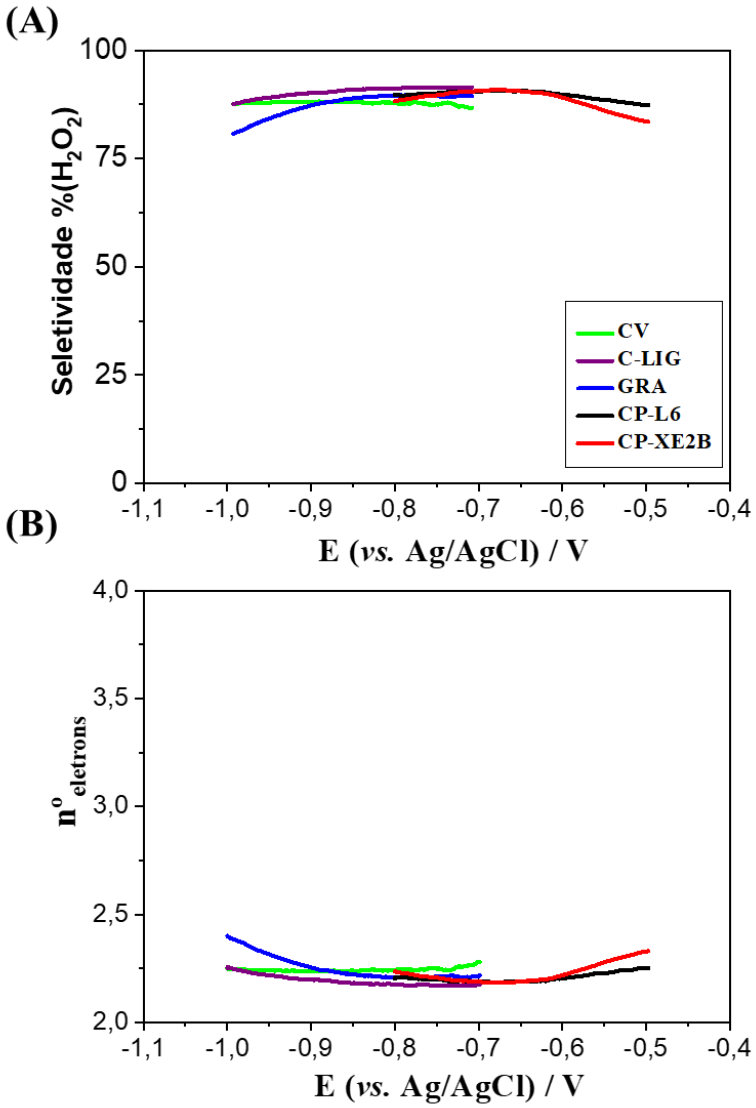
Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil obtido para os materiais a base de carbono apresenta três regiões distintas: a primeira região é referente a faixa de potencial na qual apenas corrente capacitiva é observada (por exemplo, de +0,4 a -0,1 V para o CP-L6 – linha preta da Figura 1.9), sendo que o processo eletroquímico é controlado pela transferência de carga. A segunda região (faixa de potencial entre -0,1 a -0,5 V para o CP-L6), o processo da RRO é controlado por um regime misto, ou seja, tanto pela transferência de carga quanto pela transferência de massa. Nesta região, o aumento da corrente do disco (proveniente da RRO) acarreta um aumento proporcional a corrente do anel, ou seja, a geração do H_2O_2 no disco é prontamente detectada no anel. Na terceira região (faixa de potencial entre -0,5 a -0,8 V para o CP-L6) a corrente do disco atinge um valor máximo e constante, sendo controlado por transferência de massa, ou seja, limitado à quantidade de O_2 que chega ao disco. As três regiões foram observadas para todos os materiais a base de carbono, sendo que cada região ocorre em uma faixa de potencial distinta para cada um deles.

Os fatores interessantes que devem ser analisados são: o valor de potencial de início da reação da RRO, sendo que este está diretamente relacionado com a eletrocatálise do material, e o valor da seletividade do material para produção de H_2O_2 – $S_{RRO}(\%H_2O_2)$, o qual foi calculado conforme a Equação 1.15. Na Figura 1.10-A apresenta o perfil para a seletividade para produção de H_2O_2 de cada material, e na Figura 1.10-B o número de elétrons transferidos na RRO (conforme a Equação 1.16). Vale reforçar que materiais que tendem a produção de H_2O_2 apresentaram valores mais próximos de dois elétrons, enquanto os materiais para a produção de H_2O valores mais próximos de quatro elétrons. Os valores de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e n_{e^-} apresentados referem-se ao valor médio obtido na faixa de potencial de cada material.

Cada material a base de carbono apresentou valores de potenciais de início da RRO distintos, conforme também foi observado nos voltamogramas cíclicos em meio saturado com O_2 (Figura 1.8-B). Os materiais CV e C-LIG apresentaram valores de potencial próximos a -0,45 V, com valores de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ de 86,6 ± 1,8 % e 88,1 ± 1,4 %, respectivamente. O potencial de início da RRO para o GRA apresentou um valor de -0,30 V e de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ igual a 92,2 ± 0,8%. Já os materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B apresentaram valores de potencial de início da RRO de -0,15 e -0,10 V e $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ de 90,3 ± 0,6 % e 90,0 ± 0,8 %, respectivamente.

Figura 1.10. (A) Seletividade para H_2O_2 (%) e (B) número de elétrons envolvidos na RRO para os diferentes materiais a base de carbono CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B, sendo que os cálculos foram realizados a partir da Figura 1.9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o valor do potencial no qual inicia-se a RRO está mais próximo aos valores positivos, sugere que o material apresenta maior eletrocatálise e que o consumo energético o processo da RRO é menor. Portanto, os materiais que apresentaram maior eletrocatálise para RRO via transferência de 2 elétrons foram, respectivamente, os negros de fumo CP-XE2B e CP-L6, seguidos pelo GRA, C-LIG e CV. Já o valor percentual de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ significa que dentre os 100% das reações que ocorreram no disco, o valor apresentado refere-se à quantidade de H_2O_2 produzida a partir da RRO, enquanto o valor restante refere-se a produção de H_2O e/ou a reações paralelas, como reação de desprendimento de hidrogênio. Os valores de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ foram próximos entre os materiais estudados, entretanto o GRA apresentou a maior seletividade

(92,2 %), seguido pelos materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B com 90,0 %, seguidos pelos materiais C-LIG e CV com 88,1 e 86,6 %, respectivamente.

O n_e- envolvidos no processo da RRO também foi determinado para os materiais de carbono, sendo que os valores obtidos também foram próximos entre si: 2,16 para GRA, 2,19 para PL6C, 2,20 para PXE2BC, 2,24 para LIGC e 2,26 para GC.

Portanto, tendo em vista a ordem de eficiência catalítica (CP-XE2B>CP-L6>GRA>C-LIG>CV) e a de seletividade para H_2O_2 (GRA>CP-L6=CP-XE2B>C-LIG>CV) foram realizadas caracterizações elementares e estruturais de modo a estudar as propriedades de cada material e como esta interfere na RRO para a produção de H_2O_2. Para isso, foram estudados **I)** grau de aromaticidade e hidrofobicidade; **II)** composição e presença de grupos funcionais ativos**; III)** área superficial e área eletroquímica ativa de cada material.

1.4.1.3 Grau de aromaticidade e hidrofobicidade

i) Grau de aromaticidade

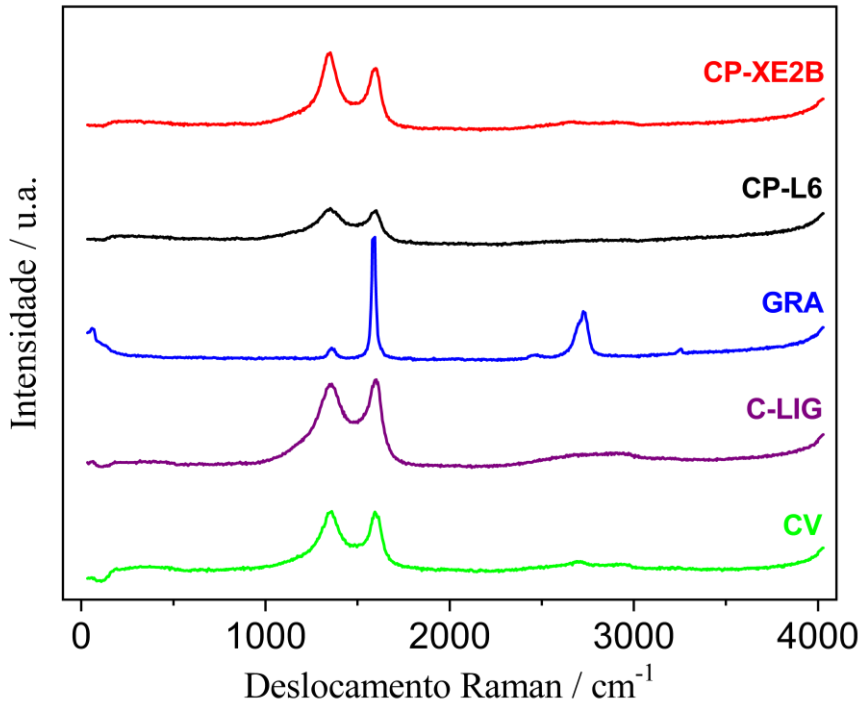
Uma característica importante que os materiais a base de carbono devem apresentar para serem aplicados como cátodos para a RRO é o grau de aromaticidade. Foi empregado a espectroscopia Raman para analisar este parâmetro. Os espectros Raman dos materiais investigados exibiram duas bandas características de materiais carbonáceos: a banda D, localizada em 1350 cm^{-1}, e a band G, localizada entre 1580 e 1600 cm^{-1}. Essas bandas são responsáveis pelas diferentes propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas dos materiais carbonáceos, e que variam de acordo com a proporção da intensidade entre cada banda. A banda D está relacionada a estrutura de carbono com ligações sp^3 e, como tal, indica desordem e imperfeições na estrutura. Já a banda G está associada a estrutura de carbono com ligações sp^2. Segundo a literatura, defeitos na estrutura do carbono podem influenciar na eletrocatálise da RRO, e aumentar a produção de H_2O_2, pelo fato de disponibilizar sítios ativos [24,27,31].

Na Figura 1.11. estão representados os espectros Raman de cada material. O GRA apresentou uma banda D, em 1360 cm^{-1}, de baixa intensidade e uma banda G de alta intensidade, localizada em 1590 cm^{-1}, o que indica que o GRA possui predominantemente carbono hibridizado sp^2 em sua estrutura.

Os materiais CV, C-LIG, CP-L6 e CP-XE2B apresentaram a banda G deslocada para valores próximos a 1600 cm^{-1}, além de apresentar uma banda D de maior intensidade. Esse comportamento é atribuído a presença de ambos os carbonos hibridizados (sp^2 e sp^3), o que está

atribuído a maior grau de desordem e defeitos na estrutura carbono, presença de carbonos de borda e grupos funcionais.

Figura 1.11. Espectro de Raman dos materiais carbonáceos CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A razão I_D/I_G foi calculada para avaliar o grau de ordem/desordem dos materiais carbonáceos. O GRA apresentou baixo I_D/I_G (igual a 0,16) indicando um alto teor de carbono sp^2, ou seja, alto grau de grafitização e baixos números de sítios defeituosos. Os demais materiais carbonáceos apresentaram maior razão I_D/I_G na seguinte ordem: C-LIG < CV < CP-L6 < CP-XE2B. Os materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B foram os que apresentaram maior grau de desordem, sendo o I_D/I_G iguais a 1,81 e 1,76, respectivamente, comprovando que o material é amorfo composto com alto estados de oxidação (grupos funcionais) e altos números de sítios defeituosos. O grau de desordem intermediária para os materiais C-LIG e CV mostram um comportamento de material em transição de estruturas grafíticas para amorfas, ou seja, apresentam característica de ambos.

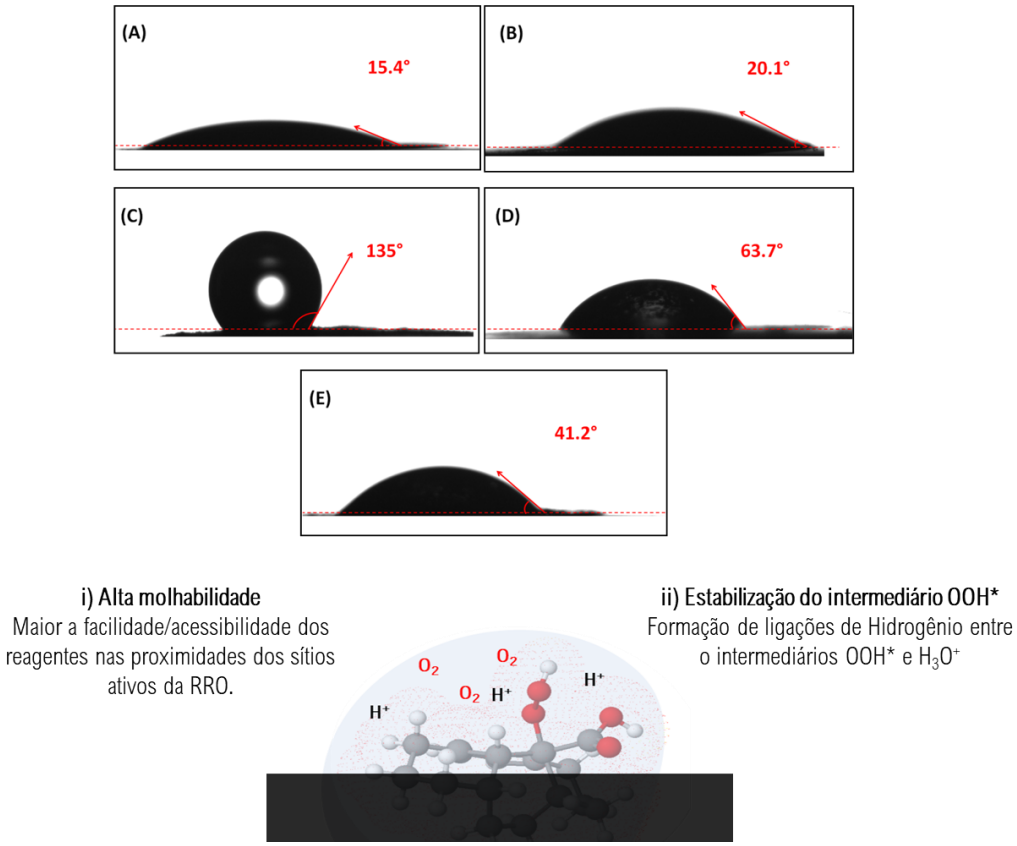
ii) Hidrofobicidade

A propriedade de molhabilidade/hidrofobicidade de um material carbonáceos também influencia na RRO para a produção do H_2O_2, devido a maior facilidade da molécula de O_2 permeabilizar o material e, assim estar mais acessível nas proximidades dos sítios ativos.

Conforme relatado na literatura, materiais carbonáceos com alto teor de grupos funcionais oxigenados são mais hidrofílicos; e isso aumenta a eletrocatálise da RRO via transferência de 2 elétrons [4]. Além disso, o aumento do caráter hidrofílico do material permite a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de o intermediário OOH^*, de modo a estabilizar o intermediário e conduzir a RRO para a produção do H_2O_2.

Ensaios de ângulo de contato foram realizados para avaliar o grau de hidrofobicidade dos materiais carbonáceos, e estão representados na Figura 1.12, assim como os possíveis efeitos da hidrofobicidade sobre os materiais de carbono.

Figura 1.12. Imagens e medições do ângulo de contato de 3 µL de água ultrapura sobre os filmes contendo os materiais carbonáceos: **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B. Ilustração dos efeitos da hidrofobicidade sobre os materiais de carbono **(i)** molhabilidade e **(ii)** estabilização do intermediário OOH^*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos mostram claramente que cada materiais de carbono apresenta diferentes valores de ângulo de contato entre a gota de água e a sua superfície. A seguinte tendência foi observada com base nos resultados: θGRA > θPL6C > θPXE2BC > θLIGC > θCV. Os resultados implicam que as amostras têm diferentes graus de hidrofobicidade (e, portanto, molhabilidade). Quanto maior o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do

material. O GRA apresentou o maior grau de hidrofobicidade, já o menor grau foi obtido no material de CV. A gota de água sobre a amostra GRA não a deixou molhada (ângulo de contato 135º); em contraste, as amostras de CV e C-LIG (ângulo de contato 15,4º e 20,1º, respectivamente) apresentaram um maior grau de molhabilidade quando a gota água foi depositada na superfície. Os negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B foram encontrados entre esses dois extremos, sendo que o primeiro apresentando um grau de molhabilidade ligeiramente maior (ângulo de contato 63,7º) do que o segundo (ângulo de contato 41,2º). Além disso, a forma e o tamanho das gotas de água não produziram nenhuma variação significativa durante o tempo de medição; isso indica que as forças de superfície estavam em equilíbrio.

1.4.1.4 Avaliação da composição e presença de grupos funcionais:

Um dos parâmetros principais que influenciam na RRO é a presença de grupos funcionais na superfície do material a base de carbono, pelo fato deste deslocar a densidade eletrônica do seu carbono adjacente, tornando-o um sítio ativo para a RRO. Conforme discutido anteriormente, a energia de adsorção do sítio ativo deve ser forte para que a molécula de O_2 seja adsorvida e induza a formação do intermediário OOH^* e ao mesmo tempo a energia de adsorção do sítio ativo com este intermediário deve ser fraca para provocar a sua dessorção e formação do H_2O_2. O tipo de grupo funcional e sua capacidade em deslocar a densidade eletrônica do sítio ativo irá influenciar em ambas as energias de adsorção, e consequentemente o caminho da RRO. Desta forma, é imprescindível conhecer a composição química e os tipos de grupos funcionais presentes na superfície desses materiais comerciais a base de carbono.

Análise elementar foi conduzida com a finalidade de determinar o teor de porcentagem atômica (at.%) dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre presentes nos materiais comerciais a base de carbono. A Tabela 1.2 mostra a porcentagem de cada elemento presente nos materiais investigados. Com base nos resultados obtidos na análise elementar, com exceção do GRA, todos os materiais de carbono investigados apresentaram altos teores de C como elemento majoritário (76,1 a 86,7 at. %) e O como segundo maior (12,9 a 23,3 at. %). Baixos teores do elemento N foram encontrados (> 0,3 %) para os materiais, enquanto o elemento S foi encontrado em baixíssima porcentagem apenas para o CP-L6 (> 0,1 %). Isso sugere que esses materiais apresentam grupos funcionais oxigenados na sua composição. O GRA apresentou majoritariamente o elemento C com um teor de < 99%, comprovando que sua composição é baseada em apenas ligações de carbono, preferencialmente carbono hibridizado sp^2.

Tabela 1.2. Porcentagem de cada elemento presente nos materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B obtido por análise elementar.

Material	Análise elementar (at.%)				
	%C	%H	%O	%N	%S
CV	76,1	0,3	23,3	0,3	—
C-LIG	82,4	0,6	16,7	0,3	—
GRA	> 99	—	—	—	—
CP-L6	86,7	0,2	12,9	0,1	0,1
CP-XE2B	83,7	0,4	15,7	0,2	—

Fonte: Elaborado pelo autor.

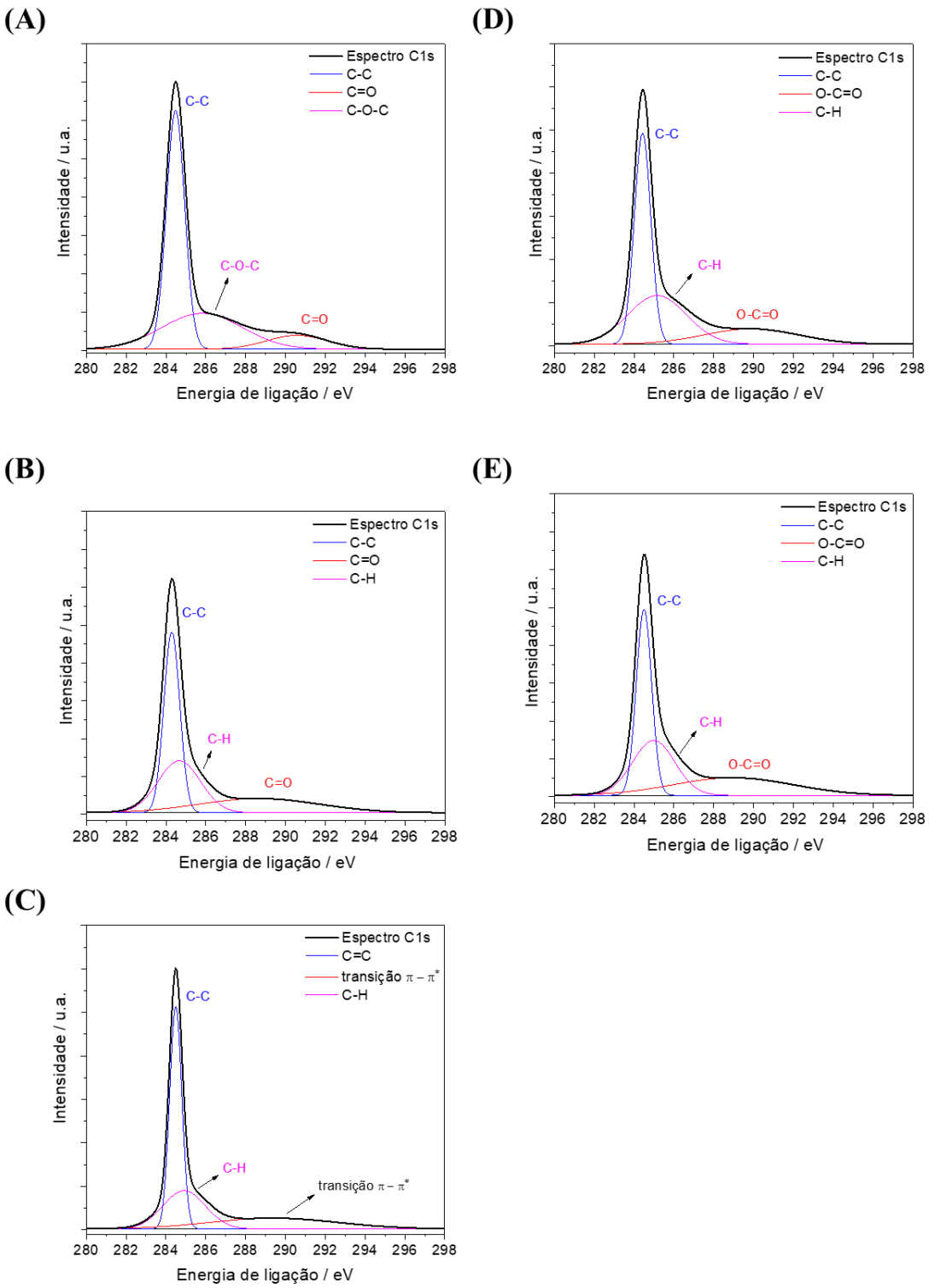
Análises por XPS foram realizadas para todos os materiais à base de carbono visando confirmar a presença de grupos funcionais oxigenados presentes na composição de cada material, e estão representados na Figura 1.13. A estrutura de ligação foi determinada pela deconvolução do espectro de alta resolução C1s.

Foi identificado o pico de ligação referente a carbonila (C–C), em 284,5 eV, que está relacionado diretamente com o carbono grafítico, em todos os materiais a base de carbono. O CV apresentou a maior porcentagem de área do pico C–C com 53,9 % e com um valor de FWHM (do inglês, *full width at half maximum*, ou seja, valor da largura total na metade do pico máximo) igual a 1,08 eV. Já o negro de fumo CP-XE2B apresentou a menor porcentagem de área com 39,1 %, enquanto o GRA apresentou o menor valor de FWHM com 0,72 eV. O valor de FWHM expressa o caráter grafítico da superfície do material, sendo que quanto menor o valor de FWHM maior é o caráter grafítico e, consequentemente maior é a condutividade do material. Desta forma o GRA mostrou ser o material com maior condutividade, seguido pelos materiais CP-XE2B e LIG-C com valores de FWHM intermediários iguais a 0,91 e 0,94 eV, seguido pelos materiais CP-L6 e CV com os maiores valores de FWHM, sendo iguais a 0,97 e 1,08 eV, respectivamente. A porcentagem de área de pico para cada grupo funcional e os valores de FWHM está representado na Tabela 1.3.

Além disso, o material GRA foi o único a exibir o componente de alta energia de ligação localizado em 289 eV, cujo este pico está tipicamente associado a transições $\pi - \pi^*$. Um ponto interessante que merece destaque é referente a intensidade/área deste componente (24,1 %) que mede o grau de aromaticidade do carbono. O GRA exibiu um alto teor de carbono com hibridização sp^2, em relação aos outros materiais a base de carbono. O pico referente C–H, que é atribuída a hidrocarbonetos alifáticos e consequentemente ao estado hibridizado do C sp^3, foi

observado em quase todos os materiais com exceção ao CV, sendo que os valores de área variaram entre 28,4 e 36,7 %.

Figura 1.13. Espectro de alta resolução do C1s para os materiais **(A)** CV, **(B)** C-LIG, **(C)** GRA, **(D)** CP-L6 e **(E)** CP-XE2B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao grupo funcional oxigenado C=O, localizado em 290 eV, foi encontrado nos materiais de CV e C-LIG (área de pico de 10,4 e 25,0%, respectivamente), enquanto o grupo funcional oxigenado C–O–C, localizado em 286 eV, foi encontrado apenas CV com uma área de pico de 35,7 %. Os negros de fumo apresentaram o grupo carboxílico O–C=O como grupo funcional oxigenado, cujo pico está localizado em 288,5 eV, possuindo uma área de pico de 18,6 e 28,9 % para o CP-L6 e CP-XE2B, respectivamente.

Conforme apresentado anteriormente, a literatura reporta que os grupos funcionais oxigenados O–C=O são os grupos que apresentam maiores atividades catalíticas para a transferência via 2 elétrons, seguido pelo grupo funcional C=O. Isso ocorre pelo fato destes grupos funcionais apresentarem melhores valores de energia de adsorção da molécula de O_2 e para a dessorção do intermediário OOH^*, e além do maior impedimento estérico que o grupo funcional COOH provoca, induzindo com que a molécula de O_2 se adsorva no sítio ativo conforme o modelo proposto por Yeager [24,27,31].

Tabela 1.3. Área de pico referente a cada grupo funcional e valor de FWHM para os materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B obtido por análise dos espectros C1s por XPS.

Material	**Área dos picos C 1s (%)**						
	C–C	**C–H**	**C=O**	**C–O–C**	**O–C=O**	**$\pi - \pi^*$**	**FWHM do pico C 1s (eV)**
CV	53,9	-	10,4	35,7	—	—	1,08
C-LIG	42,5	32,5	25,0	—	—	—	0,94
GRA	47,5	28,4	—	—	—	24,1	0,72
CP-L6	44,7	36,7	—	—	18,6	—	0,97
CP-XE2B	39,1	31,9	—	—	28,9	—	0,91

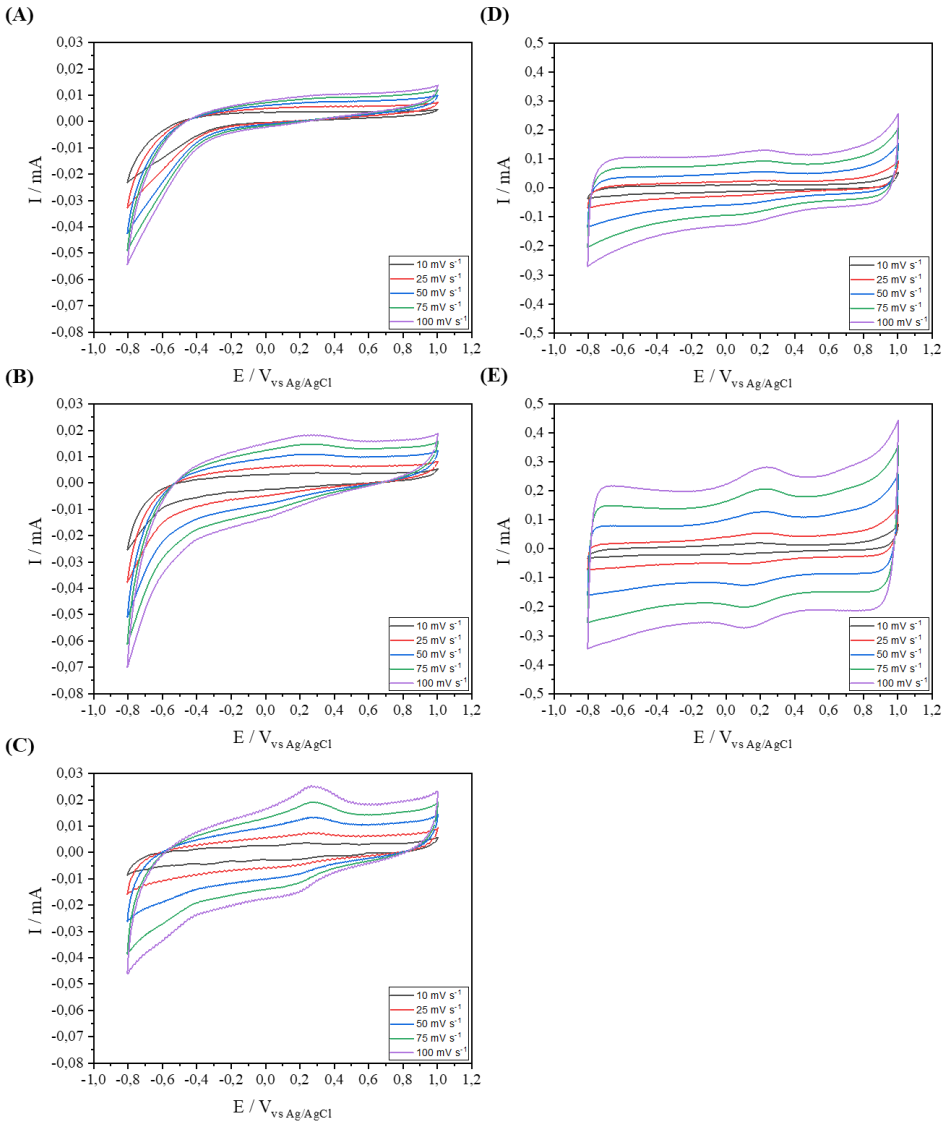
Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, é evidente que a estrutura dos grupos funcionais oxigenados são um dos parâmetros chaves para melhor a eletrocatálise da RRO para a produção do H_2O_2. Os materiais negros de fumo, que apresentaram o grupo funcional oxigenado COOH, foram os materiais que apresentaram as maiores atividades catalíticas, conforme mostrado na Figura 1.19. Além disso, foi observado que o teor do grupo funcionais COOH presente na composição também influencia na RRO, pelo fato do material CP-XE2B ter apresentado maior eletrocatálise e maior quantidade do grupo funcional em relação ao CP-L6.

1.4.1.5 Área superficial e área eletroquímica ativa.

Por fim, os últimos parâmetros avaliados foram a área superficial e a área eletroquímica ativa dos materiais carbonáceos, uma vez que eles são importantes na eletrocatálise da RRO para a transferência de 2 elétrons. Desta forma, a área eletroquímica ativa (do inglês, *electrochemical surface area* - ECSA) foi calculada a partir da capacitância eletroquímica da dupla camada da superfície catalítica de cada material (C_{dl}). Para isso, primeiramente foram realizadas voltametrias cíclicas na faixa de potencial de +1,0 a -0,8 V em diferentes velocidades de varredura (10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1}), conforme está mostrada na Figura 1.14.

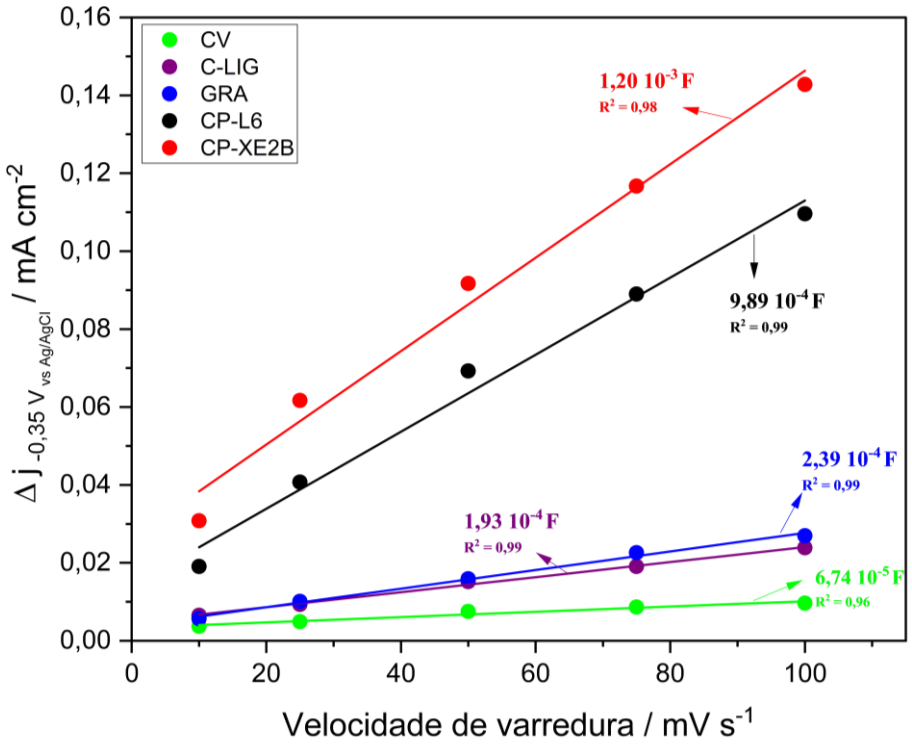
Figura 1.14. Voltametria cíclica do CV **(A)**, C-LIG **(B)**, GRA **(C)**, CP-L6 **(D)** e CP-XE2B **(E)** em eletrólito de0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 (pH 2,5), saturado com N_2 em diferentes taxas de varredura (10 - 100 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A capacitância eletroquímica foi calculada considerando o valor de Δj em um potencial não-Faradaico igual para todos os materiais investigados, sendo este de -0,350 V vs. Ag/AgCl em função das diferentes velocidades de varreduras. O valor de C_{dl} é o coeficiente angular da inclinação da reta da Figura 1.15. Os valores de C_{dl} dos materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B foram $6{,}74\times10^{-5}$; $1{,}93\times10^{-4}$; $2{,}39\times10^{-4}$, $9{,}89\times10^{-4}$ e $1{,}20\times10^{-3}$ F, respectivamente.

Figura 1.15. Valor médio da densidade de corrente no potencial de -0,35 V vs. Ag/AgCl em função das diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, com base nos valores de C_{dl} foi estimado a ECSA, conforme Equação 1.17

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \qquad \text{(Equação 1.17)}$$

onde C_s é a área plana padrão de capacitância correspondente a 40 μF cm^{-2}.

Os valores de ECSA para cada material carbonáceos estão mostrados na Tabela 1.4. A ECSA dos materiais CV, LIG-C, GRA, CP-L6 e CP-XE2B foi de 1,68, 4,81, 5,96, 24,71 e 30,1 cm^2, respectivamente. Como os materiais CV, C-LIG e GRA apresentam estruturas, na ordem de μm, na forma de esferas rígidas, placas com partículas aglomeradas e folhas, respectivamente, provavelmente tem menor contribuição para a área superficial eletroquímica pelo fato dessas estruturas terem menor área de superfície física. Ao contrário dos materiais

negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B cuja estruturas, que são compostas por nanopartículas, apresentam uma área superficial é maior, e isso reflete também no valor da ECSA. Os materiais CP-L6 e CP-XE2B apresentaram área superficial eletroquímica de 5 a 20 vezes maior em relação aos demais materiais carbonáceos.

Em relação as áreas superficiais específicas analisadas por BET. (mostrados na Tabela 1.4), os valores não são correspondentes com à tendência observada para a ECSA. Os valores de CV, C-LIG e CP-L6 apresentaram valores entre 250 e 290 $m^2\ g^{-1}$, enquanto os extremos foram o GRA com 21 $m^2\ g^{-1}$ e CP-XE2B com 1030 $m^2\ g^{-1}$. A ECSA é a medida mais adequada para avaliar o efeito da área superficial, pois a determinação é realizada em meio de eletrólito ao invés de gás, como é o caso do BET. Embora o BET seja eficaz na avaliação da área superficial física, a avaliação da atividade eletroquímica intrínseca do material obtida pelo ECSA leva em consideração a quantificação da densidade dos sítios catalíticos ativos [11].

Tabela 1.4. Valores para a área superficial por BET e área superficial eletroquímica dos materiais CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B

Material	**Área superficial BET ($m^2\ g^{-1}$)**	**Área superficial eletroquímica ECSA (cm^2)**
CV	286,1	1,68
C-LIG	248,9	4,81
GRA	20,9	5,96
CP-L6	263,8	24,71
CP-XE2B	1028,2	30,10

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos resultados obtidos, as propriedades estruturais e físico-químicas dos materiais carbonáceos que apresentaram maiores efeitos na RRO para a produção de H_2O_2 foram a presença de defeitos na estrutura, presença e alto teor de grupos funcionais oxigenados carboxílicos (COOH) e alta área superficial eletroquímica. Vale ressaltar que o intuito do trabalho foi o emprego de diferentes materiais carbonáceos comerciais, e que cada propriedade pode contribuir de maneira diferente na eletrocatálise da RRO, além disso, uma propriedade pode beneficiar a RRO enquanto a outra pode estar prejudicando ou ambas podem ter um efeito sinérgico em prol da RRO. Os materiais negros de fumo CP-L6 e CP-XE2B foram os que apresentaram as melhores propriedades comprovando a suas altas atividades e seletividades para a produção de H_2O_2 via RRO.

O CP-XE2B apresentou um valor de sobrepotencial ligeiramente m em relação ao CP-L6, provavelmente a maior área superficial eletroquímica e o maior teor do grupo funcional oxigenado carboxílico contribuíram para esta melhora. Entretanto, até o presente momento, poucos trabalhos foram relatados na literatura utilizando o CP-XE2B como material catódico para a RRO e pelo fato de o CP-L6 já ser amplamente compreendido na literatura em estudos da RRO via 2 elétrons, resolveu-se utilizar o CP-L6 nos posteriores estudos com a modificação com compostos coordenados de porfirina. Entretanto ao final deste estudo, uma avaliação da modificação com esses complexos na matriz de CP-XE2B será realizada.

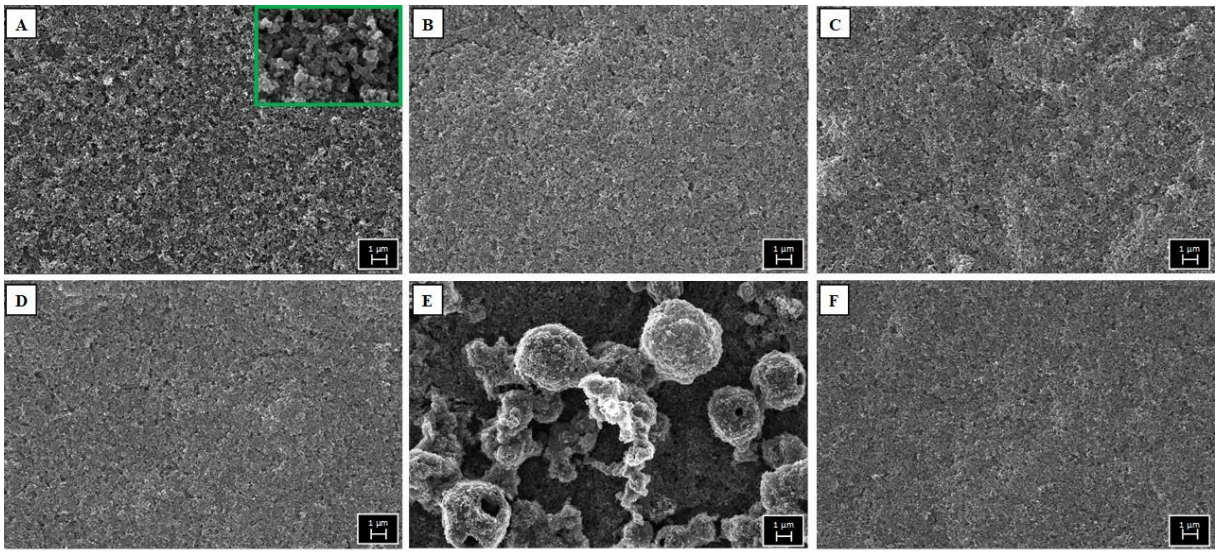
1.4.2 Avaliação dos complexos de porfirina como catalisadores da matriz de CP-L6 para a RRO via 2 elétrons

Primeiramente, foi avaliado o uso dos compostos coordenados de porfirina com diferentes centros metálicos como catalisador na matriz do CP-L6 para a produção de H_2O_2 via RRO. Para isso, foram investigados os metais Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) na proporção de 5% ($massa_{catalisador}$/$massa_{matriz}$) e os resultados estão reportados no item 1.4.2.1. Posteriormente, foi investigado os teores 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % do complexo porfirínico mais eficiente (obtido no item 1.4.2.1) incorporado na matriz, sendo que os resultados estão mostrados no item 1.4.2.2. Em seguida, foi comparado a incorporação do composto coordenado mais eficiente nas matrizes de CP-L6 e CP-XE2, sendo os resultados apresentados no item 1.4.2.3, e foi comparado o uso do composto coordenados de porfirina com o de ftalocianina na matriz de CP-L6 (item 1.4.2.4).

1.4.2.1 Análise dos diferentes M-Porfirina/CP-L6

A caracterização morfológica dos materiais M-Porfirina/CP-L6 foi realizado por FEG-MEV. Como pode ser observado na Figura 1.16, o CP-L6 é caracterizado por apresentar partículas uniformemente distribuídas com diâmetro variando entre 20 e 40 nm. Os catalisadores Mn-Porfirina/CP-L6, Co-Porfirina/CP-L6, Cu-Porfirina/CP-L6 e Zn-Porfirina/CP-L6 também exibiram um filme uniforme e homogêneo em toda a superfície do substrato, sugerindo que a modificação da matriz com os catalisadores foi bem homogênea. Por outro lado, o complexo Ni-Porfirina/CP-L6 exibiu aglomerados de partículas maiores com tamanho de 2-5 μm.

Figura 1.16. Imagens de FEG-SEM do CP-L6 **(A)** e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são **(B)** Mn, **(C)** Co, **(D)** Cu, **(E)** Ni e **(F)** Zn na proporção de 5,0 % (massa/massa). Ampliação de 10000x e na imagem superior direita em (A) foi com ampliação de 50.000x.

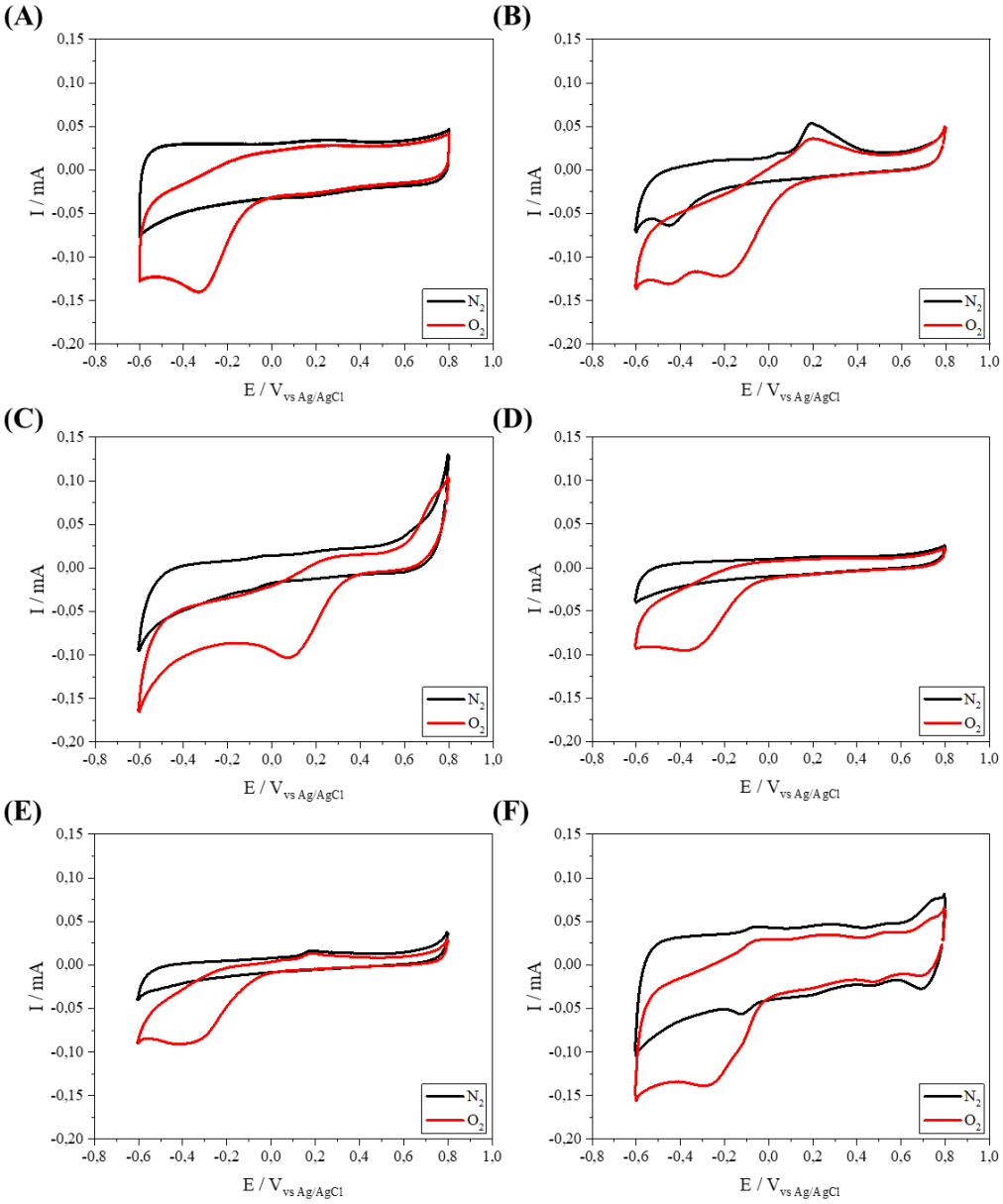


Fonte: Elaborado pelo autor

Além da caracterização morfologia, os catalisadores M-Porfirina/CP-L6 foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em meio saturado de N_2 e O_2. Para uma comparação justa, os ensaios foram realizados sob as mesmas condições para o CP-L6 puro e para os materiais modificados com 5,0 %, conforme mostrado na Figura 1.17. O CP-L6 (Figura 1.17-A) exibiu uma banda redox entre 0,0 e +0,3 V, que está associada ao grupo funcional oxigenado carboxila, conforme foi discutido anteriormente [8]. Além disso, é possível observar que houve um predomínio de correntes capacitivas em toda a faixa de potencial investigada, o qual está atribuído a alta área superficial eletroquímica do CP-L6. Para potenciais abaixo de -0,6 V, houve um aumento na corrente a qual está associada à reação de desprendimento de H_2; enquanto os potenciais superiores a +0,8 V, o aumento da corrente é devido a evolução de O_2. Em eletrólito saturado com O_2, observa-se a presença de um pico de redução em -0,3 V, que está associado à RRO [8].

Como pode ser observado na Figura 1.17 (B–F), os voltamogramas cíclicos dos M-Porfirina/CP-L6 exibiram a presença de picos adicionais que corresponderam a reações redox dos centros metálicos de Mn, Zn e Cu. Já os catalisadoras Co-Porfirina/CP-L6 e Ni-Porfirina/CP-L6 não apresentaram picos redox; isso pode estar relacionado à alta corrente capacitiva do filme poroso de CP-L6, que pode ter coberto os picos redox dos metais.

Figura 1.17 Voltamograma cíclico para o CP-L6 **(A)** e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são **(B)** Mn, **(C)** Co, **(D)** Cu, **(E)** Ni e **(F)** Zn na proporção de 5,0 % (massa/massa) registrado a 50 mV s^{-1}, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte.



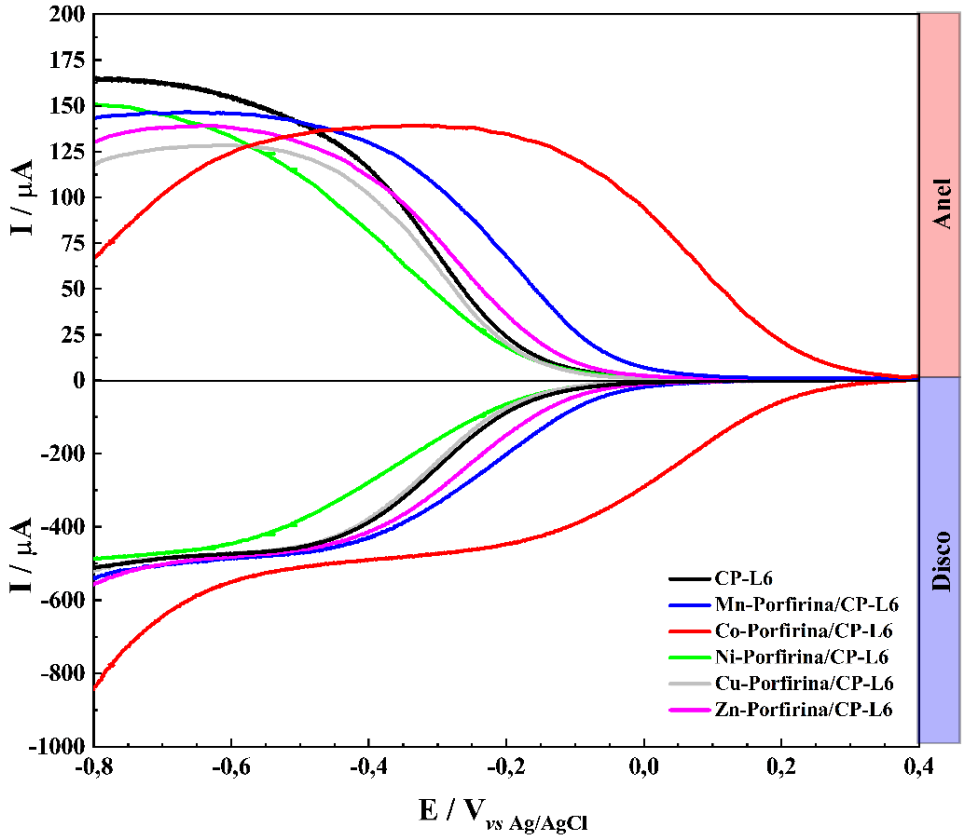
Fonte: Elaborado pelo autor

Os voltamogramas em eletrólito saturado com O_2 dos catalisadores M-Porfirina/CP-L6 apresentaram valores de potencial para a RRO diferentes e com deslocamentos em relação ao CP-L6 não modificado. Os catalisadores Zn-, Mn- e Co-Porfirina/CP-L6 exibiram um deslocamento para valores de potencial mais positivos em relação ao CP-L6, sendo estes de -0,2; -0,3 e +0,1 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Estes resultados sugerem que a incorporação dos compostos coordenados com centro metálicos de Zn, Mn e Co na matriz CP-L6 são

promissores, principalmente o catalisador Co-Porfirina/CP-L6 o qual exibiu uma mudança significativa no potencial, indicando uma melhora no sobrepotencial da RRO.

Estudos eletroquímicos utilizando o sistema hidrodinâmico com o eletrodo RRDE foram realizados com o intuito de observar a sobrepotencial (eletrocatálise) e a seletividade na RRO. Conforme mostrado na Figura 1.18, é possível observar que os catalisadores M-Porfirina não alteraram o perfil de corrente do CP-L6, no entanto, houve mudanças nas faixas de potencial da RRO.

Figura 1.18. Voltamograma de varredura linear o CP-L6 e dos catalisadores M-porfirina/CP-L6, cujos centros metálicos são Mn, Co, Cu, Ni e Zn na proporção de 5,0 % registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V.



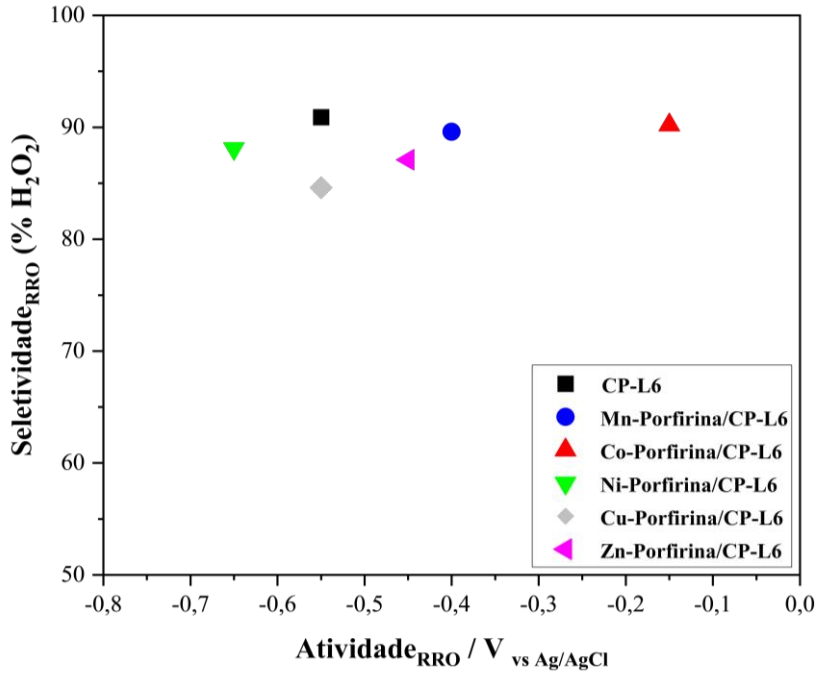
Fonte: Elaborado pelo autor

O catalisador Co-Porfirina/CP-L6 apresentou o maior desvio de potencial para RRO (450 mV), seguido pelos catalisadores Mn-Porfirina/CP-L6 e Zn-Porfirina/CP-L6 (130 e 100 mV, respectivamente) em relação ao CP-L6. Já o catalisador Cu-Porfirina/CP-L6 apresentou um perfil de muito semelhante ao CP-L6 no disco, já os valores de corrente no anel foram bem menores, sugerindo uma diminuição nos valores de seletividade. O catalisador Ni-Porfirina/CP-L6 exibiu um deslocamento de 100 mV para potenciais mais negativos. O catalisador CP-L6

exibiu um potencial de início da RRO em -0,1 V vs. Ag/AgCl e uma seletividade (S_{RRO} ($\%H_2O_2$)) de 90,9%, que foi calculada no valor da corrente limitante de difusão (-0,5 V), conforme observado na Figura 1.19. Os valores de S_{RRO} ($\%H_2O_2$) obtidos para os centros metálicos de Mn, Co, Ni, Cu e Zn em M-Porfirina/CP-L6 foram 89,6 $\%_{(-0,35V)}$, 90,2 $\%_{(-0,1V)}$, 88,1 $\%_{(-0,6V)}$, 84,6 $\%_{(-0,5V)}$ e 87,1 $\%_{(-0,4V)}$, respectivamente.

É interessante observar que a matriz CP-L6 já apresenta um valor de seletividade alto para a produção de H_2O_2 devido as suas excelentes propriedades, conforme discutido no item 1.4.1, e com a adição dos catalisadores de Mn e Co-Porfirina, a alta seletividade da matriz foi praticamente mantida; enquanto para os catalisadores de Ni, Cu e Zn a diminuição da seletividade foi pequena. Desta forma, a modificação do CP-L6 com a M-Porfirina provoca um efeito maior na eletrocatálise do que na seletividade. Este efeito pode ser visualizado na Figura 1.19, na qual representa a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ em função da atividade eletrocatalítica (ou seja, do sobrepotencial da RRO).

Figura 1.19. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6 e M-Porfirina/CP-L6 com centro metálico de Mn, Co, Ni, Cu e Zn.



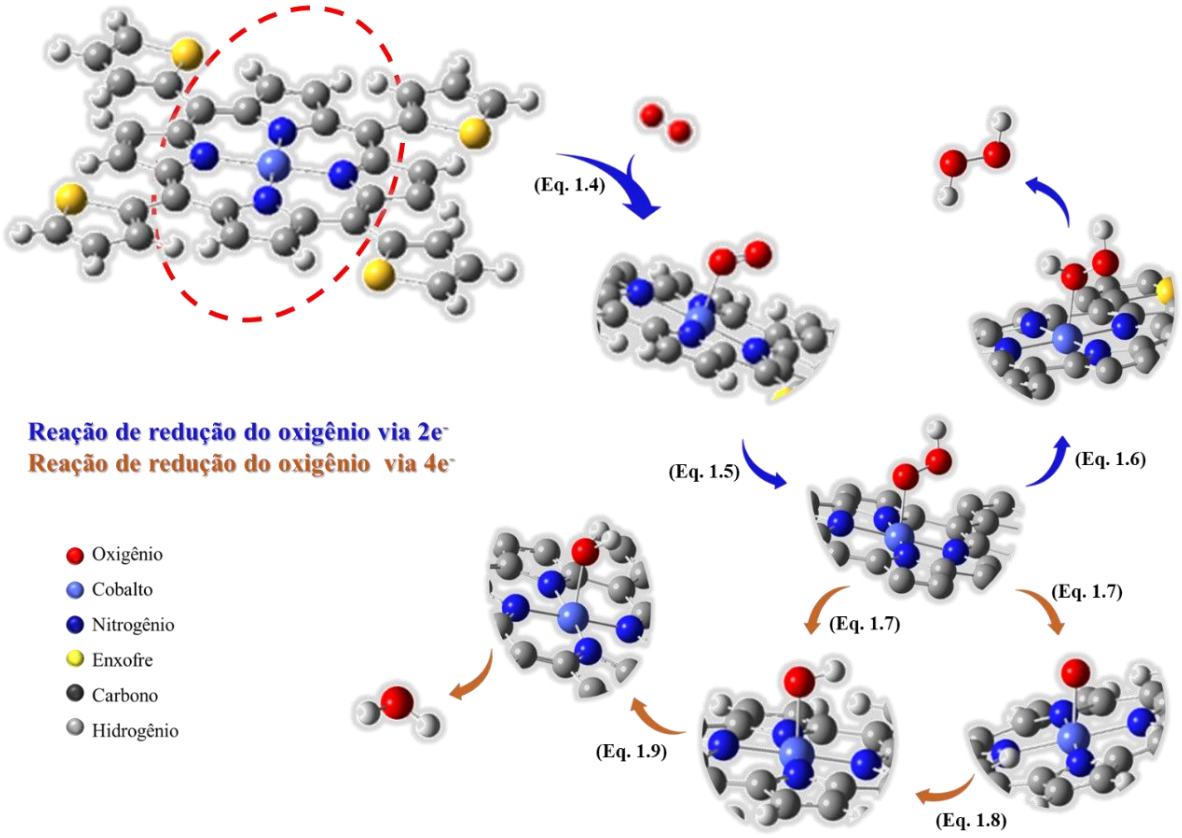
Fonte: Elaborado pelo autor

Nos compostos coordenados de porfirina quando incorporados na matriz de CP-L6 a produção de H_2O_2 pode ser feita por dois mecanismos: no primeiro pode ocorrer a adsorção da molécula de O_2 diretamente no centro metálico e produzindo diretamente o H_2O_2 (neste caso, um maior efeito na seletividade poderá ser observado) e no segundo, no qual o complexo de

porfirina pode doar ou remover densidade eletrônica da matriz de carbono, e assim influenciar nos sítios ativos da RRO presentes na superfície da matriz. Neste caso, um efeito eletrocatalítico será observado e dependendo dos números de elétrons presentes no orbital dz^2 do centro metálico, eles poderão ativar ou desativar os sítios ativos da matriz.

A molécula de O_2 pode ser adsorvida no centro metálico dos compostos coordenados de porfirina pelo orbital dz^2, e levar a formação das espécies intermediárias OOH^*, OH^* e O^*. De acordo com Baran *et al.* [55], a energia de interação entre as espécies intermediárias e o centro metálico pode afetar o caminho da RRO (via $2e^-$ ou $4e^-$), conforme mostrado na Figura 1.20. Uma vez que ocorre a interação entre o centro metálico e o oxigênio (por meio do modelo de adsorção do O_2 de Pauling) e formando a espécie $M–O=O^*$, o caminho da RRO poderá ser via 2 elétrons com formação do intermediário OOH^* e produção do H_2O_2, ou via 4 elétrons com formação do intermediário OOH^*, seguido pelos intermediários OH^* e O^*, e por fim, levando a formação de H_2O.

Figura 1.20. Esquema ilustrativo das vias da RRO destacando a interação envolvida na adsorção de O_2 e os intermediários da reação (OOH^*, OH^* e O^*) na molécula de Co-Porfirina. O símbolo * mostra que as espécies estão adsorvidas no centro metálico.



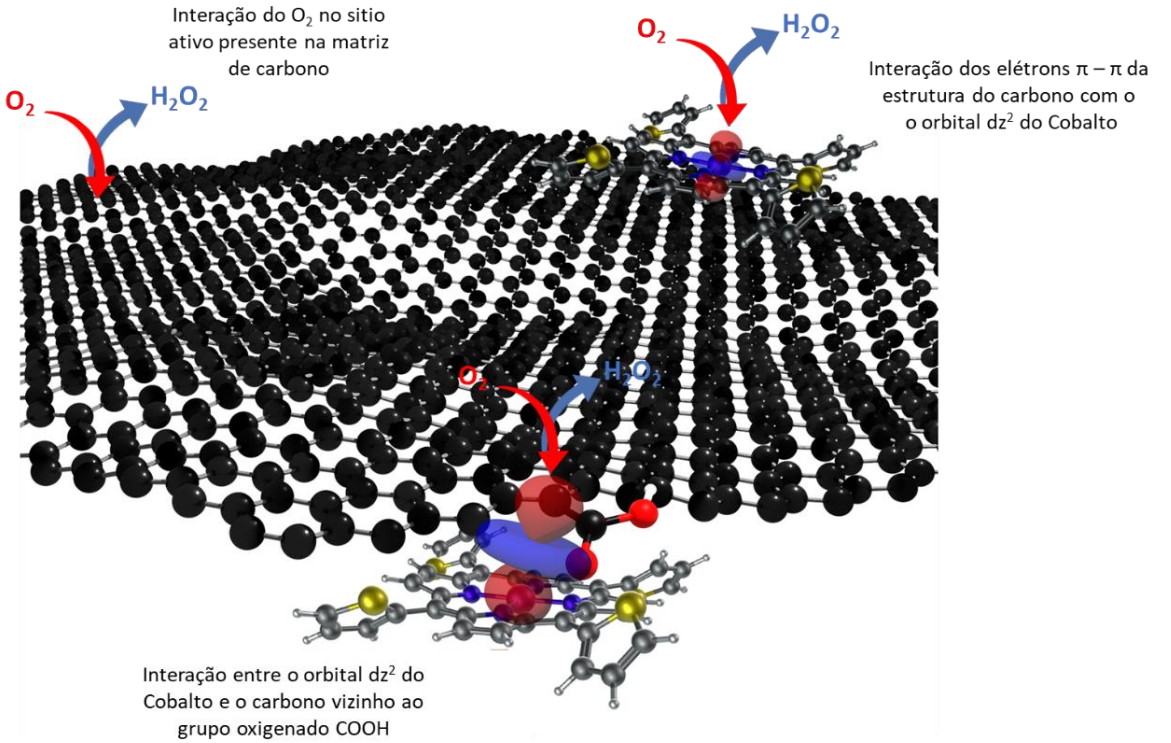
Fonte: Elaborado pelo autor

A energia de ligação entre o átomo central e o intermediário OOH^* ($M–OOH^*$) deve ser ideal para permitir a preservação da ligação O–O, e induzir a produção do H_2O_2. Se a preservação da ligação O–O não ocorrer, o intermediário OOH^* irá decompor nos intermediários OH^* e O^*, e o processo da RRO ocorrerá via 4 elétrons. De acordo com os resultados obtidos por Baran [55], o metal cobalto possui uma das melhores energias de ligação com o intermediário OOH^*, o que justifica seu excelente desempenho na eletrocatálise da RRO para a transferência de 2 elétrons. Em resumo, uma análise comparativa dos resultados de RRO obtidos neste trabalho e os obtidos por Baran *et al.* [55] (via simulações teóricas/computacionais) mostrou que, em ambos os estudos, o metal Co foi o material mais eficiente quando se trata de induzir a RRO para a transferência de 2 elétrons. Curiosamente, os resultados obtidos em ambos os trabalhos também mostraram que os metais Ni e Cu foram os menos eficientes ou não exerceram qualquer influência sobre a RRO.

Por sua vez, o efeito eletrocatalítico entre o composto coordenado de porfirina e o material carbonáceo CP-L6 ocorre por meio dos elétrons π conjugados da estrutura do carbono e o orbital dz^2 do centro metálico. De acordo com Jiang *et al.* [23], esta interação influência nos dois primeiros estágios da RRO via 2 elétrons, ou seja, por meio do intermediário O_2^* e OOH^*, cujas etapas são consideras as limitantes da RRO. O material carbonáceo pode influenciar na interação entre o centro do complexo M-Porfirina e o intermediário OOH*, diminuindo a energia de adsorção do intermediário por meio da enorme quantidade de elétrons π conjugados e produzindo o H_2O_2. Da mesma forma que a matriz CP-L6 pode influenciar no centro metálico para a produção do H_2O_2, o oposto também pode ocorrer, no qual o centro metálico influencia o sítio ativo presente na estrutura do carbono, conforme observado na Figura 1.21.

Portanto, o material catalítico Co-Porfirina/CP-L6 pode apresentar os três possíveis mecanismos para a produção de H_2O_2 a partir da adsorção do O_2, sendo eles a partir da (i) interação do O_2 com o sítio ativo presente na estrutura do carbono (carbono vizinho ao grupo funcional oxigenado); (ii) interação entre os elétrons π conjugados da estrutura da matriz de carbono com o centro metálico, favorecendo a adsorção da molécula de O_2 no metal; e (iii) interação entro o orbital dz^2 do metal com o carbono vizinho ao grupo funcional oxigenado (sitio ativo da RRO na matriz carbonácea), favorecendo a interação descrita em (i). A Figura 1.21 mostra os possíveis mecanismo de interação do O_2 presente no material catalítico Co-Porfirina/CP-L6.

Figura 1.21. Os possíveis mecanismos de interação entre o composto de porfirina e a matriz de carbono.



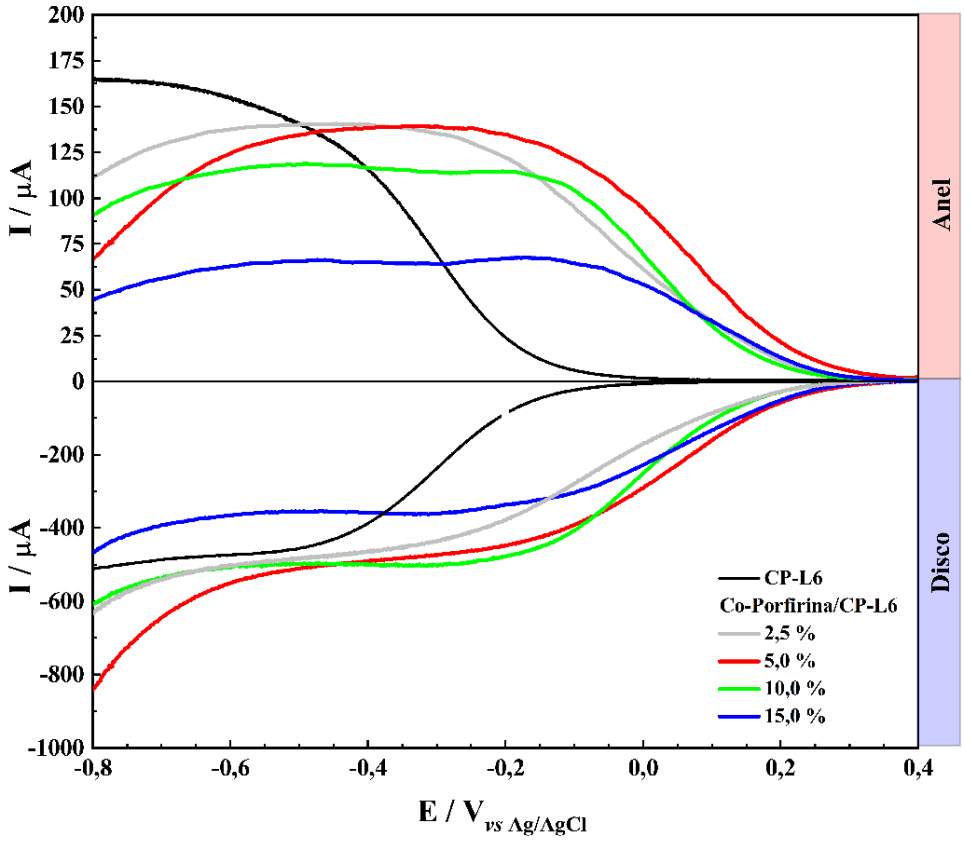
Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando a uniformidade e homogeneidade do catalisador Co-Porfirina/CP-L6, bem como sua excelente seletividade e eletrocatálise, este material foi escolhido como o melhor catalisador para aplicação em experimentos subsequentes de eletrogeração de H_2O_2 a partir da RRO.

1.4.2.2 Avaliação do teor de Co-Porfirina na matriz de CP-L6

A influência do teor de Co-Porfirina na matriz de carbono Printex L6 na RRO para produção eletroquímica de H_2O_2 foi investida usando as seguintes proporções: 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % ($massa_{Co\text{-}Porfirina}/massa_{CP\text{-}L6}$). Conforme mostrado na Figura 1.22, um aumento na quantidade de Co-Porfirina de 2,5 para 15,0 % resultou em uma diminuição nos valores de corrente tanto no disco quanto no anel do RRDE. Além disso, todos os teores apresentaram um deslocamento em torno de 0,25 a 0,35 V para valores mais positivos em relação ao CP-L6 não modificado.

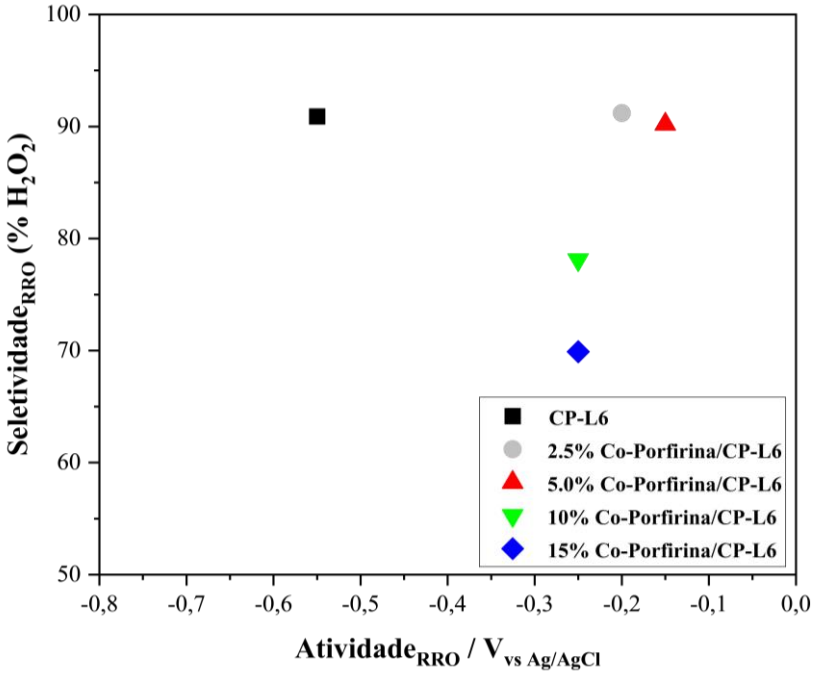
Figura 1.22. Voltamograma de varredura linear o CP-L6 e do catalisador Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como é possível observar na Figura 1.23, os valores de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ obtidos para cada teor de Co-Porfirina na matriz de CP-L6 foram iguais a $91{,}2\%_{(-0{,}2V)}$, $90{,}2\%_{(-0{,}15V)}$, $78{,}1\%_{(-0{,}25V)}$ e $69{,}9\%_{(-0{,}25V)}$ para a aplicação de 2,5; 5,0; 10,0; e 15,0 %, respectivamente. Esses resultados mostram que um aumento na proporção de Co-Porfirina afeta negativamente a seletividade da RRO para 2 elétrons, pelo fato de diminuir a quantidade de carbono presente no material.

Figura 1.23. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6 e Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 % (massa/massa).

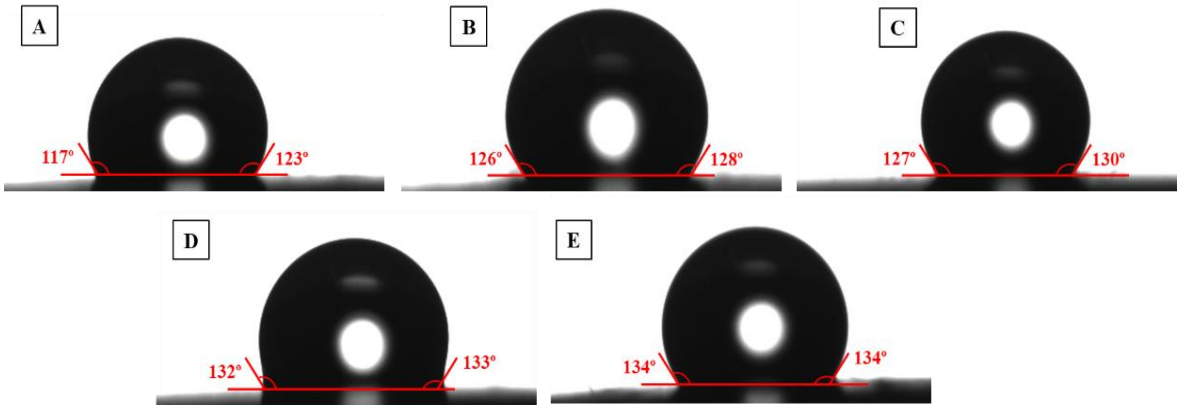


Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando que os complexos porfirínicos são caracterizados por baixa condutividade, a aplicação de uma maior proporção de Co-Porfirina na matriz de CP-L6 pode influenciar fortemente o grau de condutividade e, consequentemente, comprometer a seletividade da RRO. A aplicação de 15,0% de Co-Porfirina/CP-L6 levou a uma redução significativa nos valores de $S_{RRO}(\%H_2O_2)$, e isso pode ser atribuído ao aumento da resistividade do filme.

Estudos relatados na literatura apontaram que um aumento no caráter hidrofílico pode levar a um aumento na eletrocatálise na RRO, e isso pode, por sua vez, aumentar a produção de H_2O_2 [4,11]. Diante disso, foram realizados ensaios de ângulo de contato para avaliar o grau de hidrofobicidade dos catalisadores Co-Porfirina/CP-L6, uma vez que a incorporação dos compostos coordenados levou a uma maior resistência do filme. Como pode ser observado na Figura 1.24, os resultados obtidos nesses ensaios mostraram claramente que um aumento na quantidade de complexo de cobalto levou a um aumento no valor do ângulo e na hidrofobicidade do material.

Figura 1.24. Ângulo de contato para os materiais CP-L6 **(A)** e Co-Porfirina/CP-L6 nas proporções de 2,5 **(B)**; 5,0 **(C)**; 10,0 **(D)** e 15,0 % **(E)**.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, em termos de seletividade e minimização dos sobrepotenciais da RRO para produção de H_2O_2, o catalisador Co-Porfirina/CP-L6 com o teor de 5,0 % apresentou os melhores resultados entre as proporções investigadas neste estudo. A aplicação deste catalisador levou a uma melhora do sobrepotencial da RRO em 72,6 % em relação ao CP-L6, seguido pelas seguintes proporções: 2,5%, 10,0 % e 15,0 %, com melhora de 63,6%, 45,5% e 45,4%, respectivamente. Vale a pena notar que, embora o catalisador 2,5% Co-Porfirina/CP-L6 tenha apresentado uma seletividade ligeiramente maior (~1,0%) para produção de H_2O_2 em comparação com o catalisador 5,0% Co-Porfirina/CP-L6, este último exibiu uma melhoria mais pronunciada na eletrocatálise, de modo a ser eleito como o melhor catalisador estudado.

1.4.2.3 Avaliação do catalisador de Co-Porfirina nas matrizes de CP-L6 e CP-XE2B

Conforme o material contendo 5,0 % de Co-Porfirina na matriz de CP-L6 se mostrou o mais eficiente para a RRO, tanto em termos de sobrepotencial e seletividade para a produção de H_2O_2, foi escolhido esta condição para ser incorporado na matriz de CP-XE2B, uma vez que esta matriz se mostrou a mais eficiente, conforme os estudos relatados no item 1.4.1. Vale ressaltar que foi escolhido, primeiramente o CP-L6, devido as suas excelentes propriedades eletroquímicas, alta seletividade e atividade eletrocatalítica para a eletrossíntese do H_2O_2 e principalmente pelo fato dele ser mais conhecido e reportado na literatura do que o CP-XE2B, e sendo assim, foi um excelente material ser ter sido utilizado como base para a incorporação dos compostos coordenados de porfirina.

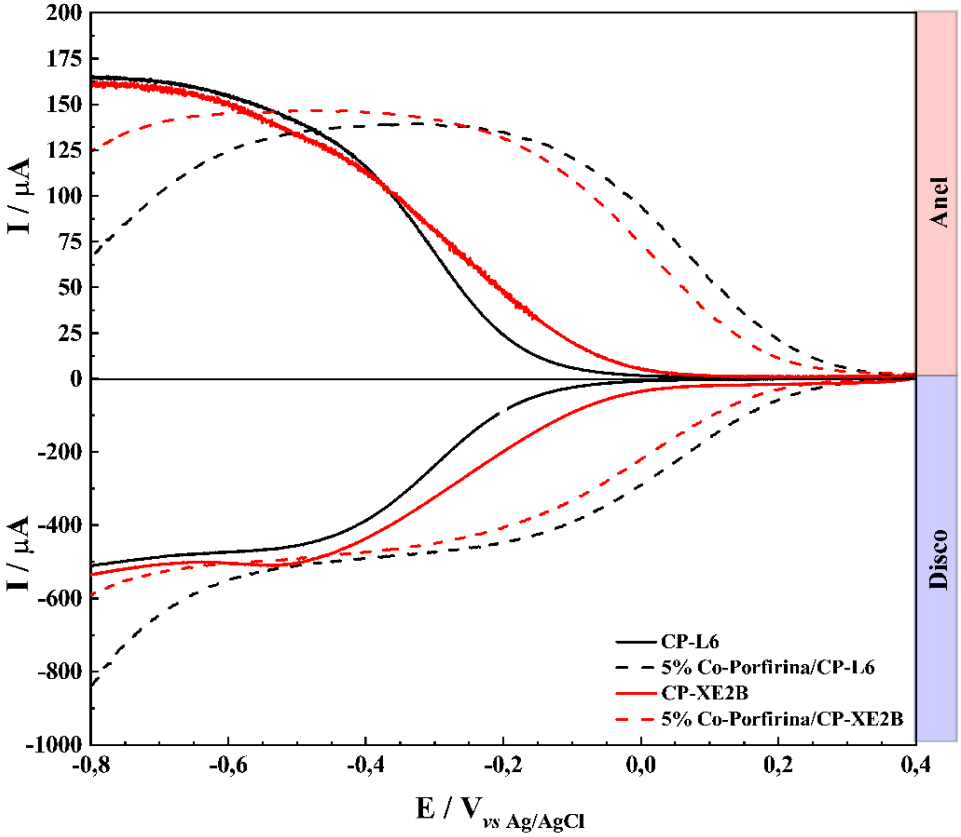
Desta forma, neste item tem como objetivo estudar o material carbonáceo CP-XE2B como matriz suporte para o catalisador Co-Porfirina com o teor de 5,0% (massa/massa). Vale reforçar também que o estudo foi realizado utilizando apenas as matrizes do tipo Printex para

uma comparação mais justa, pois elas possuem composições químicas e físico-químicas mais semelhantes do que em relação aos outros materiais investigados no item 1.4.1. Resumidamente, o CP-L6 e o CP-XE2B são semelhantes em suas composições químicas, tendo o grupo funcional oxigenado carboxílico como predominante. A diferença entre ambas as matrizes está relacionada a: i) área superficial por BET, sendo de 3,9 vezes maior para o CP-XE2B; e ii) área superficial eletroquímica, sendo ligeiramente superior para o CP-XE2B (30,1 cm^{-2} por ECSA) em relação ao CP-L6 (24,1 cm^{-2} por ECSA). Até o presente momento, poucos trabalhos foram relatados empregando o CP-XE2B para a eletrossíntese de H_2O_2, muito menos empregando como matriz suporte para catalisadores, tal como os compostos coordenados de porfirina.

Como pode ser visto na Figura 1.25 e previamente discutido anteriormente, o CP-XE2B não modificado apresentou um deslocamento de potencial de 0,05 V em relação ao CP-L6, cujo efeito está relacionada a uma melhora do sobrepotencial da RRO devido ao aumento da área superficial eletroquímica e maior teor de grupos funcionais oxigenados. Quando as matrizes de carbono Printex foram modificadas com 5,0% de Co-Porfirina, é possível observar uma melhora significativa no valor de sobrepotencial da RRO de ambas as matrizes, além de manter a seletividade da RRO em torno de 90%. O material Co-Porfirina/CP-XE2B apresentou um ligeiro aumento na $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ em 2,8% em relação aos outros materiais, conforme é possível observar na Figura 1.26. O material Co-Porfirina/CP-L6 apresentou um deslocamento de potencial mais pronunciado do que para o Co-Porfirina/CP-XE2B.

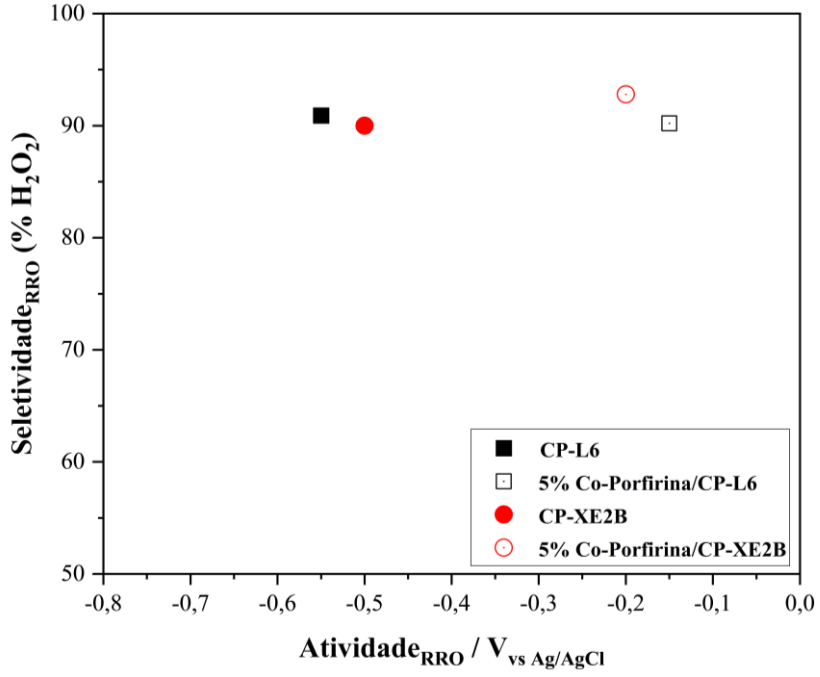
Portanto, a modificação das matrizes Printex com 5,0 % de Co-Porfirina, mostrou não ter grandes influências quando há aumento da área superficial eletroquímica da matriz. A melhora da eletrocatálise se deve principalmente ao efeito eletrocatalítico entre o centro metálico de Co e a matriz por meio da interação de empilhamento π–π. Pelo fato de o CP-L6 apresentar maior teor de ligação C–C sp^2 (conforme a Tabela 1.3) do que o CP-XE2B, este efeito foi mais pronunciado para o material Co-Porfirina/CP-L6. Em contrapartida, a ligeira melhora na seletividade para o material Co-Porfirina/CP-XE2B pode ser atribuída a um maior efeito de geração de H_2O_2 diretamente no centro metálicos, e a exposição do centro metálico de cobalto pode ter sido favorecida na matriz de maior área superficial.

Figura 1.25. Voltamograma de varredura linear para o CP-L6, CP-XE2B, Co-Porfirina/CP-L6, Co-Porfirina/CP-XE2B registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 1.26. Correlação entre a $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ e atividade da RRO para os materiais CP-L6, CP-XE2B, Co-Porfirina/CP-L6, Co-Porfirina/CP-XE2B.



Fonte: Elaborado pelo autor

1.4.2.4 Comparação entre Co-Porfirina e Co-Ftalocianina incorporado em CP-L6

Um composto coordenado, que é amplamente empregado em diversos trabalhos incluindo estudos da RRO via 2 elétrons, é a ftalocianina [10,45,47,50,51]. Os trabalhos desenvolvidos por Reis *et al.* [10], Barros *et al.* [45], e Silva *et al.* [47], são alguns casos em que o composto coordenado de ftalocianina foi empregado como catalisador da matriz de carbono CP-L6. Dentro os centros metálicos investigados, as ftalocianinas de cobalto (II) foi a que apresentou os melhores resultados para a produção de H_2O_2 a partir da RRO. Por exemplo, Reis *et al.* mostrou, por meio de estudos eletroquímicos em sistemas hidrodinâmicos, que o uso de ftalocianina de cobalto (II) melhora os valores de sobrepotencial para a produção de H_2O_2 em aproximadamente 300 mV [10]. Barros *et al.*, por sua vez, utilizou a ftalocianina de cobalto (II) como modificador dos eletrodos de difusão gasosa a base de carbono com o intuito da geração *in situ* de H_2O_2, e seus resultados mostram uma melhora na produção de H_2O_2 e uma diminuição dos valores de consumo energético [45].

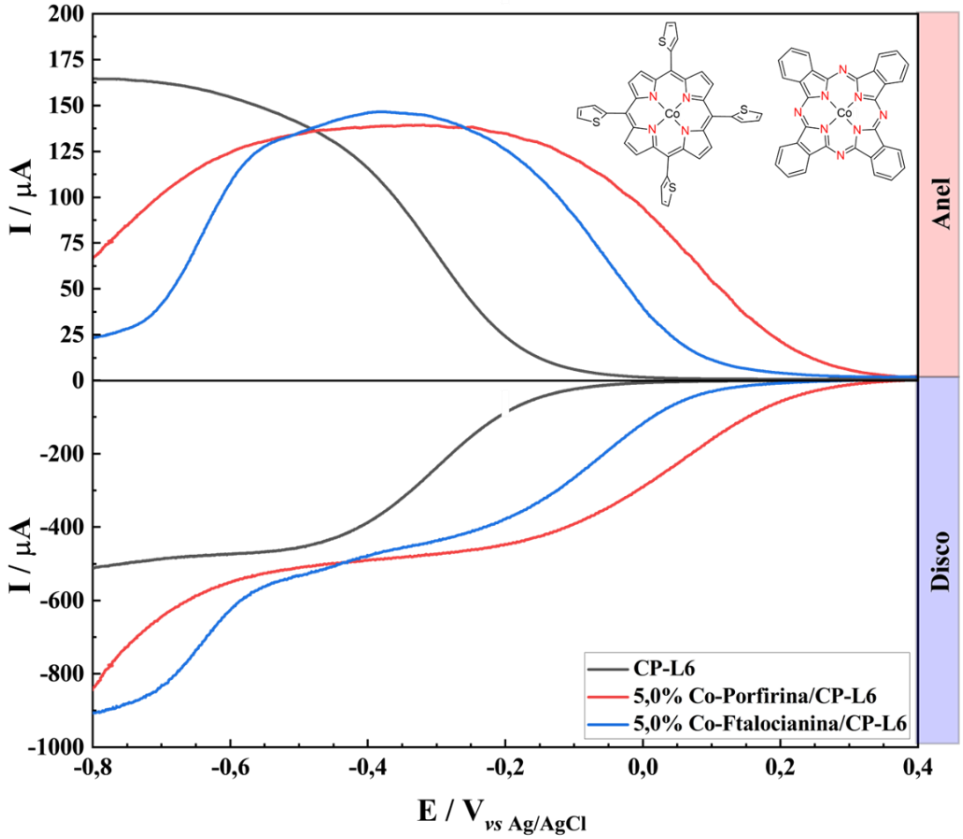
O material 5,0 % Co-Porfirina/CP-L6 desenvolvido e estudado no presente trabalho se mostrou um excelente material para ser aplicado na produção eletroquímica de H_2O_2 a partir da RRO, devido a sua excelente seletividade e menor sobrepotencial. Como forma de avaliar o desempenho deste material frente aos outros compostos coordenados já reportados na literatura, tal como a ftalocianina de cobalto (II), foi realizado uma comparação entre os compostos coordenados de porfirina e os de ftalocianina.

A comparação entre os materiais Co-Porfirina/CP-L6 e Co-Ftalocianina/CP-L6, ambos na proporção de 5,0 % $massa_{complexo}/massa_{matriz}$, pode ser observada na Figura 1.27. Ambos os materiais contendo os compostos coordenados apresentam um deslocamento para valores mais positivos em relação a matriz de CP-L6. Deste modo, ambos catalisadores de Co-Porfirina e de Co-Ftalocianina apresentam um efeito positivo na eletrocatálise da RRO para a produção de H_2O_2.

O material Co-Porfirina/CP-L6 apresentou uma série de vantagens frente ao Co-Ftalocianina/CP-L6, sendo elas: i) maior deslocamento de potencial, o que indica que um menor sobrepotencial da RRO e, consequentemente, menor gasto energético; ii) maior faixa de potencial para trabalho operando em alta eficiência de H_2O_2, sendo para o material Co-Porfirina/CP-L6 de 500 mV (faixa entre -0,6 V a -0,1 V) e para o material de Co-Ftalocianina/CP-L6 de 300 mV (faixa entre -0,5 V a -0,2 V); e iii) deslocamento das reações paralelas (tais como a reação de desprendimento de hidrogênio) para valores mais negativos, sendo a partir de -0,7 V para o Co-Porfirina/CP-L6 e a partir de -0,6 V para o Co-

Ftalocianina/CP-L6; isso é interessante uma vez que o eletrodo irá operar sem grandes interferências das reações paralelas, e assim terá maiores valores de eficiência de corrente para produção de H_2O_2. Entretanto, o material Co-Ftalocianina/CP-L6 apresentou uma ligeira vantagem em termos de seletividade $S_{RRO}(\%H_2O_2)$, sendo de 93,5 %, enquanto o material Co-Porfirina/CP-L6 manteve o valor da matriz CP-L6, de aproximadamente 90,0 %.

Figura 1.27. Voltamograma de varredura linear para o CP-L6, Co-Porfirina/CP-L6 e Co-Ftalocianina/CP-L6 registrado a 5 mV s^{-1}, utilizando eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} pH 2,50 saturado com O_2, rotação 900 rpm. Potencial aplicado no anel de +1,0 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A principal diferença entre os compostos coordenados de porfirina e de ftalocianina é a presença de maior quantidade do elemento nitrogênio na estrutura do macro ciclo, sendo de 4 nitrogênios para a porfirina e 8 nitrogênios para a ftalocianina, conforme é possível observar nas estruturas apresentadas na Figura 1.27. A presença deste elemento eletronegativo próximo ao centro metálico de cobalto, pode remover a densidade eletrônica do metal, e assim influenciar na energia de adsorção da molécula de O_2 e dos intermediários OOH^*, OH^* e O^*. Pelo fato do material Co-Ftalocianina/CP-L6 ter apresentado um valor maior de seletividade para H_2O_2 do que o material Co-Porfirina/CP-L6, possivelmente a maior quantidade de nitrogênio no macro ciclo, e consequentemente, o maior o deslocamento de densidade

eletrônica sobre o metal, contribui para uma maior produção de H_2O_2 a partir do centro metálico. O material Co-Porfirina/CP-L6 teve uma contribuição maior para o efeito eletrocatalítico da matriz de carbono, ou seja, possivelmente o composto coordenado porfirina favorece mais a interação de emparelhamento $\pi - \pi$ do que o composto coordenado de ftalocianina.

Portanto, com base nos resultados obtidos referentes ao item 1.4.2, o material 5,0 % de Co-Porfirina/CP-L6 se mostrou um excelente material catódico para ser aplicado como catalisador da RRO visando a produção de H_2O_2. Dentre as variáveis estudadas (tipo de centro metálico, quantidade incorporada, matriz suporte e comparação com a literatura), este material apresentou um melhor valor de sobrepotencial da RRO, além de preservar a seletividade para H_2O_2 da matriz de CP-L6, e se mostrou altamente eficiente para ser aplicados em sistemas de tratamento de compostos orgânicos via processos oxidativos avançados eletroquímicos utilizando os eletrodos de difusão gasosa, cujo estudo é abordado no Capítulo 2.

1.5 Conclusões Parciais

O Capítulo 1 estudou os efeitos das propriedades estruturais, químicas e físico-químicas de diferentes materiais carbonáceos para a reação de redução do oxigênio para a produção de H_2O_2. Dentre os materiais estudados, CV, C-LIG, GRA, CP-L6 e CP-XE2B, os materiais negros de fumo Printex L6 e XE2B se mostram os mais promissores para serem aplicados como matriz catódica para a RRO via 2 elétrons. Suas excelentes propriedades como: alta área superficial eletroquímica, tamanho de partícula, composição de grupos funcionais oxigenados carboxila foram os responsáveis por desempenhar um papel significativo na eficiência da RRO para produção de H_2O_2. CP-L6 e CP-XE2B apresentaram valores de potencial de início da RRO de -0,15 e -0,10 V vs. Ag/AgCl e $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ de 90,3 ± 0,6 % e 90,0 ± 0,8 %, respectivamente.

Também foi investigado a modificação com compostos coordenando de porfirina com a finalidade de melhorar o desempenho do CP-L6, cujo material se mostrou um dos mais eficientes obtidos anteriormente. Dentre os diferentes M-Porfirina/CP-L6 estudados (Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)) para a geração de H_2O_2 via RRO, o Co-Porfirina/CP-L6 exibiu a maior mudança de potencial para valores mais positivos (450 mV), seguido pelos catalisadores Mn-Porfirina/CPL6 e Zn-Porfirina/CPL6 (130 e 100 mV, respectivamente); essa maior mudança de potencial está associada a melhora no sobrepotencial da RRO da matriz de CP-L6.

O catalisador 5,0% Co-Porfirina/CP-L6 apresentou uma melhora na eletrocatálise da RRO em 72,6%, com seletividade – $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ de 90,2% em relação ao catalisador CP-L6 não modificado. Além disso, o catalisador de 5,0% de Co-Porfirina/CPL6 também apresentou um aumento de 25% na eletrocatálise em comparação com o catalisador de 2,5% de Co-Porfirina/CP-L6. O efeito catalítico observado foi atribuído às interações entre o centro metálico cobalto e os intermediários da reação O_2^* e OOH^*, cujas etapas são as cruciais para a RRO via 2 elétrons e, principalmente, às interações eletrônicas $\pi - \pi$ entre o centro metálico cobalto e os sítios ativos presentes na matriz CP-L6 que também facilitaram a eletrossíntese de H_2O_2.

A incorporação do composto coordenado de Co-Porfirina na matriz de CP-L6 se mostrou mais eficiente do que em relação sua incorporação na matriz de CP-XE2B, pelo fato da matriz de CP-L6 apresentar maior teor de ligação C–C sp^2 do que o CP-XE2B, a interação eletrônica $\pi - \pi$ foi mais pronunciado para o material Co-Porfirina/CP-L6. Além disso, o catalisador 5,0% Co-Porfirina/CP-L6 apresentou vantagens em relação ao material referência a

base de ftalocianina, as quais podemos destacar a maior faixa de potencial de trabalho, menor valor de sobrepotencial e menor contribuição de reações paralelas.

Tendo em vista os resultados obtidos no Capítulo 1, é evidente que o material 5,0% de Co-Porfirina/CP-L6 é um excelente material catódico para ser aplicados na confecção de eletrodos de difusão gasosa para a produção de H_2O_2 *in situ* e, posteriormente ser aplicado como catodos em sistema de tratamento de efluentes operando por meio dos processos oxidativos avançados eletroquímicos, cujo tema é abordado no Capítulo 2.

Referências Bibliográficas

1 LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different aop systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 247, p. 125807, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.125807.

2 ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A. N. Hydrogen peroxide generation from O_2 electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review. **Chemosphere**, Oxford, v. 225, p. 588-607, 2019. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.03.042.

3 PAN, Z.; WANG, K.; WANG, Y.; TSIAKARAS, P.; SONG, S. In-situ electrosynthesis of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: a novel strategy for graphite felt activation. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 237, p. 392-400, 2018. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.05.079.

4 MOREIRA, J.; LIMA, V. B; GOULART, L. A.; LANZA, M. R. V. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: quinones and azo compounds employed as redox modifiers. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 248, p. 95-107, 2019. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.01.071.

5 BRILLAS, E. A review on the photoelectro-fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, Oxford, v. 250, p. 126198, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126198.

6 BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, p. 6570-6631, 2009. DOI:10.1021/cr900136g.

7 OTURAN, M. A.; AARON, J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 44, p. 2577-2641, 2014. DOI:10.1080/10643389.2013.829765.

8 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; GONÇALVES, R.; GUARALDO, T. T.; SILVA, R. P.; PEREIRA, E. C.; LANZA, M. R. V. Oxygen reduction reaction: semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of printex l6 carbon black. **Carbon**, Oxford, v. 156, p. 1-9, 2020. DOI:10.1016/j.carbon.2019.09.036.

9 MOLINA-GARCÍA, M. A.; REES, N. V. Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, p. 94669-94681, 2016. DOI:10.1039/c6ra18894j.

10 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**, Oxford, v. 139, p. 1-6, 2014. DOI:10.1016/j.electacta.2014.07.003.

11 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; KRONKA, M. S.; GOULART, L. A.; VERÍSSIMO, N. C.; MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H_2O_2 electrogeneration: the impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 392, p. 56-68, 2020. DOI:10.1016/j.jcat.2020.09.020.

12 KRONKA, M. S.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; ALMEIDA, M. O.; HONÓRIO, K. M.; LANZA, M. R. V. Tailoring the ORR selectivity for h_2o_2 electrogeneration by modification of Printex L6 carbon with 1,4-naphthoquinone: a theoretical, experimental and environmental application study. **Materials Advances**, London, v. 1, p. 1318-1329, 2020. DOI:10.1039/d0ma00290a.

13 LU, Y.; LIU, G.; LUO, H.; ZHANG, R. Efficient in-situ production of hydrogen peroxide using a novel stacked electrosynthesis reactor. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 248, p. 29-36, 2017. DOI:10.1016/j.electacta.2017.07.085.

14 BARROS, W. R. P.; ERENO, T.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. In situ electrochemical generation of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution by using an unmodified gas diffusion electrode. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 2, p. 714-719, 2015. DOI:10.1002/celc.201402426.

15 YEAGER, E. Electrocatalysts for O_2 reduction. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 29, p. 1527-1537, 1984. DOI:10.1016/0013-4686(84)85006-9.

16 YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 38, p. 5-25, 1986. DOI:10.1016/0304-5102(86)87045-6.

17 TREVELIN, L. C.; VALIM, R. B.; CARNEIRO, J. F.; DE SIERVO, A.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Using black carbon modified with nbmo and nbpd oxide nanoparticles for the improvement of H_2O_2 electrosynthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 877, p. 114746, 2020. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114746.

18 PANG, Y.; XIE, H.; SUN, Y.; TITIRICI, M.-M.; CHAI, G.-L. Electrochemical oxygen reduction for H_2O_2 production: catalysts, pH effects and mechanisms. **Journal of Materials Chemistry A**¸ Cambridge, v. 8, p. 24996-25016, 2020. DOI:10.1039/d0ta09122g.

19 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**, Amsterdam v. 495, p. 134-145, 2001. DOI:10.1016/s0022-0728(00)00407-1.

20 COLÓN-MERCADO, H. R.; POPOV, B. N. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 155, p. 253-263, 2006. DOI:10.1016/j.jpowsour.2005.05.011.

21 VERDAGUER-CASADEVALL, A.; DEIANA, D.; KARAMAD, M.; SIAHROSTAMI, S.; MALACRIDA, P.; HANSEN, T. W.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L. Trends in the electrochemical synthesis of H_2O_2: enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering. **Nano Letters**, Washington, v. 14, p. 1603-1608, 2014. DOI:10.1021/nl500037x.

22 GE, X.; SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. W. T.; HOR, T. S. A.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, p. 4643-4667, 2015. DOI:10.1021/acscatal.5b00524.

23 JIANG, K.; ZHAO, J.; WANG, H. Catalyst design for electrochemical oxygen reduction toward hydrogen peroxide. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 30, p. 2003321, 2020. DOI:10.1002/adfm.202003321.

24 MA, R.; LIN, G.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; ZHANG, T.; SHAN, G.; YANG, M.; WANG, J. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. ***npj* Computational Materials**, London, v. 5, p. 78, 2019. DOI:10.1038/s41524-019-0210-3.

25 KULKARNI, A.; SIAHROSTAMI, S.; PATEL, A.; NORSKOV, J. K. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction. **Chemical Reviews**, Washington, v. 118, p. 2302-2312, 2018. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00488.

26 SAMANTA, C. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 350, p. 133-149, 2008. DOI:10.1016/j.apcata.2008.07.043.

27 BU, Y.; WANG, Y.; HAN, G.F.; ZHAO, Y.; GE, X.; LI, F.; ZHANG, Z.; ZHONG, Q.; BAEK, J. B. Carbon-based electrocatalysts for efficient hydrogen peroxide production. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 33, p. 2103266, 2021. DOI:10.1002/adma.202103266.

28 ANANTHARAJ, S.; PITCHAIMUTHU, S.; NODA, S. A review on recent developments in electrochemical hydrogen peroxide synthesis with a critical assessment of perspectives and strategies. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 287, p. 102331, 2021. DOI:10.1016/j.cis.2020.102331.

29 ZHAO, H.; SHEN, X.; CHEN, Y.; ZHANG, S.-N.; GAO, P.; ZHEN, X.; LI, X.-H.; ZHAO, G. A COOH-terminated nitrogen-doped carbon aerogel as a bulk electrode for completely selective two-electron oxygen reduction to H_2O_2. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, p. 6173-6176, 2019. DOI:10.1039/c9cc02580d.

30 LU, Z.; CHEN, G.; SIAHROSTAMI, S.; CHEN, Z.; LIU, K.; XIE, J.; LIAO, L.; WU, T.; LIN, D.; LIU, Y. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials. **Nature Catalysis**, London, v. 1, p. 156-162, 2018. DOI:10.1038/s41929-017-0017-x.

31 ZHOU, W.; XIE, L.; GAO, J.; NAZARI, R.; ZHAO, H.; MENG, X.; SUN, F.; ZHAO, G.; MA, J. Selective H_2O_2 electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via O_2 electroreduction: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 410, p. 128368, 2021. DOI:10.1016/j.cej.2020.128368.

32 KIM, K. J.; KIM, Y. J.; KIM, J. H.; PARK, M. S. The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 131, p. 547-553, 2011. DOI:10.1016/j.matchemphys.2011.10.022.

33 ZHU, Q.; PAN, Z.; HU, S.; KIM, J. H. Cathodic hydrogen peroxide electrosynthesis using anthraquinone modified carbon nitride on gas diffusion electrode. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 2, p. 7972-7979, 2019. DOI:10.1021/acsaem.9b01445.

34 LI, Q.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; LAWRENCE, N. S.; HARTSHORNE, R. S.; JONES, C. J. V.; COMPTON, R. G. A flow system for hydrogen peroxide production at reticulated vitreous carbon via electroreduction of oxygen. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 18, p. 1215-1221, 2014. DOI:10.1007/s10008-013-2250-9.

35 NAVA, J. L.; RECÉNDIZ, A.; GONZÁLEZ, L. G.; CARREÑO, G.; MARTÍNEZ, F. Mass transport and potential studies in a flow-through porous electrode reactor. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 27, p. 381-396, 2009. DOI:10.4152/pea.200903381.

36 KHATAEE, A. R.; SAFARPOUR, M.; ZAREI, M.; ABER, S. Electrochemical generation of H_2O_2 using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: investigation of operational parameters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 659, p. 63-68, 2011. DOI:10.1016/j.jelechem.2011.05.002.

37 SOLTANI, R. D. C.; REZAEE, A.; KHATAEE, A. R.; GODINI, H. Electrochemical generation of hydrogen peroxide using carbon black-, carbon nanotube-, and carbon black/carbon nanotube-coated gas-diffusion cathodes: effect of operational parameters and decolorization study. **Research on Chemical Intermediates**, Dordrecht, v. 39, p. 4277-4286, 2013. DOI:10.1007/s11164-012-0944-8.

38 ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, Oxford, v. 49, p. 2842-2851, 2011. DOI:10.1016/j.carbon.2011.03.014.

39 PÉREZ, T.; CORIA, G.; SIRÉS, I.; NAVA, J. L.; URIBE, A. R. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in a filter-press flow cell using graphite felt as air-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 812, p. 54-58, 2018. DOI:10.1016/j.jelechem.2018.01.054.

40 MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. 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**, New York, v. 7, p. 60-69, 2016. DOI:10.1007/s12678-015-0279-5.

41 LIU, W.; YAO, Y.; FU, O.; JIANG, S.; FANG, Y.; WEI, Y.; LU, X. Lignin-derived carbon nanosheets for high-capacitance supercapacitors. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, p. 48537-48543, 2017. DOI:10.1039/c7ra08531a.

42 LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 17, p. 4888-4907, 2015. DOI:10.1039/c5gc01054c.

43 BRAZIL, T. R.; COSTA, R. N.; MASSI, M.; REZENDE, M. C. Structural, morphological, and thermal characterization of kraft lignin and its charcoals obtained at different heating rates. **Materials Research Express**, Bristol, v. 5, p. 045502, 2018. DOI:10.1088/2053-1591/aab7c2.

44 ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; TREVELIN, L. C.; STETER, J. R.; CARNEIRO, J. F.; FORTI, J. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Electrocatalysis of hydrogen peroxide generation using oxygen-fed gas diffusion electrodes made of carbon black modified with quinone compounds. **Electrocatalysis**, New York, v. 11, p. 338-346, 2020. DOI:10.1007/s12678-020-00591-1.

45 BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 104, p. 12-18, 2013. DOI:10.1016/j.electacta.2013.04.079.

46 CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta_2O_5. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 517, p. 161-167, 2016. DOI:10.1016/j.apcata.2016.03.013.

47 SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 722–723, p. 32-37, 2014. DOI:10.1016/j.jelechem.2014.03.007.

48 CARNEIRO, J. F.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; DIAS, R. M. P.; TITATO, G. M.; SANTOS-NETO, Á. J.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron using ZrO_2-nanostructured gas diffusion electrode. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 351, p. 650-659, 2018. DOI:10.1016/j.cej.2018.06.122.

49 SIMAS, P. S.; ANTONIN, V. S.; PARREIRA, L. S.; HAMMER, P.; SILVA, F. L.; KRONKA, M. S.; VALIM, R. B.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Carbon modified with vanadium nanoparticles for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**, New York, v. 8, p. 311-320, 2017. DOI:10.1007/s12678-017-0366-x.

50 CHEN, K.; LIU, K.; AN, P.; LI, H.; LIN, Y.; HU, J.; JIA, C.; FU, J.; LI, H.; LIU, H.; LIN, Z.; LI, W.; LI, J.; LU, Y. R.; CHAN, T. S.; ZHANG, N.; LIU, M. Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction. **Nature Communications**, Berlin, v. 11, p. 4173, 2020. DOI:10.1038/s41467-020-18062-y.

51 JIANG, Y.; LU, Y.; LV, X.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L.; CHEN, W. Enhanced catalytic performance of Pt-free iron phthalocyanine by graphene support for efficient oxygen reduction reaction. **ACS Catalysis**, Washington, v. 3, p. 1263-1271, 2013. DOI:10.1021/cs4001927.

52 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. V. Bisphenol-S removal via photoelectro-Fenton/H_2O_2 process using Co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode. **Separation and Purification Technology**, London, v. 285, p. 120299, 2022. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120299.

53 PEGIS, M. L.; MCKEOWN, B. A.; KUMAR, N.; LANG, K.; WASYLENKO, D. J.; ZHANG, X. P.; RAUGEI, S.; MAYER, J. M. Homogenous electrocatalytic oxygen reduction rates correlate with reaction overpotential in acidic organic solutions. **ACS Central Science**, Washington, v. 2, p. 850-856, 2016. DOI:10.1021/acscentsci.6b00261.

54 DOGUTAN, D. K.; MCGUIRE, R.; NOCERA, D. G. Electocatalytic water oxidation by cobalt(III) hangman β-octafluoro corroles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, p. 9178-9180, 2011. DOI:10.1021/ja202138m.

55 BARAN, J. D.; GRÖNBECK, H.; HELLMAN, A. Analysis of porphyrines as catalysts for electrochemical reduction of O_2 and oxidation of H_2O. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 136, p. 1320-1326, 2014. DOI:10.1021/ja4060299.

56 HAN, Y.; WU, Y.; LAI, W.; CAO, R. Electrocatalytic water oxidation by a water-soluble nickel porphyrin complex at neutral pH with low overpotential. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 54, p. 5604-5613, 2015. DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b00924.

57 HE, T.; ZHANG, C.; WILL, G.; DU, A. Cobalt porphyrin supported on graphene/Ni (111) surface: enhanced oxygen evolution/reduction reaction and the role of electron coupling. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 351, p. 113-118, 2020. DOI:10.1016/j.cattod.2018.10.056.

58 BETONI MOMO, P.; PAVANI, C.; BAPTISTA, M. S.; BROCKSOM, T. J.; OLIVEIRA, K. T. Chemical transformations and photophysical properties of meso-tetrathienyl-substituted porphyrin derivatives. **European Journal of Organic Chemistry**, Weinheim, v. 2014, p. 4536-4547, 2014. DOI:10.1002/ejoc.201402227.

59 HACK, R.; CORREIA, C. H. G.; ZANON, R. A. D. S.; PEZZIN, S. H. Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified hummer's method. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 23, p. 1-11, 2018. DOI:10.1590/s1517-707620170001.0324.

Capítulo 2. Eletrossíntese de H_2O_2 empregando os eletrodos de difusão gasosa e sua aplicação na remoção do bisfenol-S via processos eletroquímicos oxidativos avançados

2.1 Introdução

Os interferentes endócrinos são um grupo de compostos orgânicos caracterizados por causar danos ao sistema endócrino dos seres vivos, prejudicando o bom funcionamento desse sistema. Esta classe de composto orgânico pode causar interferências no sistema corporal dos animais (peixes, aves, répteis e mamíferos) durante a biossíntese hormonal, metabolismo ou atividade hormonal, comprometendo o sistema reprodutor dos animais [1,2]. Em algumas espécies marinhas, a exposição aos interferentes endócrinos pode comprometer os sistemas imunológico e nervoso dessas espécies e alterar os fenótipos dos peixes machos. Da mesma forma, a exposição humana aos interferentes endócrinos pode causar várias doenças, incluindo endometriose e cânceres hormônio-dependentes, como câncer de testículo, próstata e mama [1–3].

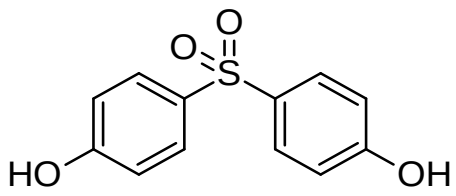
Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *Environmental Protection Agency* – EPA, USA), um interferente endócrino é um *"agente exógeno que interfere com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos"* [4]. Já alguns autores descrevem os interferentes endócrinos como sendo qualquer substância capaz de interagir diretamente ou indiretamente com o sítio regulador dos hormônios que causam desequilíbrio, interferência ou alteração no sistema endócrino [1–3]. Existem uma ampla grama de produtos químicos que são classificadas como interferentes endócrinos, dentre elas destacam-se as substâncias antrópicas, como ftalatos, alquilfenóis, organoclorados, bisfenóis, parabenos, policlorados de bifeninas, pesticidas (inseticidas, herbicidas, fungicidas) e substâncias farmacêuticas e naturais, como estrogênios e fitoestrógenos).

Embora os efeitos negativos dos interferentes endócrinos sejam bem conhecidos, muitas dessas substâncias, como os bisfenóis, ainda são amplamente empregadas na produção de diversos produtos plásticos [5–7]. A exposição humana aos bisfenóis tem sido associada a diversas patologias, com particular destaque para as doenças crónicas, incluindo problemas cardiovasculares e diabetes tipo 2 [6,7]. Dentre os diferentes tipos de bisfenóis, vale destacar o bisfenol-A (BPA) que é um dos produtos químicos com maior volume de produção mundial, sendo utilizado como plastificante [8,10]. No entanto, existem atualmente várias restrições à utilização do BPA, de modo que outros tipos de bisfenóis, cujas restrições e legislação são menos rigorosas, estão sendo utilizados como substitutos [6,10].

2.1.1 Bisfenol S

O bisfenol-S (BPS), também conhecido como 4,4'-sulfonildifenol [$(C_6H_4OH)_2SO_2$], é um sólido cristalino branco à temperatura ambiente que é altamente solúvel em água, e cujas propriedades estão apresentadas na Figura 2.1. O BPS é comumente utilizado como o principal reagente na produção de policarbonato e resinas epóxi. Devido à sua excelente estabilidade em altas temperaturas e resistência à luz solar, e principalmente às regulamentações menos rígidas, o BPS é utilizado como substituto do bisfenol-A (BPA). Os produtos que contêm BPS em sua composição são frequentemente apelidados de "livres de BPA" (ou no inglês, como "BPA-free"). Curiosamente, ao contrário do BPA, existem poucos dados na literatura sobre os efeitos tóxicos e de longo prazo do BPS. Além disso, a semelhança estrutural do BPA e do BPS torna essencial a realização de análises comparativas abrangentes destinadas a investigar os efeitos do BPS no sistema endócrino [6–8,11–13].

Figura 2.1. Propriedades físico-químicas do Bisfenol-S.

Bisfenol S	
 **Fórmula estrutural**	**Fórmula molecular:** $(C_6H_4OH)_2SO_2$ **Peso molecular:** 250,27 g mol^{-1} **Ponto de fusão:** ~ 250 ºC **Solubilidade em água:** 1,1 g L^{-1} (25 ºC)

Fonte: Elaborado pelo autor

Estudos anteriores mostraram que o BPS pode afetar a fertilidade de camundongos fêmeas, mesmo quando administrado em níveis subcrônicos de exposição [12,14]. Poucos estudos relatados na literatura compararam o mecanismo de ação do BPA e do BPS. Um desses trabalhos que merece destaque é o estudo de Macczak A. *et al.* [9] que mostrou que o BPS apresenta um potencial oxidativo substancial nos glóbulos vermelhos em comparação com o BPA. De acordo com os resultados deste estudo, o BPS afeta o organismo humano por meio de intoxicação aguda ou por exposição ocupacional [9]. O BPS pode causar distúrbios no sistema endócrino, afetando as propriedades endócrinas por meio de sua interação no receptor alfa de estrogênio humano, levando a uma redução significativa na secreção de testosterona do corpo [13,14].

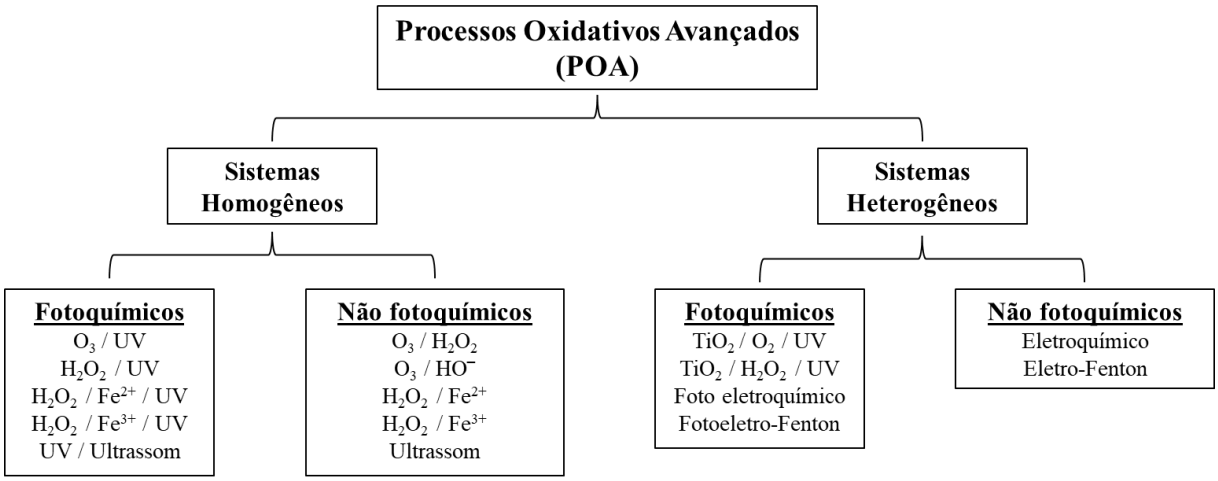
Considerando o uso generalizado do BPS como substituto do BPA em várias indústrias, concentrações significativas de BPS têm sido cada vez mais identificadas em águas superficiais, subterrâneas, águas de esgoto e na água potável; em vista disso, tem havido crescentes preocupações em relação aos efeitos tóxicos do BPS em humanos, animais e no meio ambiente como um todo [13,15]. Nos EUA, houve um aumento acentuado na contaminação média por BPS desde que começou a ser avaliada [8]. Na China, a presença de BPS foi confirmada em lagos e rios afetados por poluição extrema por descarga de resíduos industriais [16,17]. Na tentativa de avaliar a exposição humana ao BPS, Liao *et al.* [10,18] monitorou via análises bioquímicas a urina em vários países asiáticos; o autor detectou a presença de BPS em aproximadamente 81% das amostras investigadas [10,18].

Estudos sobre a remoção de BPS em água/esgoto por meio da aplicação de tratamentos alternativos ainda são escassos na literatura. Os métodos tradicionais de tratamento (incluindo técnicas de tratamento físico-químico ou biológico) empregados para a remoção deste tipo de contaminantes na água/esgoto têm se mostrado bastante ineficientes na degradação/remoção de moléculas com características recalcitrantes encontradas em baixas concentrações. Assim, considerando o risco de contaminação e o contínuo surgimento de novos poluentes que atuam como interferentes endócrinos, a comunidade científica tem buscado explorar técnicas de tratamento inovadoras, de baixo custo e sustentáveis que sejam capazes de garantir a remoção segura desses contaminantes do meio aquático. Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ganharam destaque em relação aos métodos convencionais de tratamento, pelo fato de serem capazes de remover de inúmeros contaminantes orgânicos perigosos, e transformá-los em CO_2, H_2O e ânions inorgânicos.

2.1.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos oxidativos avançados são baseados na utilização do radical hidroxila (•OH), que é um agente oxidativo que apresenta alta reatividade (E^o = 2,8 V vs. EPH – eletrodo padrão de hidrogênio). As reações para obtenção dos radicais hidroxilas ocorrem na presença de oxidantes fortes, tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e semicondutores (TiO_2 ou ZnO) acompanhados ou não de irradiação ultravioleta (UV) [19–26]. Os métodos empregados nos POA estão exemplificados na Figura 2.2, na qual estão divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Figura 2.2. Sistemas empregados nos processos oxidativos avançados (POA).



Fonte: Adaptado de Huang *et al.* [19].

Conforme pode ser observado na Figura 2.2, um dos precursores mais empregados nos POA é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O H_2O_2 é considerado um poderoso agente oxidante (E^o = 1,77 V vs. EPH – eletrodo padrão de hidrogênio) e um precursor do •OH. A produção do •OH é realizada pela combinação do H_2O_2 com radiação UV, conforme observado na Equação 2.1 [20–24].

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2\,HO^{\bullet} \qquad \text{(Equação 2.1)}$$

Ou, em meio ácido, com o H_2O_2 na presença do íon Fe^{2+} com ou sem uso da radiação UV, conforme a Equação 2.2; esses processos são os chamados processos Fenton ou foto-Fenton. Após a formação do •OH, o Fe^{2+} é convertido a Fe^{3+}, entretanto este pode se regenerado conforme as Equações 2.3 e 2.4 [20–24].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \qquad \text{(Equação 2.2)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + HO_2^{\bullet} \qquad \text{(Equação 2.3)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2 \qquad \text{(Equação 2.4)}$$

Uma maneira de melhorar os processos Fenton e foto-Fenton é pela junção com os métodos eletroquímicos de tratamento, chamados como processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) [19–26].

Os PEOA são baseados na aplicação de corrente elétrica em eletrodos que provocam a oxidação de compostos orgânicos por meio de reações redox, que podem se desenvolver por mecanismos diretos (entre o poluente e as superfícies dos eletrodos) ou indiretos (*geração in situ* de espécies oxidantes, como H_2O_2). Além disso, nos processos eletro-Fenton ou foto eletro-

Fenton permitem que o catalisador Fe^{2+} seja rapidamente regenerado pela a transferência direta de elétrons na superfície do eletrodo, de acordo com as Equações 2.5 [20–24].

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(Equação 2.5)}$$

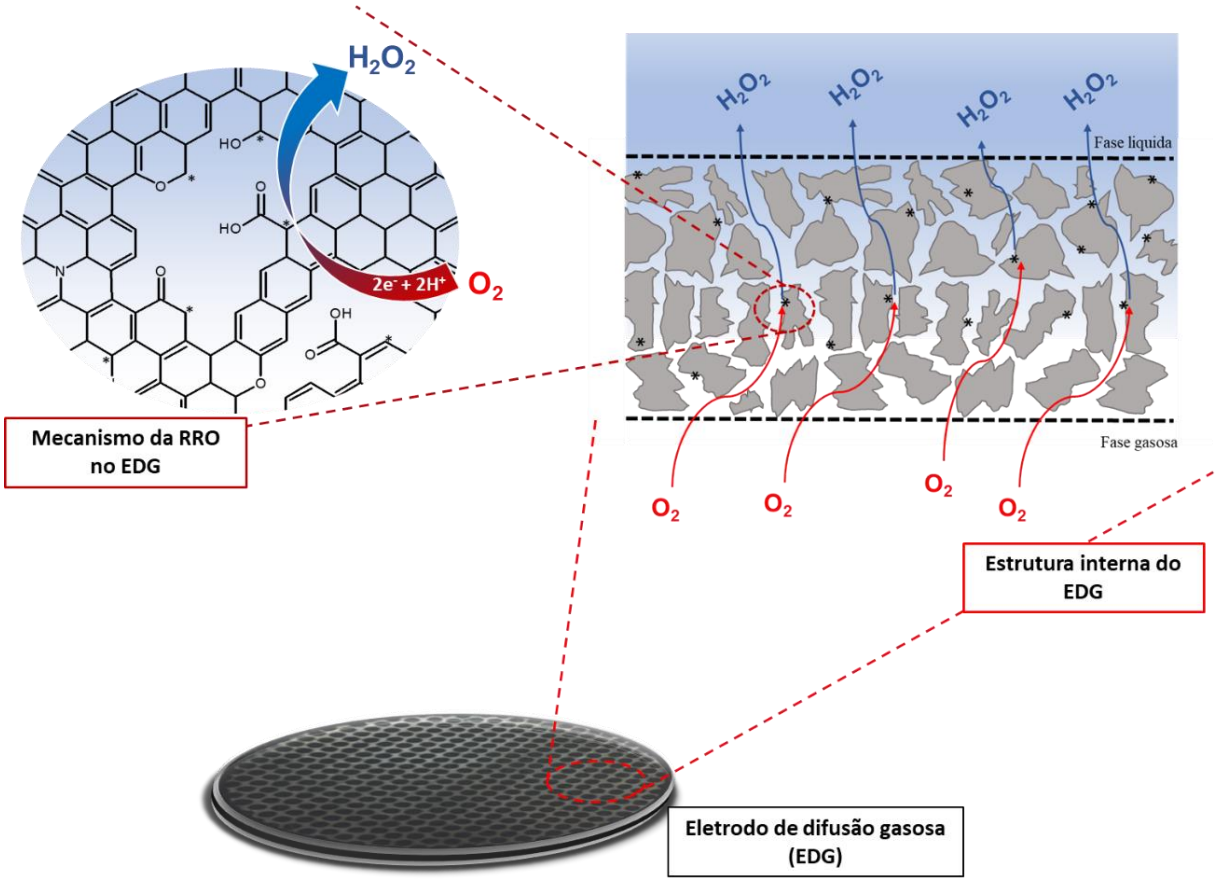
Nos PEOA, a produção contínua e *in situ* do H_2O_2, que pode ser feita a partir das reações de redução do oxigênio (RRO) e empregando eletrodos tridimensionais como os eletrodos de difusão gasosa (EDG), pode elevar muito a eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos pelo fato de i) proporcionar uma quantidade ilimitada do reagente H_2O_2 em solução; ii) oxidação direta na superfície do ânodo; iii) regeneração dos íons Fe^{2+}; e iv) pela alta taxa de geração de •OH. Vale reforçar que a produção eletroquímica de H_2O_2 utilizando os EDG pode ser feita *in loco* (onde uma célula eletroquímica produz e concentra o H_2O_2 para uso posterior) ou *in situ* (no qual o H_2O_2 é constantemente produzido diretamente no meio reacional). Ambos os modos de operação podem ser aplicados em sistemas para o tratamento de efluentes via PEOAs [20–24].

2.1.3 Eletrodos de Difusão Gasosa

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG) são eletrodos tridimensionais compostos por materiais a base de carbono e que permite a redução catódica das moléculas de oxigênio (RRO) para a produção do H_2O_2, conforme discutido no Capítulo 1. A estrutura do EDG é basicamente composta por uma matriz condutora a base de materiais carbonáceos, e por uma fase hidrofóbica, normalmente utiliza-se o politetrafluoroetileno – PTFE, cuja função é impedir que a solução permeie o eletrodo. Este tipo de eletrodo é altamente poroso, composto por uma estrutura com grandes variedades de canais [11,27–30]. Desta forma, o EDG permite que o gás O_2 permeie por entre seus canais, de modo que o O_2 interaja com os sítios ativos presentes na matriz carbonáceas e, deste modo, participando das RRO, conforme apresentado na Figura 2.3.

Resumidamente, o sítio ativo presentes na matriz dos materiais carbonáceos são os carbonos vizinhos a um grupo funcional ativante, normalmente grupo funcionais oxigenados. Esses grupos funcionais deslocam a densidade eletrônica do seu carbono vizinho, tornando-o um sítio para adsorção da molécula de O_2. E assim, dependendo dos fatores de energia de adsorção, impedimento histérico e outras características (conforme discutido no Capítulo 1), a molécula de O_2 é convertida ao intermediário OOH^*, e posteriormente ao H_2O_2 (conforme as Equações 1.4 a 1.6 do item 1.1.1) [31–34].

Figura 2.3 Eletrodo de difusão gasosa, estrutura interna e mecanismos para a produção de H_2O_2 a partir da RRO.



Fonte: Elaborado pelo autor

As reações da RRO nos EDGs ocorrem na parte da superfície do eletrodo, onde o reagente gasoso, no caso o O_2, está em contato com o eletrólito e o catalisador eletroativo (sítio ativo); parte esta chamada de fase tripla. O processo de transferência de massa nos EDGs é controlado predominantemente por difusão, tanto na parte do EDG preenchida com gás quanto na parte preenchida com eletrólito. Isso faz com que o EDG não dependa da solubilidade da molécula de O_2 no eletrólito, cujo fato melhora a eficiência na produção de H_2O_2; e por isso, os EDGs tem-se mostrados muito mais eficiente em relação aos eletrodos planos ou convencionais [35–29].

Os parâmetros que afetam a eficiência dos EDGs são a quantidade de sítio ativos disponíveis; tipo, estrutura porosa e a molhabilidade da matriz de carbono; e diferença de potencial na interface eletrólito/eletrodo afetam a eficiência dos EDGs. Por isso, a escolha do material catódico é importante para ser empregado na composição dos EDGs.

No nosso grupo de pesquisa foram realizados diversos trabalhos empregando os eletrodos de difusão gasosa a base do carbono negro de fumo Printex L6 (CP-L6) para a

produção eletroquímica de H_2O_2 a partir da RRO. Barros *et al*. [38], estudou, por eletrólises em diferentes valores de potencial, o uso de EDG na geração do H_2O_2. Neste trabalho aplicou-se valores de potencial entre -1,4 a -0,4 V, variando em -0,1 V vs. Ag/AgCl, sendo que a concentração máxima de H_2O_2 obtida foi de 176 mg L^{-1} após 90 minutos no potencial de -1,0 V. Outro trabalho, realizado por Valim *et al.* [40], no qual também foi estudado eletrólises por potencial constante, foi observado que diminuindo o valor de potencial há um aumento da geração de H_2O_2 até um potencial ideal, sendo que em valores mais negativos que este há um decréscimo da geração de H_2O_2. Neste caso, a eletrogeração de H_2O_2 atingiu um valor máximo de 182 mg L^{-1} em 90 minutos de experimento no potencial de -1,2 V, já em -1,4 V a concentração diminuiu para 165 mg L^{-1}.

Recentemente, Moreira *et al*. [41] estudaram o empregado de EDGs modificados e não modificados com compostos orgânicos (quinonas e azo compostos) e avaliaram a eletrogeração de H_2O_2 por meio de eletrólises a densidade de corrente constantes (10, 25, 50, 75 e 100 mA cm^{-2}), obtendo um valor próximo de geração de 800 mg L^{-1} após 90 minutos na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} para o EDG sem modificação. Há outros trabalhos reportando o uso de EDG modificados com óxidos e compostos coordenados, como o caso das ftalocianinas para a eletrogeração de H_2O_2 e para a degradação de diversos contaminantes. Barros *et al.* [29], mostraram que a modificação do EDG a base de CP-L6 com 5,0 % de ftalocianina de cobalto (II) produziu o equivalente a 331 mg L^{-1} de H_2O_2, o que correspondeu a 89,7 % de melhora em relação ao CP-L6/EDG não modificado em potencial de 0,9 V. Além disso, Barros *et al.* mostraram que a aplicação combinada de ftalocianina de cobalto com CP-L6 levou a uma redução no consumo energético para a produção do H_2O_2, sendo de 137,7 kWh g^{-1} para o CP-L6/EDG e de 112,1 kWh g^{-1} para o CP-L6/EDG modificado.

O uso destes modificadores favorece a produção eletroquímica de H_2O_2, assim como a diminuição do gasto energético. Pouco trabalhos reportam o uso de compostos coordenados porfirínicos como modificadores de matrizes de carbono e com aplicação em eletrodos de difusão gasosa. Conforme os resultados obtidos no Capítulo 1, a modificação do CP-L6 com 5,0 % de Co-Porfirina se mostrou altamente eficiente para a produção de H_2O_2 via RRO devido as interações $\pi - \pi$ mais pronunciada, favorecendo a eletrocatálise da RRO via 2 elétrons. Além do melhor desempenho dos compostos coordenados de porfirina sobre os de ftalocianina pelo fato de operar sobre um faixa de potencial de trabalho maior, maior eletrocatálise e menor contribuição de reações paralelas, o que pode favorecer o gasto energético.

Tendo em vista esses resultados, é evidente que o material 5,0% de Co-Porfirina/CP-L6 é um excelente material para ser aplicados na confecção de eletrodos de difusão gasosa para a produção de H_2O_2 *in situ*. E, posteriormente ser aplicado como catodos em sistema de tratamento para remoção do Bisfenol S por meio dos processos oxidativos avançados eletroquímicos.

2.2 Objetivos

O objetivo do trabalho também foi investigar o uso de um eletrodo de difusão gasosa (EDG) a base da matriz de carbono Printex L6 (CP-L6) modificado com 5,0 % de Co-Porfirina para a produção eletroquímica de H_2O_2 *in situ* via RRO. O EDG modificado foi empregado para a degradação e mineralização do Bisfenol-S usando diferentes PEOAs, incluindo fotólise (UV-C) e oxidação anódica (OA), e processos combinados envolvendo eletrogeração de H_2O_2, como OA-H_2O_2, OA-H_2O_2/UV-C, eletro-Fenton (EF) e foto eletro-Fenton (FEF).

2.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do Capítulo 2 foram as seguintes:

i) Avaliação do EDG a base de CP-L6 não modificado e modificado com 5,0 % de Co-Porfirina na produção eletroquímica de H_2O_2 via eletrólises a potencial constante;

ii) Comparação dos EDGs em termos de concentração de H_2O_2 máxima atingida, consumo energético, e constante cinética aparente;

iii) Avaliação dos diferentes PEOA na degradação/mineralização do Bisfenol-S empregado o EDG modificado como cátodo;

iv) Avaliação da remoção e mineralização do Bisfenol-S via foto eletro-Fenton de larga duração;

v) Determinação dos intermediários aromáticos e dos subprodutos orgânicos de cadeia curta derivados da degradação do Bisfenol-S via processo foto eletro-Fenton.

vi) Proposta de uma rota de degradação do Bisfenol-S via processos foto eletro-Fenton.

2.3 Procedimento Experimental

2.3.1 Materiais e Reagentes

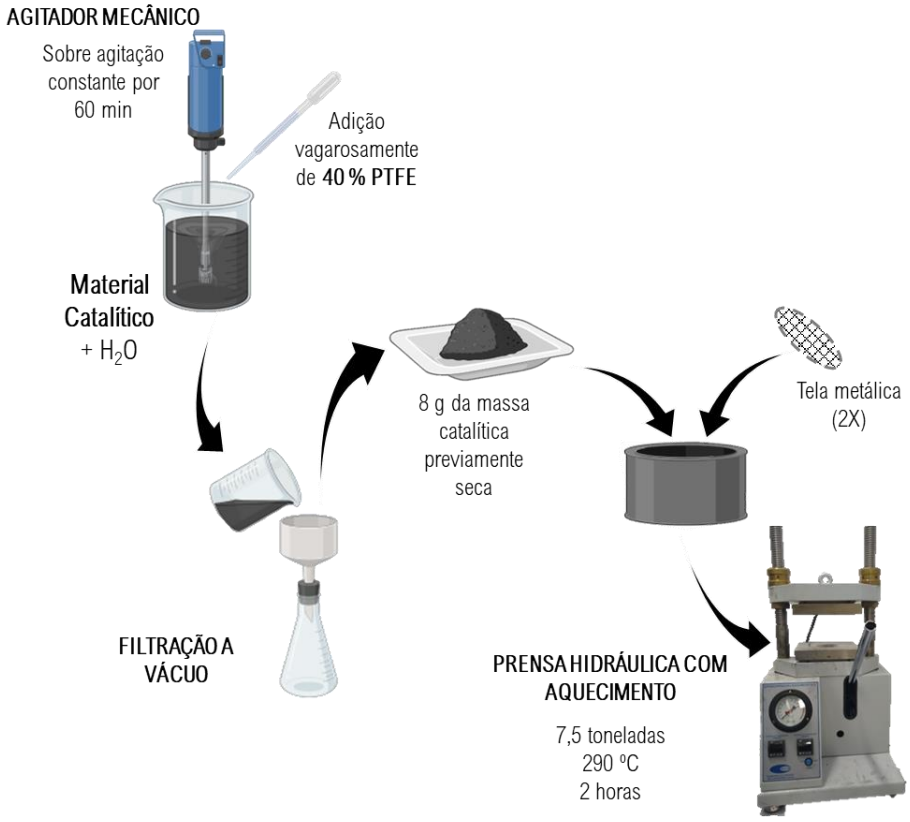
O carbono Printex L6 foi adquirido da Evonik Ltd. (Brasil). Os seguintes reagentes foram usados para realizar os ensaios: álcool isopropílico (Vetec, 99,5%), sulfato de potássio (Sigma-Aldrich, 99%), ácido sulfúrico (Vetec, 97,8%), dispersão de politetrafluoroetileno 60% massa/massa (PTFE – Uniflon), molibdato de amônio (Sigma-Aldrich, 99%), sulfato de ferro (II) heptahidratado (Synth, 99%), Bisfenol S (AlfaAesar, 99%) e Acetonitrila (Vetec, 99%). As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (sistema Milli-Q com resistividade >18 MΩ cm).

2.3.2 Preparação Eletrodos de difusão gasosa a base de carbono

Para a preparação da massa catalítica foi misturado 40 g do CP-L6 em 400 mL de água ultrapura, mantendo-se em agitação por 30 minutos; em seguida foi adicionado vagarosamente 44,5 g da dispersão de PTFE (60 %), mantendo em agitação por 60 minutos. A massa catalítica foi filtrada a vácuo e seca a 120 ºC por 45-60 min. Para a confecção do EDG não modificado, 8 g da massa catalítica (previamente seca), contendo carbono amorfo Printex L6 e 40% (massa/massa) de PTFE, foi adicionada entre duas telas de aço inoxidável perfuradas uniformemente (com área de 20 cm^2). O material foi submetido a pressão de 7,5 toneladas e a uma temperatura de 290 ºC por 2 horas. O procedimento de confecção do eletrodo de difusão gasosa está ilustrado na Figura 2.4.

No caso do EDG modificado com 5,0% de Co-Porfirina, o processo para confecção foi igual ao descrito anteriormente, com exceção dos 40 g serem compostos por CP-L6 e Co-Porfirina na proporção de 95,0/5,0% massa/massa, respectivamente.

Figura 2.4. Etapas realizadas para a preparação do eletrodo de difusão gasosa (EDG).

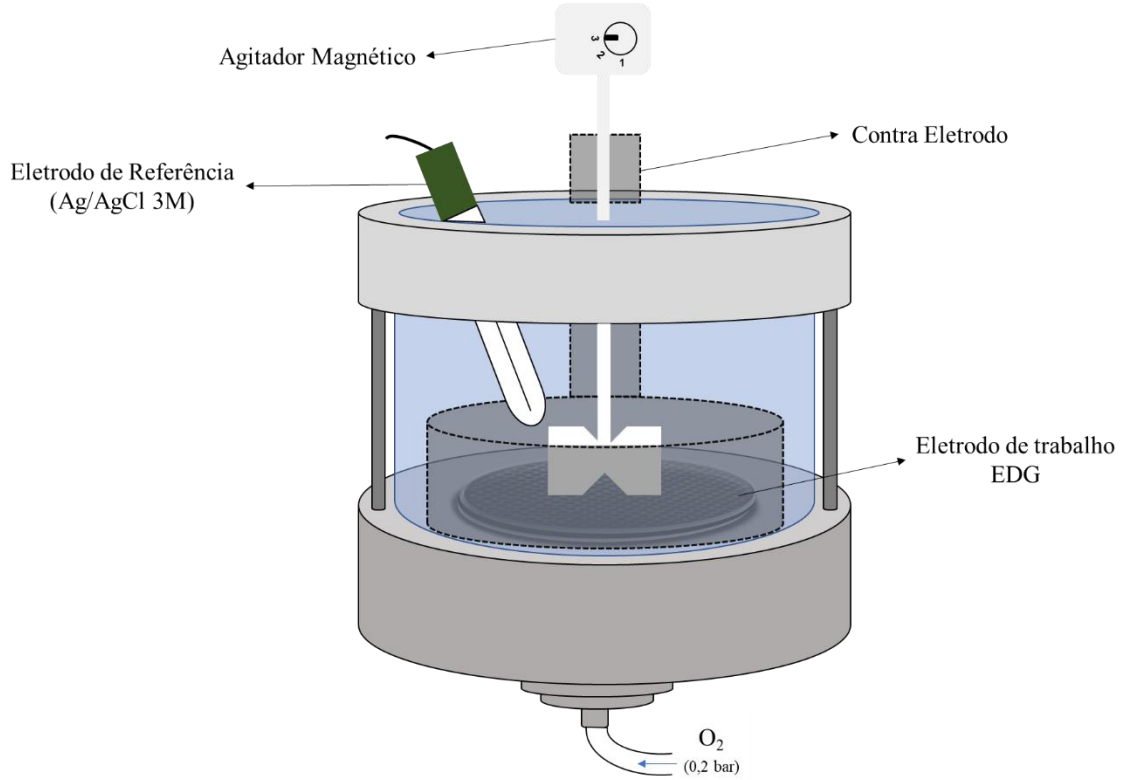


Fonte: Elaborado pelo autor

2.3.3 Eletrogeração de H_2O_2 empregado o EDG

Para avaliar a produção eletroquímica de H_2O_2, foram realizados estudos eletroquímicos utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados e não modificados em uma célula eletroquímica não dividida (revestida com um banho termostático a 25 ºC). A célula eletroquímica era composta pelo eletrodo de trabalho (EDG), um contra eletrodo de platina, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M, como pode ser visto na Figura 2.5. O eletrodo de trabalho está localizado na parte inferior da célula eletroquímica fixado por um flange acoplado a um sistema com conexão de gás O_2. Este compartimento é constantemente pressurizado a 0,2 bar de gás O_2. A pressão de 0,2 bar de gás O_2 é amplamente utilizada em outros estudos do nosso grupo de pesquisa, e sendo esta, a condição ideal utilizada pois mantém constantemente o EDG saturado com oxigênio.

Figura 2.5. Ilustração da célula eletroquímica empregada para os ensaios de produção do H_2O_2 com os eletrodos de difusão gasosa.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para avaliação da produção eletroquímica de H_2O_2, foram realizadas eletrólises a potencial constante de: -0,50; -1,00; -1,50; -1,75; -2,00; -2,25; e -2,50 V utilizando um bipotenciostato da Auto lab PGSTAT 302N acoplado com uma unidade de alta corrente (BSTR-10 A). O eletrólito suporte empregado foi 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 em pH 2,5, ajustado com H_2SO_4.

2.3.4 Quantificação do H_2O_2 e cálculo do consumo energético

A quantidade de H_2O_2 eletrogerado foi quantificado por espectrofotometria de Absorção no UV-Vis (λ = 350 nm) utilizando uma solução de molibdato de amônio (2,4 x 10^{-3} mol L^{-1}), a qual forma um complexo de coloração amarela na presença do H_2O_2. Alíquotas de 0,5 mL foram coletadas durante a eletrólise e adicionadas a uma solução contendo 4 mL de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. A quantificação foi realizada utilizando espectrofotômetro UV-1900 (Shimadzu). O método analítico proposto e tem sido utilizado amplamente em trabalhos do nosso grupo de pesquisa [27,29,30,38,41–43].

O consumo energético em kWh kg^{-1} foi calculado utilizando a Equação 2.6, na qual E é o potencial de célula (em V), I é a corrente (em A), t é o tempo (em h), V é o Volume (em L) e C_{H2O2} é a concentração de H_2O_2 em (mg L^{-1}).

$$\text{C. E. (kWh kg}^{-1}) = 1000\ \frac{E\ .\ I\ .\ t}{V\ .\ C_{H_2O_2}} \qquad \text{(Equação 2.6)}$$

2.3.5 Ensaios de degradação do Bisfenol-S via PEOA

Os experimentos eletroquímicos envolvendo a degradação do Bisfenol-S foram realizados na mesma configuração de célula eletroquímica descrita anteriormente, entretanto foi acoplado uma lâmpada UV-C. A fonte de irradiação UV-C empregada foi a seguinte: lâmpada monocromática de mercúrio Pen-Ray (modelo 11SC-2.12_90-0012-01) a 254 nm e 4.750 $mWcm^{-2}$.

Os ensaios de degradação foram realizados utilizando os seguintes PEOA: (i) oxidação anódica (OA); (ii) apenas radiação UV-C; (iii) oxidação anódica via eletrogeração de H_2O_2 com EDG (OA-H_2O_2); (iv) oxidação anódica via eletrogeração de H_2O_2 com EDG sob radiação UV-C (OA-H_2O_2-UV-C); (v) processo eletro-Fenton (EF); e (vi) processo foto eletro-Fenton (FEF).

Uma solução aquosa contendo 50 mg L^{-1} de BPS e 0,1 mol L^{-1} K_2SO_4, em pH 2,5 ajustado com H_2SO_4, foi utilizada para realizar dos ensaios de degradação. Um potencial constante de -1,50 V vs. Ag/AgCl foi aplicado por 90 min a uma temperatura de 25 ºC. Para os ensaios de degradação via eletro-Fenton e foto eletro-Fenton, foi utilizada como fonte de Fe^{2+}, 0,10 mmol L^{-1} de o $FeSO_4.7H_2O$.

2.3.6 Análise de acompanhamento

Antes de realizar as análises, todas as amostras coletadas foram filtradas com um filtro de cromatila Xtra Pet de 25 mm x 0,45 um (diâmetro x tamanho de poro). O Bisfenol-S foi monitorado nos ensaios por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, High-performance liquid chromatography – HPLC) usando um sistema Shimadzu 20A LC acoplado ao detector UV/Vis (254 nm). As análises foram realizadas usando uma coluna Varian C18 (5,0 μm; 250 × 4,60 mm i.d.) eluída isocraticamente a uma taxa de fluxo de 0,6 mL min^{-1} com fase móvel de 60:40 acetonitrila/água (v/v) a 40 ºC e volume de injeção de 20μL.

A mineralização do BPS foi monitorada por meio da análise de carbono orgânico total (do inglês, total organic carbon – TOC) utilizando um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPN. A análise por TOC indica a taxa de mineralização do composto orgânico em estudo, por meio da determinação do teor de carbono orgânico presente na amostra. A taxa (em termos percentuais) de mineralização foi calculada usando a Equação 2.7.

$$TOC_{remoção}\ (\%) = \frac{(TOC_0 - TOC)}{TOC_0} x100\% \qquad \text{(Equação 2.7)}$$

onde TOC_0 representa o valor de concentração inicial de Bisfenol-S no tempo 0 e TOC é o valor de concentração de BPS em um tempo específico t. O valor de $TOC_{remoção}$ (%) é um excelente parâmetro para mostrar a eficiência dos processos de tratamento via PEOA.

Para a quantificação dos subprodutos de cadeia curta (ácidos orgânicos alifáticos) formados durante o processo de degradação foi utilizado um sistema de cromatografia iônica - 174 modelo 850 Professional IC, acoplado a um módulo 940 Professional IC 175 (da Metrohm) com detector condutivo 580 IC. A coluna empregada foi da Metrohm, modelo Metrosep Ácidos Orgânicos 250/7,8 mm. As condições de análises foram: fase móvel composta por 0,075 mol L^{-1} H_2SO_4, sobre uma taxa de fluxo de 0,5 mL min^{-1}, temperatura do forno de 60 ºC e volume de injeção de 20 µL.

Os intermediários aromáticos derivados de Bisfenol-S foram identificados por LC-MS TOF 6230 (modelo Agilent 1260 Infinity) com uma interface de eletrospray operando sob as seguintes condições: modo de polaridade de íons como negativo, nebulizador a 50 psi, gás de secagem a 10,0 L min^{-1}, temperatura do gás a 325°C, V_{Cap} de 3500 V e voltagem do skimmer de 65 V. A análise foi realizada usando uma coluna Zorbax Eclipse Plus C-18 (4,6 mm × 100 mm; 3,5 µm) a uma taxa de fluxo de 0,15 mL min^{-1} com acetonitrila:água 70:30 e volume de injeção de 5 µL.

2.4 Resultados e Discussão

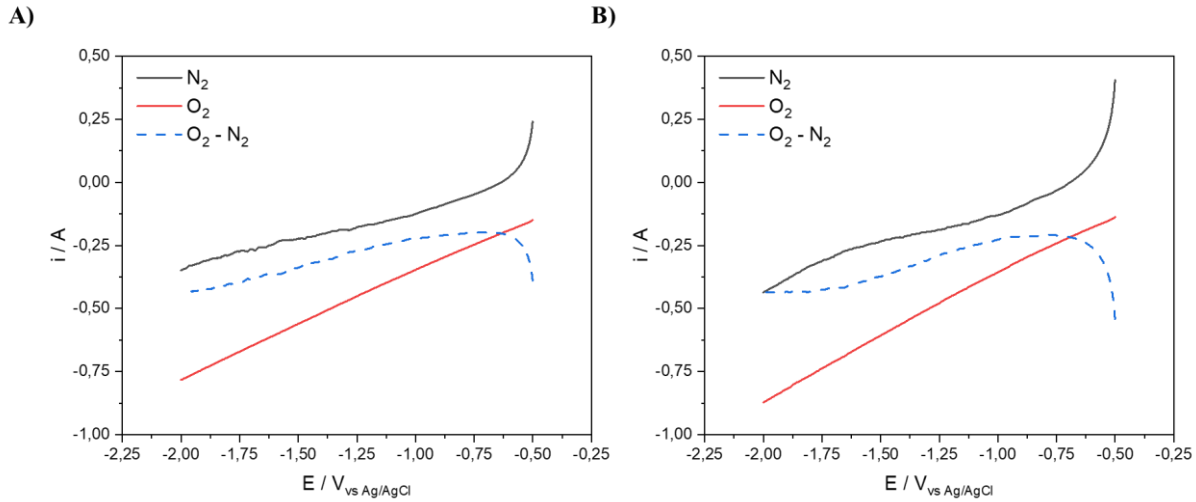
2.4.1 Eletrogeração de H_2O_2 utilizando o EDG

2.4.1.1 Caracterização eletroquímica

Os comportamentos eletroquímicos dos EDGs não modificado e modificado com 5,0 % de Co-Porfirina foram avaliados por voltametria de varredura linear na faixa de potencial entre -0,5 e -2,0 V vs. Ag/AgCl em fluxo de N_2 e de O_2, conforme mostrado na Figura 2.6. Como pode ser observado, com o aumento no potencial aplicado, ocorre um aumento os valores de correntes para ambos os fluxos. Quando o EDG está sobre fluxo de N_2, os valores de corrente estão relacionados a reações de redução de H^+ para a produção de H_2; já em fluxo de O_2, observa-se que os valores de correntes são superiores ao de N_2, devido a presenças das reações associadas a RRO. Vale a pena reforçar que não é possível distinguir o caminho do mecanismo da RRO, entretanto pelo fato dos resultados obtidos via estudo hidrodinâmico utilizando os eletrodos de RRDE (resultados apresentados no Capítulo 1), mostra que a matriz de CP-L6 induz a RRO para predominantemente à produção de H_2O_2.

Na Figura 2.6 também são mostrados os perfis de corrente resultante da subtração do voltamograma de varredura linear em fluxo de O_2 do voltamograma em fluxo de N_2 (linha tracejada azul - perfil $O_2 – N_2$). Neste perfil, é observado apenas as reações referentes a RRO, eliminando as reações paralelas (reação de redução do H^+) e os valores de correntes capacitivas inerentes da estrutura do EDG. Nota-se que os valores de corrente referentes a RRO são ligeiramente maiores para o EDG modificado com Co-Porfirina do que para o EDG não modificado. Este fato se deve possivelmente pelo efeito eletrocatalítico que o catalisador Co-Porfirina produz sobre a matriz de carbono CP-L6, conforme visto na Capítulo 1, cujo efeito observado foi o deslocamento das reações da RRO para valores de potencial mais positivos.

Figura 2.6 Voltamograma de varredura linear realizado para o CP-L6/EDG **(A)** e Co-Porfirina/CP-L6/EDG **(B)**. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2,5 ajustado com H_2SO_4; Faixa de potencial -0,5 a -2,0 V a 50 mVs^{-1} sob pressão de 2 bar de N_2 (linha preta) e O_2 (linha vermelha. Perfil de subtração do O_2 – N_2 está representada na linha tracejada azul.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.4.1.2 Eletrogeração de H_2O_2

A eletrogeração de H_2O_2 *in situ* foi realizada por eletrólise a potencial constante de -0,5; -1,00; -1,50; -1,75; -2,00; -2,25 e -2,50 V vs. Ag/AgCl com duração de 90 min para os EDG não modificado e EDG modificado com Co-Porfirina. A Figura 2.7 mostra a concentração de H_2O_2 eletrogerado *in situ* durante as eletrólises para o CP-L6/EDG (Figura 2.7 – A) e o Co-Porfirina/ CP-L6/EDG (Figura 2.7 – B). Como pode ser observado, há um aumento linear e progressivo na produção eletroquímica de H_2O_2 nos primeiros 20 minutos. Após 60 minutos de eletrólise, a concentração de H_2O_2 atinge um patamar constante e estável sem nenhum aumento significativo; este efeito está atribuído à ocorrência de reações paralelas, tal como reações de oxidação do H_2O_2 na superfície do ânodo (Equação 2.8). Assim a taxa de formação de H_2O_2 no cátodo se equilibra com a taxa de decomposição de H_2O_2 no ânodo. Outras reações paralelas que podem levar a ocorrência do patamar são a redução do H_2O_2 para H_2O no cátodo (Equação 1.3) e a auto decomposição do H_2O_2 no seio da solução (Equação 2.9) [11].

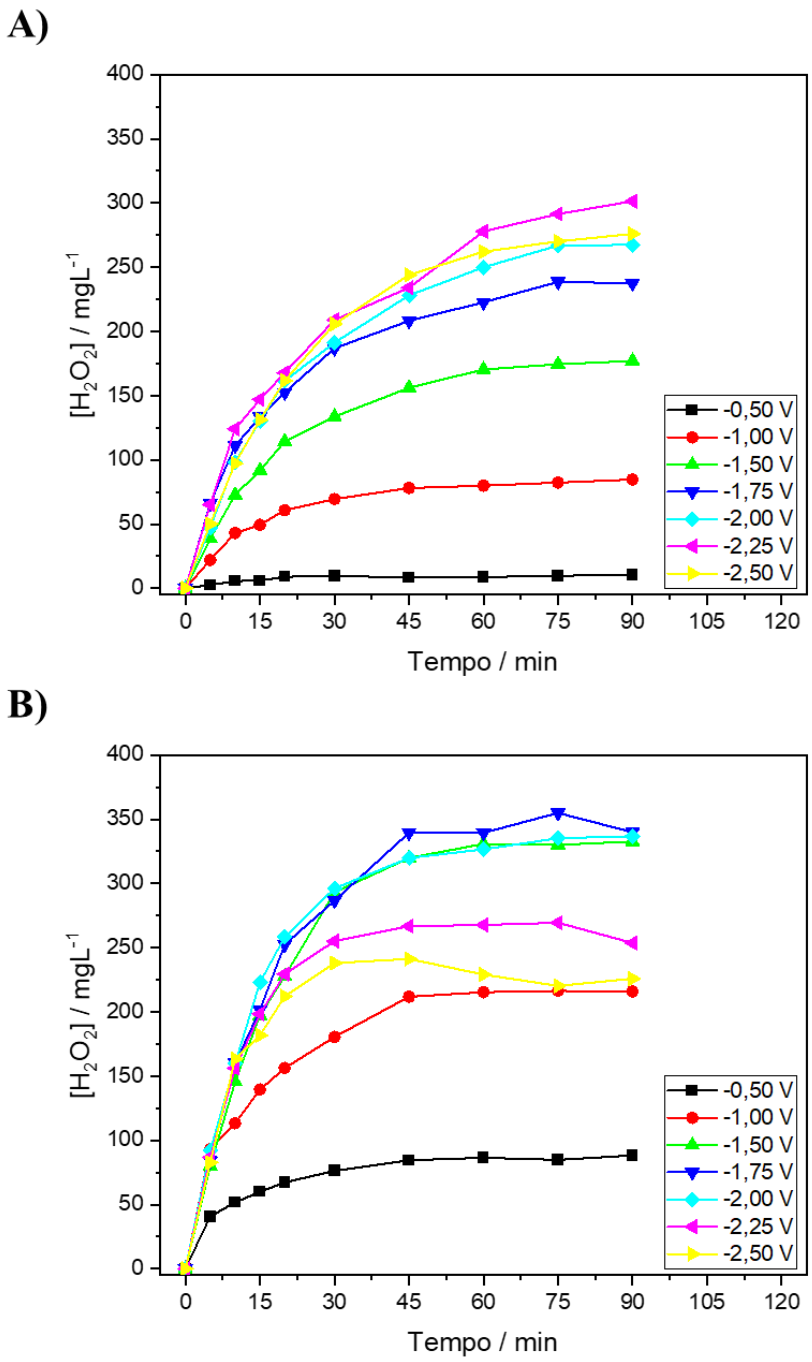
$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(Equação 2.8)}$$

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O \qquad \text{(Equação 2.9)}$$

Além disso, é possível observar que conforme o potencial aplicado no catodo é aumentado, leva a um aumento na produção de H_2O_2. Curiosamente para o CP-L6/EDG, após o potencial de -2,25 V, observou-se uma diminuição na geração de H_2O_2; este resultado mostra

que no potencial de -2,50 V ou superior, o número de elétrons injetados no sistema promove a RRO via $4e^-$ ou a influência das reações paralelas são mais intensas, e, portanto, ocorre uma diminuição na produção de H_2O_2. A aplicação do potencial de -2,25 V levou à maior geração de H_2O_2, com a produção máxima de 301,5 mg L^{-1} de H_2O_2 após 90 min de experimento.

Figura 2.7. Eletrogeração de H_2O_2 utilizando o **(A)** CP-L6/EDG e **(B)** Co-Porfirina/CP-L6/EDG; os experimentos foram realizados no potencial aplicado de -0,50, -1,0, -1,50, -1,75, -2,00, -2,25 e -2,50 V vs. Ag/AgCl 3M usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, em pH 2,5, como eletrólito suporte.

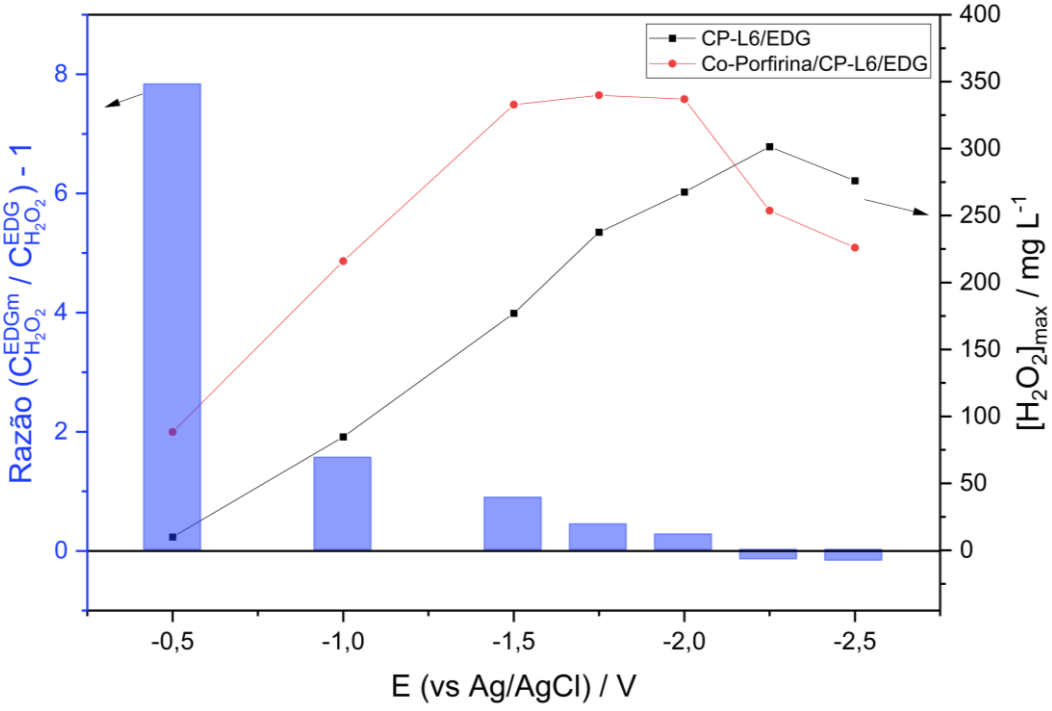


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o EDG modificado (Figura 2.7–B), a concentração máxima obtida para H_2O_2 foi obtida no potencial de -1,75 V vs. Ag/AgCl com valor de 340 mg L^{-1}, seguida do potencial de -1,50 V com um valor de H_2O_2 de 332,7 mg L^{-1}. Nestas mesmas condições, a geração de H_2O_2 para o CP-L6/EDG foi de 237,5 e 177,1 mg L^{-1} no tempo de 90 min, nos potenciais de -1,75 e -1,50 V, respectivamente. O EDG modificado permitiu gerar uma quantidade de H_2O_2 de 1,43 e 1,88 vezes maior nestas respectivas condições, conforme observado no gráfico de barras na Figura 2.8.

Portanto, a eletrogeração de H_2O_2 máxima produzida pelo CP-L6/EDG não modificado foi obtida no potencial de -2,25 V vs. Ag/AgCl, enquanto quando o EDG está modificado com Co-Porfirina, a concentração máxima ocorreu em potencial menos negativos, sendo de -1,75 V vs. Ag/AgCl, conforme é possível observar na Figura 2.8. Vale a pena enfatizar que, conforme os resultados obtidos no Capítulo 1, cujo indício de que a modificação de Co-Porfirina da matriz de CP-L6 tem um efeito de deslocar o potencial da RRO para valores mais positivos sem afetar a seletividade da matriz de CP-L6. Este efeito eletrocatalítico é evidente também nos resultados empregando o EDGs, nos quais observou-se o deslocamento de potencial na ordem de 500 mV, e a seletividade para a geração de H_2O_2 foi mantida, onde a produção de H_2O_2 foi mantida na ordem de 300-350 mg L^{-1}.

Figura 2.8. Correlação da quantidade máxima de H_2O_2 eletrogerado (mg L^{-1}) para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG e a razão da $[H_2O_2]_{EDGm}/[H_2O_2]_{EDG}$ nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Co-Porfirina/CP-L6/EDG desloca o início da RRO para valores mais positivos, e assim, obtém-se uma maior produção eletroquímica de H_2O_2 em menores sobrepotenciais (menor que -2,0 V vs. Ag/AgCl). No entanto, o catalisador a base de cobalto, assim como outros metais como Zr, Fe, Cu, Ta, Pd, Nb e Mo [28,44–47], não apenas deslocam o potencial de início da RRO, mas também as reações paralelas, como a reação de desprendimento de H_2, conforme a Equação 2.10. Em valores de potencial elevados, a reação de desprendimento do hidrogênio tem forte influência sobre os materiais carbonáceos, e assim, o EDG modificado perde sua eficiência para a geração de H_2O_2. O mesmo efeito é observado para o EDG não modificado, entretanto em valores de potenciais maiores que -2,25 V, onde é possível observar o decaimento na concentração de H_2O_2 máxima.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{(Equação 2.10)}$$

Outra reação parasita que pode estar atrelado ao decaimento na geração de H_2O_2 em valores de potencial maiores é a reação de redução do O_2 via transferência de 4 elétrons (Equações 1.2 e 1.3), onde o potencial aplicado é suficiente para promover a formação da molécula de H_2O em quantidades maiores, e assim, a eficiente de corrente para a produção de H_2O_2 diminui. Assim, a perda de H_2O_2 pode ser atribuída a essas reações parasitas, sendo que para o EDG modificado ocorre em valores de potencial menores do que para EDG. Por esta razão, o Co-Porfirina/CP-L6/EDG apresentou menores valores de H_2O_2 eletrogerado em comparação com CP-L6/EDG nos potenciais de -2,25 e -2,5 V vs. Ag/AgCl.

2.4.1.3 Análise da constante cinética da produção de H_2O_2

A produção eletroquímica de H_2O_2 a partir das RRO, cuja reação química está representada na Equação 1.1, depende das concentrações das espécies O_2 e dos íons H^+, e, portanto, a velocidade da reação é expressa conforme a Equação 2.11.

$$v = k\,[O_2][H^+] \qquad \text{(Equação 2.11)}$$

Considerando que o EDG atua favorecendo a transferência de massa de O_2, e consequentemente, um suprimento de O_2 na interface do eletrodo praticamente infinito e constante; assim como a concentração de íons H^+, cuja concentração é alta devido ao meio eletrólito ser ácido (pH 2,5), pode-se considerar que a concentração de ambas as espécies O_2 e H^+ são praticamente constantes, e que não tem atuação na velocidade cinética da RRO. Desta forma, a velocidade de reação para a produção de H_2O_2 para os 20 primeiros minutos, cuja concentração de H_2O_2 aumenta linearmente, apresentaria um comportamento cinético de

pseudo-ordem zero, e seria expressa em função de um constante de velocidade aparente (k_{app}), conforme a Equação 2.12.

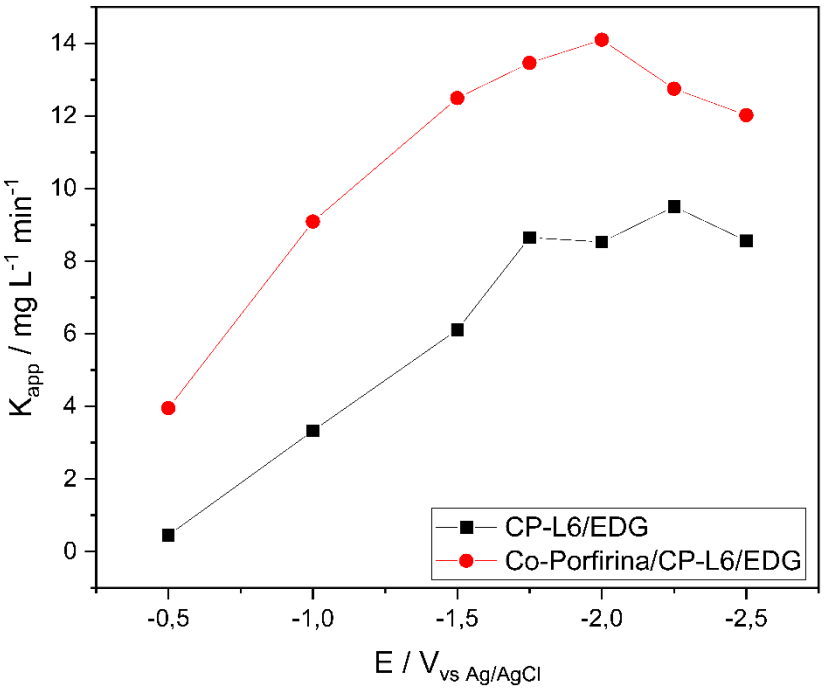
$$v = k_{app} \qquad \text{(Equação 2.12)}$$

Considerando os 20 primeiros minutos de eletrólise para a produção de H_2O_2, foi estimada a constante cinética aparente (k_{app}) para todos os potenciais aplicados a partir do coeficiente angular da reta do gráfico de concentração de H_2O_2 em função do tempo. Os valores da constante cinética aparente para o CP-L6/EDG e para o Co-Porfirina/CP-L6/EDG está mostrado na Figura 2.9.

O Co-Porfirina/CP-L6/EDG exibiu valores de k_{app} de quase duas vezes maiores do que em relação ao CP-L6/EDG, mostrando que o EDG modificado apresenta uma taxa de produção de H_2O_2 mais acentuada do que o EDG não modificado. No potencial de -2,0 V vs. Ag/AgCl, o Co-Porfirina/CP-L6/EDG apresentou um valor de k_{app} máximo de 14,1 mg L^{-1} min^{-1}; este valor está notavelmente próximo ao valor de k_{app} em -1,75 V, sendo de 13,50 mg L^{-1} min^{-1}, cujo potencial foi o que apresentou a máxima geração de H_2O_2 acumulada. O maior valor de k_{app} obtido para o CP-L6/EDG foi de 9,5 mg L^{-1} min^{-1} no potencial de -2,25 V; cujo mesmo potencial que foi obtida a máxima concentração de H_2O_2.

Os maiores valores de k_{app} para o EDG modificado em relação ao EDG não modificado, provavelmente é devido a influência do mecanismo eletrocatalítico do catalisador Co-Porfirina sobre a matriz de CP-L6, além da própria produção do H_2O_2 diretamente no centro metálico. Além disso, de acordo com os resultados cinéticos, o deslocamento de potencial da RRO para valores mais positivos que o catalisador Co-Porfirina exerce sobre o CP-L6, os valores máximos obtidos tanto para a produção de H_2O_2 quanto para a k_{app} pode estar associado a menores interferências das reações em paralelo com a produção de H_2O_2.

Figura 2.9. Constante cinética aparente (mg L^{-1} min^{-1}) para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.4.1.4 Análise do consumo energético na produção de H_2O_2

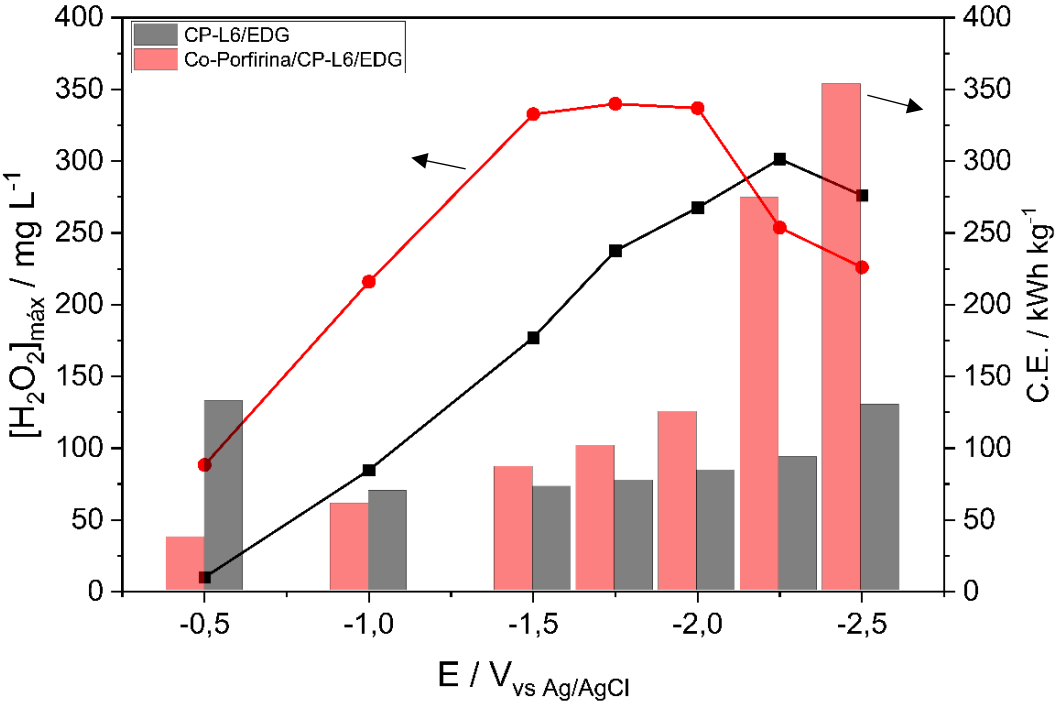
Um parâmetro importante como forma de avaliar a eficiência de produção é a quantificação do consumo energético envolvido durante a produção eletroquímica de H_2O_2, para isto o consumo energético (C.E.) foi calculado, em kWh kg^{-1}, utilizando a Equação 2.6. O consumo energético permite uma avaliação no consenso econômico, ou seja, averiguar em qual condição de operação é mais economicamente viável.

A Figura 2.10 mostra os valores de consumo energético (C.E.) obtidos para todos os experimentos realizados nos potenciais estudados e para ambos os EDGs. Para o CP-L6/EDG, no potencial de -2,25 V vs. Ag/AgCl produziu uma concentração máxima de H_2O_2 de 301,5 mg L^{-1} e um consumo energético de 93,3 kWh kg^{-1}. Neste potencial, o Co-Porfirina/CP-L6/EDG apresentou um valor de consumo energético superior, de 274,4 kWh kg^{-1} (e 253,6 mg L^{-1} de H_2O_2 gerado), o que comprova que nestas condições o uso do eletrodo modificado é inviável economicamente, isso está relacionado pela influência das reações paralelas que ocorrem para o EDG modificado em potencial mais elevados.

No potencial de -1,75 V vs. Ag/AgCl, cujo EDG modificado apresentou a maior geração de H_2O_2 (340,0 mg L^{-1}), o consumo energético foi de 101,2 kWh kg^{-1}. Entretanto, analisando o potencial de -1,50 V vs. Ag/AgCl, o Co-Porfirina/CP-L6/EDG apresentou um consumo

energético menor, de 86,6 kWh kg^{-1} e uma produção ligeiramente inferior de 332,7 mg L^{-1} em relação ao potencial de -1,75 V. Nestas condições, o CP-L6/EDG apresentou um consumo energético de 72,5 e 76,9 kWh kg^{-1} e uma produção de H_2O_2 de 177,1 e 237,5 mg L^{-1}, para os potenciais de -1,50 e -1,75 V vs. Ag/AgCl, respectivamente.

Figura 2.10. Consumo energético em kWh kg^{-1} para CP-L6/EDG e Co-Porfirina/CP-L6/EDG nos diferentes potenciais aplicado, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor

Com base nos resultados obtido, em função da produção de H_2O_2 e do consumo energético envolvido no processo, podemos concluir que a aplicação na produção eletroquímica de H_2O_2 do Co-Porfirina/CP-L6/EDG via eletrólise em potencial constante em -1,50 V vs. Ag/AgCl é a que se mostrou mais ideal, pelo fato do EDG modificado apresentar um valor muito superior na produção de H_2O_2 e com um consumo energético próximo ao do EDG não modificado. Além disso, a aplicação do Co-Porfirina/CP-L6/EDG no potencial de -1,50 V apresentou valores muito próximos de geração de H_2O_2 (com diferença de ~ 7 mg L^{-1}) e um consumo energético de 14,4 % menor em relação ao potencial de -1,75 V vs. Ag/AgCl.

Portanto, nossos resultados mostram que o EDG com composição de 5,0% de Co-Porfirina/CP-L6 é um excelente e promissor cátodo para aplicação na geração de H_2O_2, tanto em termos de produção quando de consumo energético, em processos oxidativos avançados eletroquímicos.

2.4.2 Degradação do Bisfenol-S via PEOA

2.4.2.1 Análise dos diferentes PEOAs na degradação do Bisfenol-S

A eficiência do processo de degradação do Bisfenol-S (BPS), com concentração de 50 mg L^{-1}, empregado o Co-Porfirina/CP-L6/EDG foi avaliada pelos diferentes processos oxidativos avançados eletroquímicos (PEOA): (i) oxidação anódica (OA); (ii) apenas radiação UV-C; (iii) oxidação anódica via eletrogeração de H_2O_2 com EDG (OA-H_2O_2); (iv) oxidação anódica via eletrogeração de H_2O_2 com EDG sob radiação UV-C (OA-H_2O_2-UV-C); (v) processo eletro-Fenton (EF); e (vi) processo foto eletro-Fenton (FEF). Para fins de comparação, a realização do processo OA, o EDG foi pressurizado com 0,2 bar de gás N_2, além da saturação do eletrólito, de modo a não produzir eletroquimicamente o H_2O_2, e assim, manter os parâmetros de intensidade de corrente nos eletrodos (ânodo e cátodo).

A Figura 2.11 mostra os resultados obtidos da degradação do BPS em função do tempo. Como pode ser observado, a não produção eletroquímica de H_2O_2 nos processos OA e fotólise (apenas UV-C) levou a uma baixa eficiência de degradação, com apenas 20 e 30 % de remoção de BPS, respectivamente. Esta baixa taxa de degradação é razoável no sentido de que o processo de degradação ocorre apenas via oxidação direta no contra eletrodo de platina (ânodo) sob o processo OA e via foto decomposição direta do BPS sob o processo de fotólise, que conforme o resultado, o BPS apresenta foto resistência significativa.

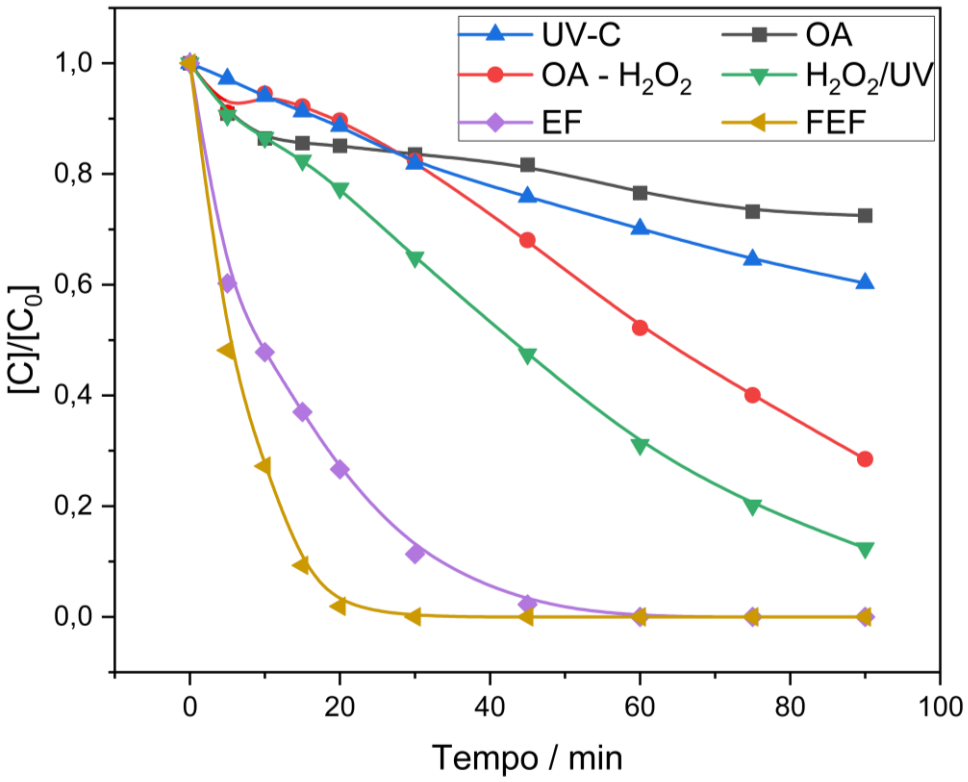
A eficiência do processo que envolve a degradação do BPS aumenta substancialmente quando H_2O_2 é produzido eletroquimicamente durante o processo de oxidação. A melhora na degradação do BPS é atribuída à capacidade de oxidação do •OH gerado em alta concentração a partir do precursor H_2O_2. A aplicação dos processos de tratamento OA-H_2O_2 e H_2O_2/UV-C resultou em 70% e 80% de remoção de BPS em 90 min de tratamento, respectivamente. A melhoria ligeiramente maior observada no processo H_2O_2/UV-C está associada ao •OH adicional gerado a partir da fotólise de H_2O_2 no seio da solução.

A aplicação do processo eletro-Fenton (EF) levou à remoção completa do BPS (> 99 %) em 60 minutos de experimento. Esse ótimo desempenho é atribuído principalmente à ação do Fe^{2+} como catalisador. Precisamente, o Fe^{2+} aumenta a quantidade de radical •OH produzido no meio de solução (conforme a Equação 2.2). Além do fato de que o Fe^{2+} poder ser regenerado por transferência direta de elétrons na superfície do cátodo (conforme as Equações 2.3 – 2.5).

A combinação da irradiação UV-C com o eletro-Fenton dá origem ao processo chamado foto eletro-Fenton (FEF); a aplicação do processo FEF para a degradação do BPS aumentou

ainda mais a eficiência da degradação, e o BPS foi completamente removido após 30 min de tratamento. A excelente taxa de oxidação observada no processo FEF decorre do efeito sinérgico das reações eletro-Fenton e da fotólise pela luz UV-C; esta combinação promove a formação de mais radicais •OH e aumenta a degradação do BPS.

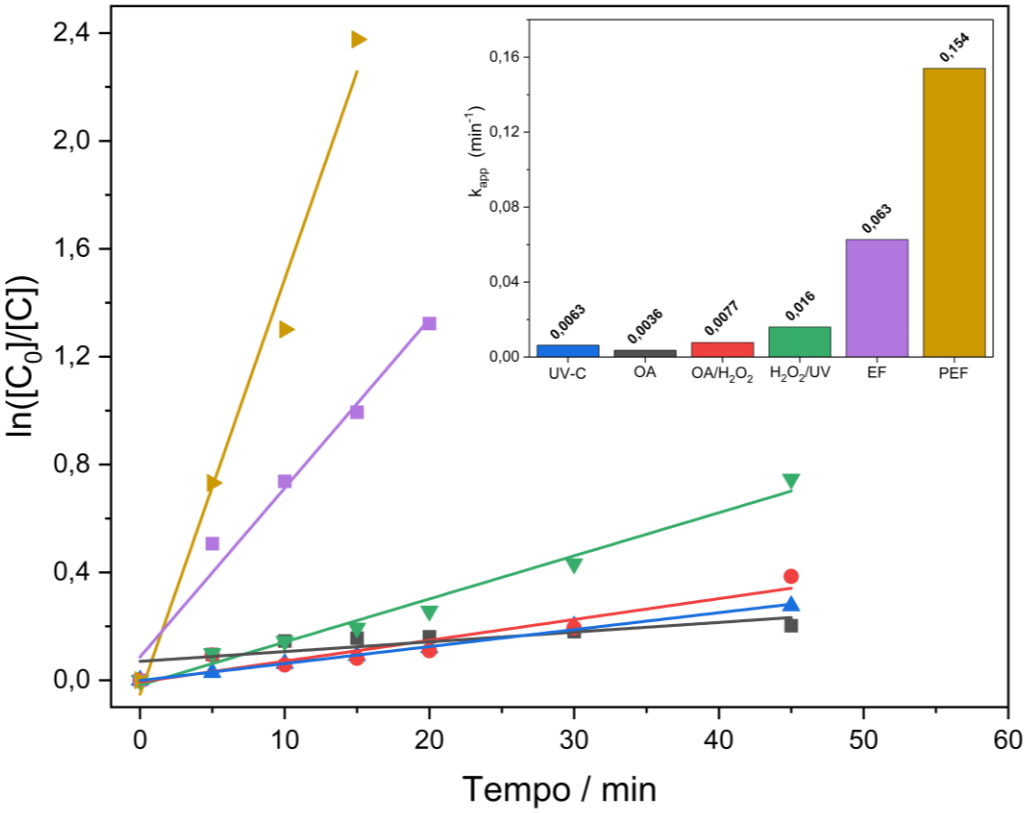
Figura 2.11. Remoção de BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de constante cinética para cada PEOA estudado são mostradas na Figura 2.12. Como pode ser observado, a remoção de BPS foi bem ajustada em uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, o que indica uma produção constante de radicais •OH para a oxidação de moléculas de BPS. Conforme mostrado na inserção da Figura 2.12, o valor de k_{app} obtido para o processo FEF (0,154 min^{-1}) foi aproximadamente 2,5 e 10 vezes maior em relação ao valor registrado para os processos EF e H_2O_2/UV-C, respectivamente; isso aponta para o excelente desempenho do a combinação da técnica eletro-Fenton com luz UV-C.

Figura 2.12. Análise de cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar a remoção de matéria orgânica, ou seja, a taxa de mineralização do BPS, foram realizadas medidas de TOC, e essas medidas foram comparadas com o consumo energéticos para todos os PEOAs investigados. O consumo energético (C.E) foi estimado com base na Equação 2.13, onde E_{cel} é o potencial da célula (V), I é a corrente do sistema (A), t é o tempo empregado no tratamento (h), e ΔTOC é a massa de carbono orgânico total removido (kg).

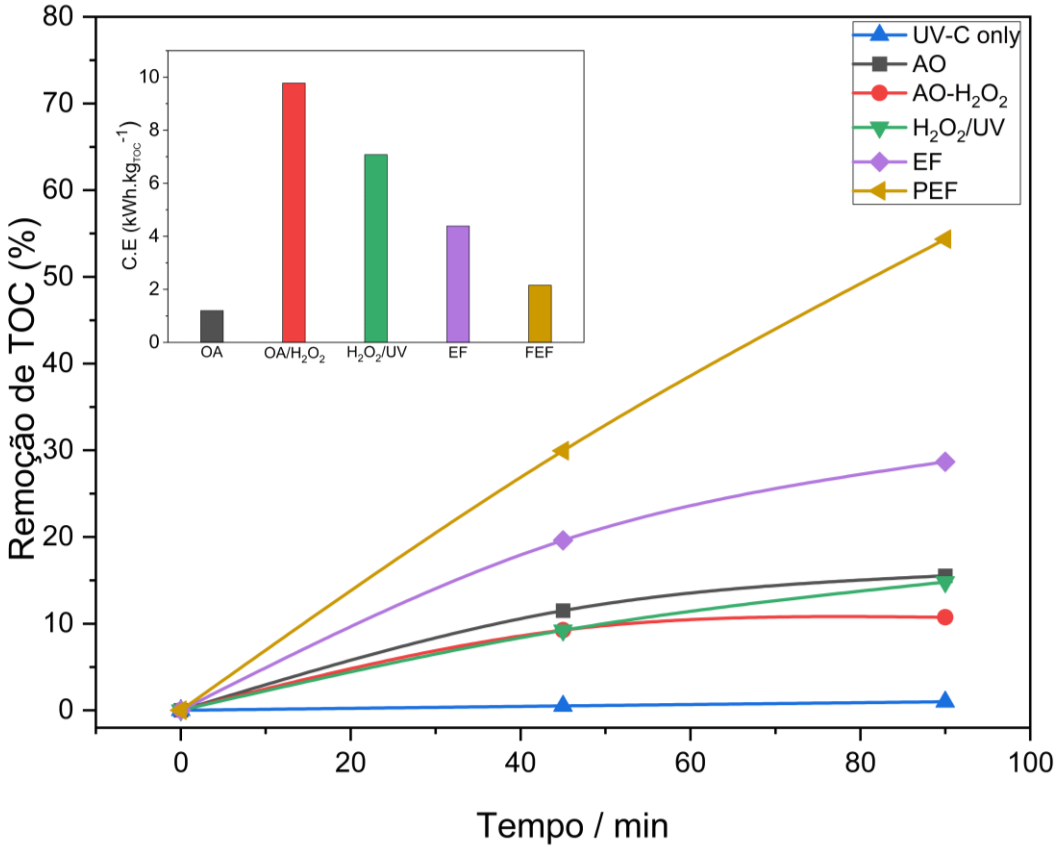
$$\text{C. E.} = \frac{E_{cel} \cdot I \cdot t}{\Delta TOC} \qquad \text{(Equação 2.13)}$$

Como pode ser visto na Figura 2.13, a remoção de TOC foi diretamente proporcional à taxa de oxidação do BPS (gráfico da Figura 2.11). Apesar de 30% das moléculas de BPS terem sido oxidadas no processo de fotólise, a matéria orgânica permaneceu praticamente constante (< 1% de remoção de TOC); isso aponta para a fotoestabilidade dos subprodutos após a fotooxidação do BPS.

Os processos OA, OA-H_2O_2 e H_2O_2/UV-C promoveram uma melhora considerável na oxidação com taxas de mineralização semelhantes (de ~12 %). Sob esses processos (OA,

OA-H_2O_2 e H_2O_2/UV-C), a matéria orgânica é oxidada por um mecanismo direto sob o processo AO (na superfície do ânodo) e por um mecanismo indireto pela ação de moléculas de H_2O_2 sob o processo OA-H_2O_2 e H_2O_2/UV-C. No entanto, nota-se que a eficiência de oxidação desses processos ainda foi baixa devido ao baixo poder oxidante do H_2O_2 (E^0 = 1,77 V vs EPH). Como resultado, os valores de C.E obtidos para os processos AO-H_2O_2 e H_2O_2/UV-C foram relativamente altos (9,78 e 7,08 kWh kg^{-1}, respectivamente), conforme mostrado na inserção da Figura 2.13. Embora a combinação da fonte de radiação e esperava-se que o H_2O_2 promovesse um melhor desempenho em termos de remoção de TOC, os subprodutos mostraram-se mais resistentes à oxidação em relação à molécula de BPS; como tal, a taxa de mineralização foi ligeiramente inferior ao esperado. Com relação ao processo OA realizado sob fluxo de N_2, o valor de C.E. registrado foi muito baixo; isso é considerado razoável, pois não houve reações envolvendo a RRO para geração de H_2O_2 neste processo e, como tal, houve uma queda significativa na corrente catódica (ver Figura 2.13-inserção).

Figura 2.13. Análise de remoção por TOC para a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) com base na aplicação de diferentes PEOAs usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte. Inserção: Consumo energético (C.E.) sob os processos eletroquímicos empregados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A aplicação dos processos EF e FEF proporcionou as melhores taxas de mineralização e promoveu a oxidação completa do BPS em menos de 60 min de tratamento. No entanto, o processo FEF mostrou-se mais eficiente em termos de mineralização; este processo rendeu 55% de remoção de TOC - que foi o dobro da taxa de mineralização obtida pelo processo EF. Diante disso, o processo FEF registrou uma queda significativa no C.E. (4,38 kWh kg^{-1}) em relação ao processo EF (1,96 kWh kg^{-1}). Esses resultados apontam para a importância da aplicação combinada de eletro-Fenton com irradiação UV-C quando se busca obter a máxima eficiência de degradação em termos de oxidação tanto das moléculas de BPS quanto dos subprodutos.

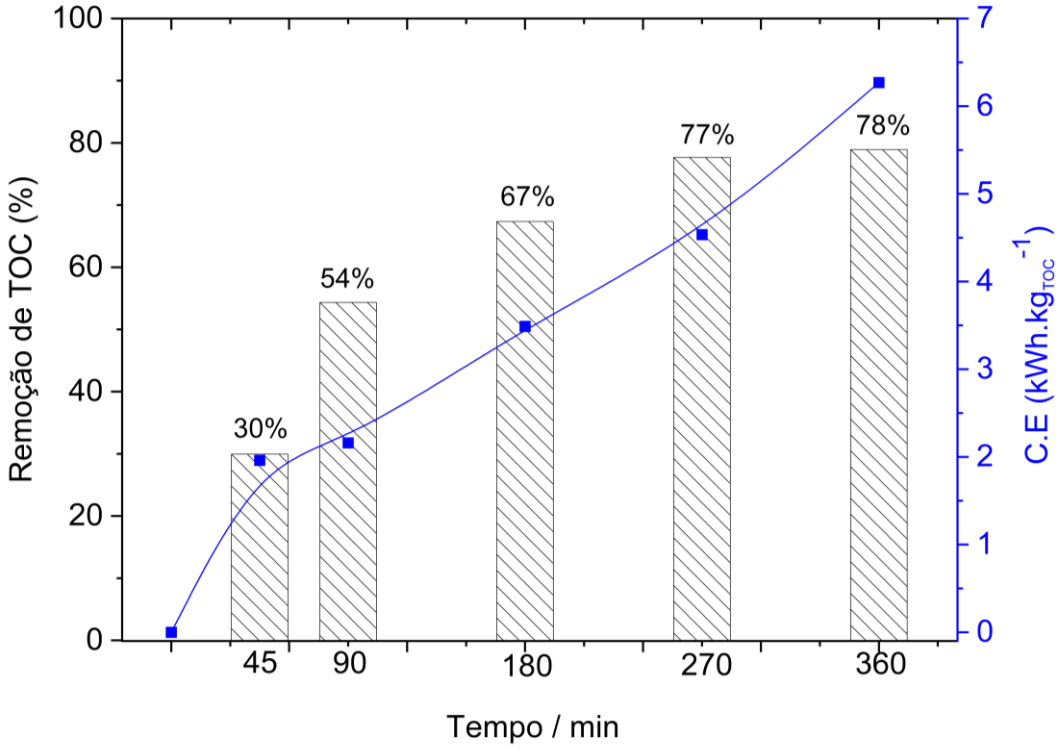
Com base nesses resultados, a técnica de FEF mostrou-se a EAOP mais adequada para o tratamento da BPS. Para obter a maior taxa de mineralização, o tempo de reação foi ainda avaliado.

2.4.2.2 Degradação do Bisfenol-S de larga duração via processo FEF

A Figura 2.14 mostra os resultados obtidos a partir de uma análise comparativa do consumo energético (C.E) e da remoção de TOC sob a aplicação da técnica de tratamento via FEF por 360 min. Como esperado, um aumento no período de tratamento resultou em um aumento na taxa de mineralização. Uma conversão de aproximadamente 67% de TOC foi registrada em 180 min de degradação e a maior mineralização foi registrada após 360 min de tratamento (~ 80%); esses resultados apontam para o excelente desempenho do processo FEF.

Vale ressaltar que enquanto houve um aumento progressivo do C.E. com o aumento do período de tratamento, o aumento da taxa de mineralização justificou o aumento do consumo energético. Outra observação que merece destaque é que, sob a técnica FEF, o C.E. necessário para realizar 360 min de tratamento (6,26 kWh kg^{-1}) foi apenas ~30% maior que o C.E. necessário para realizar 60 min de tratamento pela técnica EF; além disso, este valor foi menor que o C.E. necessário para realizar 60 min de tratamento sob as técnicas H_2O_2 e H_2O_2/UV-C (9,77 e 7,07 kWh kg^{-1}, respectivamente). Esses resultados apontam claramente para a eficiência e superioridade da técnica de tratamento por FEF sobre as demais técnicas de tratamento avaliadas neste estudo. Em suma, a aplicação da técnica FEF promoveu a maior eficiência na degradação do BPS, com baixo consumo energético em relação às demais técnicas.

Figura 2.14. Análise comparativa da mineralização do TOC e do consumo energético em função do tempo na degradação do BPS (50 mg L^{-1}) pelo processo FEF usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nossos resultados mostram que a energia necessária para degradar o composto BPS com ~78% de mineralização foi de 6,26 kWh kg^{-1} em 360 min de tratamento com FEF. Comparando com outras técnicas empregadas na degradação eletroquímica do BPS via POA que foram relatadas recentemente na literatura, nossos achados mostraram menores valores de consumo energético. Por exemplo: i) Vasconcelos *et al.* [48], estudaram a oxidação eletroquímica de BPS utilizando ânodo de $Ti/Ru_{0,25}Ir_{0,25}Ti_{0,5}O_2$ produzidos pelo método de aquecimento híbrido assistido por micro-ondas, que se caracterizam por ter baixo custo, alta atividade catalítica e alta durabilidade. O C.E. para o tratamento via oxidação anódica foi de 211 kWh kg^{-1}, obtendo valores de mineralização em torno de 20% em apenas 60 min a 100 $mAcm^{-2}$; ii) O estudo de Zhang *et al.* [49], cuja oxidação eletroquímica do BPS foi realizada empregando ânodos de PdO_2 dopados com Nd, atingindo valores de remoção de BPS em torno de 95% a uma densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} com valores de consumo energético iguais a 60,26 e 95,45 kWh utilizando ânodos Ti/PdO_2-Nd e Ti/PdO_2 em 60 min de tratamento. Ambos os valores de C.E. são muito superiores aos obtidos no presente estudo. Até o presente momento, não foram relatados estudos empregando a degradação do FEF do BPS. No entanto, para comparar o

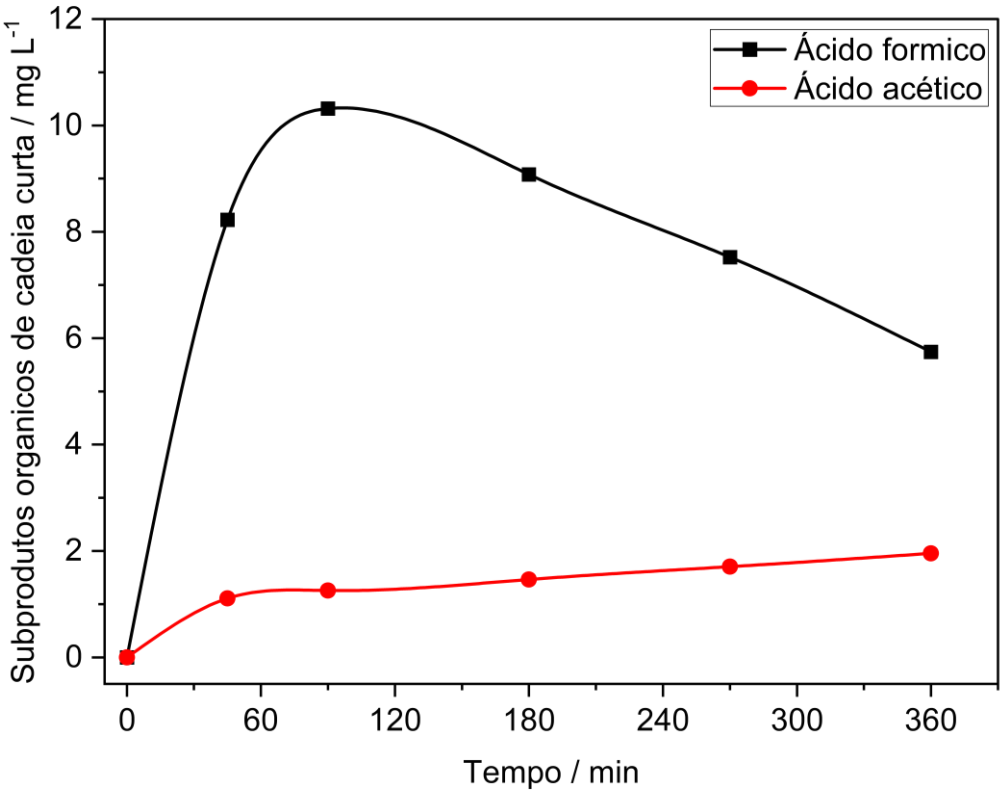
consumo energético via processos FEF empregando EDG, foram relatados estudos de degradação com outros contaminantes alvo. Lima *et al.* [42], empregaram um EDG não modificado na degradação da ciprofloxacina via tratamento com FEF. Em 360 min, o consumo energético foi de 9,81 kWh kg^{-1} para mineralizar ~85% da ciprofloxacina. Kronka *et al.* [43], utilizando um EDG modificado com 1,0% de 1,4-naftoquinona na degradação do fármaco paracetamol via tratamento com FEF a 75 mA cm^{-2} por 180 min obtiveram um valor de C.E. de 6,35 kWh kg^{-1} e 42% de mineralização. Como pode ser visto, o EDG não modificado ou modificado aplicado em processos de tratamento via FEF apresentam valores de consumo energético menores em comparação com outras técnicas utilizadas em PEOA. Vale ressaltar que cada composto tem seu grau de complexidade para se degradar e/ou mineralizar, assim, os exemplos citados são apenas para se ter uma ideia do consumo energético para uma aplicação de um EDG.

Ressalta-se que a taxa de mineralização foi praticamente constante na última hora de tratamento. Este resultado é atribuído à geração de moléculas recalcitrantes durante a oxidação do BPS; estas moléculas mostraram-se mais resistentes ao processo de tratamento. Assim, a análise de cromatografia iônica foi realizada para investigar os intermediários gerados durante a decomposição do BPS. A presença de ácido fórmico, ácido oxálico e ácido acético foi confirmada como principais intermediários da reação no processo. De acordo com estudos anteriores relatados na literatura [50–52], os compostos bisfenólicos (BPX) podem sofrer ataques de radicais •OH durante o estágio inicial das reações, e isso leva à geração de derivados de BPX que são oxidados a aromáticos de um anel compostos. A oxidação subsequente desses intermediários leva à formação de ácidos carboxílicos alifáticos curtos, como ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético. Eventualmente, uma parte desses ácidos é convertida em CO_2, H_2O e íons inorgânicos.

A Figura 2.15 mostra a concentração de ácido fórmico e ácido acético (intermediários) gerados em relação ao tempo; o ácido oxálico foi detectado apenas qualitativamente. A concentração de ácido fórmico aumentou ao longo do tempo e depois diminuiu após 180 minutos de tratamento, com uma redução de 40% no final do tratamento. Curiosamente, a concentração de ácido acético apresenta um ligeiro aumento ao longo dos períodos experimentais; esse resultado mostra que a maior parte do ácido acético consumido no processo é completamente mineralizado, enquanto a fração restante é convertido em ácido fórmico. Vale ressaltar que embora uma pequena quantidade de matéria orgânica tenha permanecido ao final do processo de tratamento, uma maior parte desse material foi convertida em ácidos

carboxílicos alifáticos de cadeia curta e com baixa toxicidade. Esses resultados ajudam a confirmar a excelente eficiência de degradação da técnica FEF quando se trata de descontaminação de BPS.

Figura 2.15. Formação de subprodutos orgânicos de cadeia curta formados durante a degradação do BPS (50 mg L^{-1}) pelo processo FEF usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4.2.3 Identificação dos intermediários aromáticos e proposta da rota de degradação do BPS

Os intermediários orgânicos aromáticos que foram gerados durante os ensaios de degradação de BPS via FEF por 360 min a 1,5 V vs. Ag/AgCl foram analisados por LC-MS. A Tabela 2.1 resume os intermediários de degradação identificados e os valores exatos de suas respectivas massas durante a degradação do FEF.

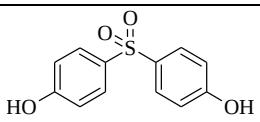
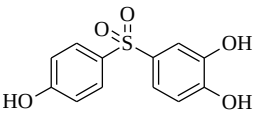
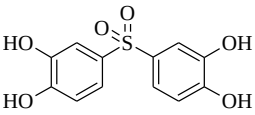
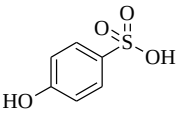
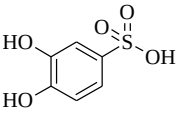
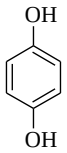
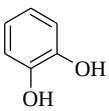
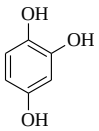
Foram identificados seis intermediários derivados do BPS, cuja principal via de ataque de •OH foi por hidroxilação. A via de degradação é iniciada pela hidroxilação de BPS para produzir os intermediários 4-(4-hidroxibenzeno-1-sulfonil) benzeno-1,2-diol **(1)**, 4,4'-sulfonildi(benzeno-1,2-diol **(2)** e/ou 4,4'-sulfonildi(benzeno-1,2-diol) **(3)**. O intermediário

(1) pode ser submetido a mais outras etapas de hidroxilação para produzir os intermediários **(2)** ou **(3)** ou o ácido 3,4-dihidroxibenzeno-1-sulfônico **(4)**.

O intermediário **(3)** pode ser degradado por 2 vias: a primeira com formação da molécula de hidroquinona; ou com formação do intermediário **(4)**, seguido pela formação do catecol. Em ambas as vias, o produto é o benzeno-1,2,4-triol. As etapas subsequentes são a abertura do anel aromático para produzir os intermediários orgânicos de cadeia aberta, até atingir a mineralização total em CO_2, H_2O e SO_4^{2-} A via de mineralização proposta para o Bisfenol S pelo processo FEF é mostrada na Figura 2.16.

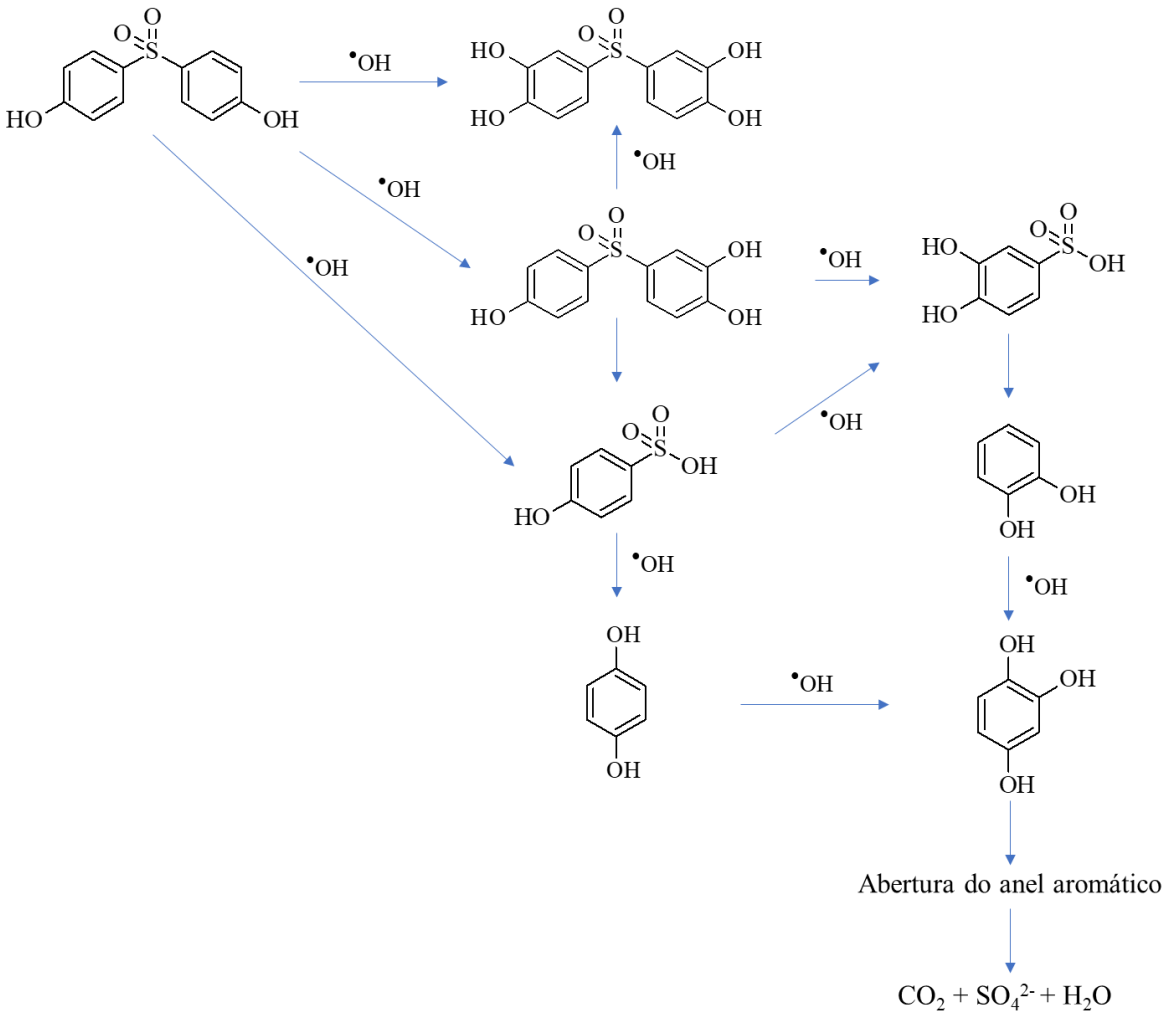
Alguns dos intermediários derivados de BPS relatados neste trabalho também foram identificados pelos autores Zhang *et al.* [49] e Luo *et al.* [53], via oxidação eletroquímica de BPS. Zhang *et al.* [49], relataram apenas intermediários aromáticos de maior massa com estruturas semelhantes aos intermediários (1) e (2); No entanto, Luo *et al.* [53], cuja eficiência de mineralização atingiu valores de aproximadamente 26% em 120 min, conseguiu identificar compostos como: intermediário (4) e hidroquinona. Vale ressaltar que a eficiência dos processos de FEF, devido ao sinergismo da eletrossíntese contínua de H_2O_2 acoplada à radiação UV-C, regeneração de íons Fe^{2+} e oxidação anódica, resulta em alta geração de •OH na solução e, consequentemente, são obtidos subprodutos decompostos de BPS de baixa massa, bem como maiores taxas de mineralização.

Tabela 2.1. Intermediários aromáticos identificados na degradação do BPS por LC-MS durante a degradação de FEF por 360 min a 1,5 V vs. Ag/AgCl.

Nome	Fórmula	razão m/z	Possível estrutura
Bisfenol-S	$C_{12}H_{10}O_4S$	250.0299	
(1)	$C_{12}H_{10}O_5S$	266.0249	
(2)	$C_{12}H_{10}O_6S$	282.0198	
(3)	$C_6H_6O_4S$	173.9987	
(4)	$C_6H_6O_5S$	189.9936	
Hidroquinona	$C_6H_6O_2$	110.0368	
Catecol	$C_6H_6O_2$	110.0368	
Benzeno-1,2,4-triol	$C_6H_6O_3$	126.03169	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.16. Proposta da rota de mineralização do BPS via processo FEF por 360 min usando Co-Porfirina/CP-L6/EDG com potencial de polarização de -1,50 V vs. Ag/AgCl, usando K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em pH 2,5 como eletrólito de suporte.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5 Conclusões Parciais

O Capítulo 2 investigou o uso de um eletrodo de difusão gasosa (EDG) a base da matriz de carbono Printex L6 (CP-L6) modificado com 5,0 % de Co-Porfirina para a produção eletroquímica de H_2O_2 *in situ* via RRO. O Co-Porfirina/CP-L6/EDG levou à eletrogeração de uma quantidade de 333 mg L^{-1} de H_2O_2 no potencial de -1,50 V vs. Ag/AgCl, com consumo energético de 86,6 kWh kg^{-1} em 90 minutos de eletrólise. Nestas condições, o EDG modificado apresentou uma constante cinética duas vezes maior do que o EDG não modificado; este resultado comprova assim a maior eficiência do EDG modificado em termos de geração de H_2O_2, consumo energético e velocidade de produção nos primeiros 20 min de eletrólise.

Comprovada a melhor condição de operação do EDG modificado, o mesmo foi empregado para a degradação e mineralização do Bisfenol-S usando diferentes PEOAs, incluindo fotólise (UV-C) e oxidação anódica (OA), e processos combinados envolvendo eletrogeração de H_2O_2, como OA-H_2O_2, OA-H_2O_2/UV-C, eletro-Fenton (EF) e foto eletro-Fenton (FEF). Uma análise comparativa de diferentes PEOAs mostrou que o processo fotoeletro-Fenton (FEF) apresentou a maior eficiência em termos de degradação de BPS. No processo FEF, o BPS foi completamente removido após 30 min de tratamento, e o processo promoveu taxas de mineralização de 67% em 180 min e 80% em 360 min de tratamento, com consumo energético de 3,49 e 6,26 kWh kg^{-1}, respectivamente. A excelente taxa de oxidação observada no processo FEF decorreu devido ao efeito sinérgico das reações eletro-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e da fotólise da luz UV-C; esta combinação promoveu a formação de mais radicais •OH e, assim, melhorou a eficiência de degradação do BPS.

No processo FEF foram identificados seis intermediários derivados do BPS, cuja principal via de ataque de •OH foi por hidroxilação, sendo que os majoritários foram: **(1)** 4-(4-hidroxibenzeno-1-sulfonil) benzeno-1,2-diol e **(3)** 4,4'-sulfonildi(benzeno-1,2-diol). Seguindo da formação dos intermediários aromáticos oxigenados hidroquinona e benzeno-1,2,4-triol, e sucessiva quebra do anel aromático. A matéria orgânica remanescente após o processo FEF corresponde a ácidos carboxílicos de cadeia curta; este resultado ajuda a confirmar a eficiência do processo FEF na descontaminação do BPS.

Referências Bibliográficas

1 SNYDER, S. A.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. L. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. **Environmental Engineering Science**, New York, v. 20, p. 449-469, 2003. DOI:10.1089/109287503768335931.

2 WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, Heidelberg, v. 39, p. 6649-6663, 2005. DOI:10.1021/es0484799.

3 COOK, M. M.; SYMONDS, E. M.; GERBER, B.; HOARE, A.; VAN VLEET, E. S.; BREITBART, M. Removal of six estrogenic endocrine-disrupting compounds (EDCs) from municipal wastewater using aluminum electrocoagulation. **Water**, Basel, v. 8, p. 1-15, 2016. DOI:10.3390/w8040128.

4 U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special report on environmental endocrine disruption**: an effects assessment and analysis. Washington, D.C.,1997. Report. No. EPA/630/R96/012

5 QIU, W.; ZHAN, H.; HU, J.; ZHANG, T.; XU, H.; WONG, M.; XU, B.; ZHENG, C. the occurrence, potential toxicity, and toxicity mechanism of bisphenol S, a substitute of bisphenol A: a critical review of recent progress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 173, p. 192-202, 2019. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.01.114.

6 ROCHA, B. A.; AZEVEDO, L. F.; GALLIMBERTI, M.; CAMPIGLIA, A. D.; BARBOSA, F. Prominent levels of bisphenol A and bisphenol S in brazilian thermal paper receipts and estimation of daily exposure. **Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A:** Current Issues, Florida, v. 78, p. 1181-1188, 2015. DOI:10.1080/15287394.2015.1083519.

7 FANG, Z.; GAO, Y.; WU, X.; XU, X.; SARMAH, A. K.; BOLAN, N.; GAO, B.; SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J.; OK, Y. S. A critical review on remediation of bisphenol S (BPS) contaminated water: efficacy and mechanisms. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Florida, v. 50, p. 476-522, 2020. DOI:10.1080/10643389.2019.1629802.

8 ELADAK, S.; GRISIN, T.; MOISON, D.; GUERQUIN, M.-J.; N'TUMBA-BYN, T.; POZZI-GAUDIN, S.; BENACHI, A.; LIVERA, G.; ROUILLER-FABRE, V.; HABERT, R. A new chapter in the bisphenol a story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. **Fertility and Sterility**, New York, v. 103, p. 11-21, 2015. DOI:10.1016/j.fertnstert.2014.11.005.

9 MAĆCZAK, A.; CYRKLER, M.; BUKOWSKA, B.; MICHAŁOWICZ, J. Bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF induce different oxidative stress and damage in human red blood cells (in vitro study). **Toxicology in Vitro**, London, v. 41, p. 143-149, 2017. DOI:10.1016/j.tiv.2017.02.018.

10 LIAO, C.; LIU, F.; KANNAN, K. Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol a residues. **Environmental Science and Technology**, Heidelberg, v. 46, p. 6515-6522, 2012. DOI:10.1021/es300876n.

11 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. V. Bisphenol-S removal via photoelectro-Fenton/H_2O_2 process using co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode. **Separation and Purification Technology**, London, v. 285, p. 120299, 2022. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120299.

12 NOURIAN, A.; SOLEIMANZADEH, A.; JALALI, A.S.; NAJAFI, G. Effects of bisphenol-S low concentrations on oxidative stress status and in vitro fertilization potential in mature female mice. **Veterinary Research**, London, v. 8, p. 341-345, 2017. PMCID: PMC5756255.

13 HÉLIÈS-TOUSSAINT, C.; PEYRE, L.; COSTANZO, C.; CHAGNON, M. C.; RAHMANI, R. Is bisphenol S a safe substitute for bisphenol A in terms of metabolic function? an in vitro study. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Cambridge, v. 280, p. 224-235, 2014. DOI:10.1016/j.taap.2014.07.025.

14 ZHANG, Z.; LIN, L.; GAI, Y.; HONG, Y.; LI, L.; WENG, L. Subchronic bisphenol S exposure affects liver function in mice involving oxidative damage. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Cambridge, v. 92, p. 138-144, 2018. DOI:10.1016/j.yrtph.2017.11.018.

15 VIÑAS, R.; WATSON, C. S. Bisphenol S disrupts estradiol-induced nongenomic signaling in a rat pituitary cell line: effects on cell functions. **Environmental Health Perspectives**, Durham, v. 121, p. 352-358, 2013. DOI:10.1289/ehp.1205826.

16 JIN, H.; ZHU, L. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from liaohe river basin and taihu lake, China. **Water Research**, London, v. 103, p. 343-351, 2016. DOI:10.1016/j.watres.2016.07.059.

17 YAMAZAKI, E.; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; LAM, J.; LAM, P. K. S.; MOON, H. B.; JEONG, Y.; KANNAN, P.; ACHYUTHAN, H.; MUNUSWAMY, N. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 122, p. 565-572, 2015. DOI:10.1016/j.ecoenv.2015.09.029.

18 LIAO, C.; LIU, F.; ALOMIRAH, H.; LOI, V. D.; MOHD, M. A.; MOON, H. B.; NAKATA, H.; KANNAN, K. Bisphenol S in urine from the united states and seven asian countries: occurrence and human exposures. **Environmental Science and Technology**, Heidelberg, v. 46, p. 6860-6866, 2012. DOI:10.1021/es301334j.

19 HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, London, v. 13, p. 361-377, 1993. DOI:10.1016/0956-053x(93)90070-d.

20 BRILLAS, E. A Review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, Oxford, v. 250, p. 126198, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126198.

21 BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of organics in waters electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of organics in waters using a boron-doped diamond anode: a review. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Cidade do México, v. 58, p. 239-255, 2014. Disponível em: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2014000300002&lng=es&nrm=iso. Acesso em: 15 jan. 2022.

22 MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 87, p. 105-145, 2009. DOI:10.1016/j.apcatb.2008.09.017.

23 BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, p. 6570-6631, 2009. DOI:10.1021/cr900136g.

24 BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. an updated review. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 166–167, p. 603-643, 2015. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.11.016.

25 BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 320, p. 608-633, 2017. DOI:10.1016/j.cej.2017.03.084.

26 MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. **Water Research**, London, v. 139, p. 118-131, 2018. DOI:10.1016/j.watres.2018.03.042.

27 COSTA, A. J. M.; KRONKA, M. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; FORTUNATO, G. V.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Treatment of tebuthiuron in synthetic and real wastewater using electrochemical flow-by reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 882, p. 114978, 2021. DOI:10.1016/j.jelechem.2021.114978.

28 CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta_2O_5. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 517, p. 161-167, 2016. DOI:10.1016/j.apcata.2016.03.013.

29 BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 104, p. 12-18, 2013. DOI:10.1016/j.electacta.2013.04.079.

30 REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, p. 649-654, 2012. DOI:10.1021/ie201317u.

31 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; KRONKA, M. S.; GOULART, L. A.; VERÍSSIMO, N. C.; MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H_2O_2 electrogeneration: the impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 392, p. 56-68, 2020. DOI:10.1016/j.jcat.2020.09.020.

32 BU, Y.; WANG, Y.; HAN, G.F.; ZHAO, Y.; GE, X.; LI, F.; ZHANG, Z.; ZHONG, Q.; BAEK, J. B. Carbon-based electrocatalysts for efficient hydrogen peroxide production. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 33, p. 2103266, 2021. DOI:10.1002/adma.202103266.

33 ZHOU, W.; XIE, L.; GAO, J.; NAZARI, R.; ZHAO, H.; MENG, X.; SUN, F.; ZHAO, G.; MA, J. Selective H_2O_2 electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via O_2 electroreduction: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 410, p. 128368, 2021. DOI:10.1016/j.cej.2020.128368.

34 MA, R.; LIN, G.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; ZHANG, T.; SHAN, G.; YANG, M.; WANG, J. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. ***npj* Computational Materials**, London, v. 5, p. 78, 2019. DOI:10.1038/s41524-019-0210-3.

35 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**, Heidelberg, v. 37, p. 375-383, 2007. DOI:10.1007/s10800-006-9269-x.

36 SOLTANI, R. D. C.; REZAEE, A.; KHATAEE, A. R.; GODINI, H. Electrochemical generation of hydrogen peroxide using carbon black-, carbon nanotube-, and carbon black/carbon nanotube-coated gas-diffusion cathodes: effect of operational parameters and decolorization study. **Research on Chemical Intermediates**, Dordrecht, v. 39, p. 4277-4286, 2013. DOI:10.1007/s11164-012-0944-8.

37 YU, X.; ZHOU, M.; REN, G.; MA, L. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 263, p. 92-100, 2015. DOI:10.1016/j.cej.2014.11.053.

38 BARROS, W. R. P.; ERENO, T.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. In situ electrochemical generation of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution by using an unmodified gas diffusion electrode. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 2, p. 714-719, 2015. DOI:10.1002/celc.201402426.

39 WANG, J.; LI, C.; RAUF, M.; LUO, H.; SUN, X.; JIANG, Y. Gas diffusion electrodes for H_2O_2 production and their applications for electrochemical degradation of organic pollutants in water: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 759. p. 143459, 2021. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143459.

40 VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon**, Oxford, v. 61, p. 236-244, 2013. DOI:10.1016/j.carbon.2013.04.100.

41 MOREIRA, J.; LIMA, V. B; GOULART, L. A.; LANZA, M. R. V. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: quinones and azo compounds employed as redox modifiers. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 248, p. 95-107, 2019. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.01.071.

42 LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 247, p. 125807, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.125807.

43 KRONKA, M. S.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; ALMEIDA, M. O.; HONÓRIO, K. M.; LANZA, M. R. V. Tailoring the ORR selectivity for H_2O_2 electrogeneration by modification of Printex L6 carbon with 1,4-naphthoquinone: a theoretical, experimental and environmental application study. **Materials Advances**, London, v. 1, p. 1318-1329, 2020. DOI:10.1039/d0ma00290a.

44 SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 722–723, p. 32-37, 2014. DOI:10.1016/j.jelechem.2014.03.007.

45 TREVELIN, L. C.; VALIM, R. B.; CARNEIRO, J. F.; DE SIERVO, A.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Using black carbon modified with NbMo and NbPd oxide nanoparticles for the improvement of H_2O_2 electrosynthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 877, p. 114746, 2020. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114746.

46 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**, Oxford, v. 139, p. 1-6, 2014. DOI:10.1016/j.electacta.2014.07.003.

47 CARNEIRO, J. F.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; DIAS, R. M. P.; TITATO, G. M.; SANTOS-NETO, Á. J.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron using ZrO_2-nanostructured gas diffusion electrode. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 351, p. 650-659, 2018. DOI:10.1016/j.cej.2018.06.122.

48 VASCONCELOS, V. M.; GONZAGA, I. M. D.; DÓRIA, A. R.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; LANZA, M. R. V.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Effects of temperature and heating method on the performance of $Ti/Ru_{0.25}Ir_{0.25}Ti_{0.50}O_2$ anodes applied toward bisphenol S removal. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 364, p. 137273, 2020. DOI:10.1016/j.electacta.2020.137273.

49 ZHANG, Y.; NI, Z.; YAO, J. Enhancement of the activity of electrochemical oxidation of BPS by Nd-doped PbO_2 electrodes: performance and mechanism. **Water**, Basel, v. 12, p. 1317, 2020. DOI:10.3390/w12051317.

50 GUO, H.; WANG, H.; WU, Q.; LI, J. Degradation and mechanism analysis of bisphenol A in aqueous solutions by pulsed discharge plasma combined with activated carbon. **Separation and Purification Technology**, London, v. 190, p. 288-296, 2018. DOI:10.1016/j.seppur.2017.09.002.

51 ABDELRAHEEM, W. H. M.; PATIL, M. K.; NADAGOUDA, M. N.; DIONYSIOU, D. D. Hydrothermal synthesis of photoactive nitrogen- and boron- codoped TiO_2 nanoparticles for the treatment of bisphenol A in wastewater: synthesis, photocatalytic activity, degradation byproducts and reaction pathways. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 241, p. 598-611, 2019. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.09.039.

52 GUO, Y.; XUE, Q.; CUI, K.; ZHANG, J.; WANG, H.; ZHANG, H.; YUAN, F.; CHEN, H. Study on the degradation mechanism and pathway of benzene dye intermediate 4-methoxy-2-nitroaniline: via multiple methods in Fenton oxidation process. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, p. 10764-10775, 2018. DOI:10.1039/c8ra00627j.

53 LUO, C.; HOU, R.; CHEN, G.; LIU, C.; ZHOU, L.; YUAN, Y. UVC-assisted electrochemical degradation of novel bisphenol analogues with boron-doped diamond electrodes: kinetics, pathways and eco-toxicity removal. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 711, p. 134539, 2020. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134539.

Capítulo 3. Eletrossíntese de H_2O_2 em altas concentrações empregando tecnologia de EDG em reator eletroquímico do tipo *flow-by*

3.1 Introdução

3.1.1 O peróxido de hidrogênio e seu uso

Atualmente, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes químicos mais poderosos e ecologicamente correto, além de ser um dos mais empregados no mundo. Cerca de 4 milhões de toneladas métricas de H_2O_2 são consumidas em todo o mundo, e estima-se que esse valor aumente para 6 milhões de toneladas métricas até 2027 [1–4]. O alto consumo de H_2O_2 pode ser explicado pela ampla gama de aplicações industriais; o oxidante é comumente aplicado no branqueamento de papel, tratamento de águas residuais e como agente de limpeza, síntese de produtos químicos e entre outros usos [2,5,6]. Recentemente, como parte dos esforços de combate ao SARS-CoV-2 (COVID-19), o H_2O_2 também tem sido empregado como reagente para a formulação de produtos utilizados na descontaminação de superfícies e na desinfecção de máscaras N95 para reutilização devido às suas propriedades antimicrobianas [6].

Um dos motivos do amplo emprego do H_2O_2 é devido ao seu alto potencial de redução (E^0 = 1,77 V vs. EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio), conforme é possível observar na Tabela 3.1, e pelo fato de produzir água como subproduto quando aplicado. Diferentemente do que ocorre com o uso dos oxidantes contendo halogênios (flúor, dióxido de cloro ou cloro, E^0 = 2,87; 1,57; 1,36 V vs. EPH, respectivamente), cujo subprodutos podem originar compostos halogenados, como por exemplos: compostos organofluorados e organoclorados [7].

Tabela 3.1. Comparação de potenciais de redução padrão de oxidantes comumente usados

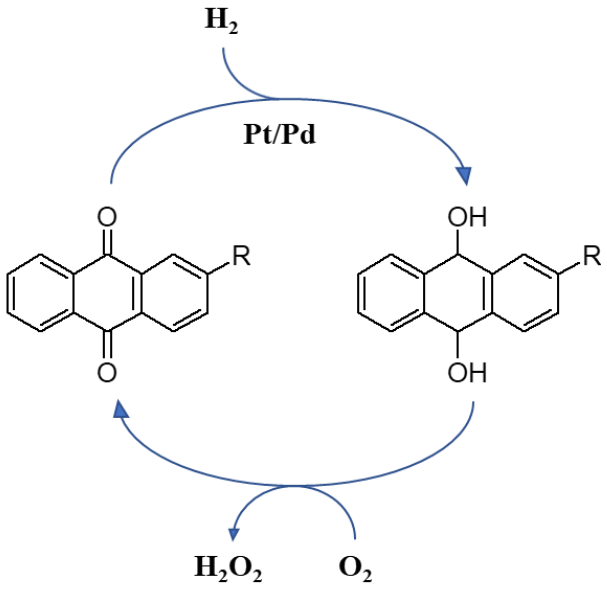
Oxidante	**Potencial de Redução (E^0) / V**
Flúor (F_2)	2,87
Radical Hidroxila (•OH)	2,80
Radical Sulfato (SO_4^-•)	2,60
Ozônio (O_3)	2,08
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,57
Cloro (Cl_2)	1,36

Fonte: Adaptado de Amor, C. *et al.* [7].

3.1.2 Processos para a produção de H_2O_2

Atualmente, a maior parte da produção global de H_2O_2 em escala industrial ainda é dominada pelo processo de oxidação da antraquinona, que foi desenvolvido em 1939 e é conhecido por processo Rleidl-Pfleiderer [1,3,4,6,8,9]. O processo de oxidação da antraquinona ocorre em várias etapas, conforme observado na Figura 3.1: Na primeira etapa, ocorre a hidrogenação do grupamento carbonila (C=O) da antraquinona por meio pressurização com gás H_2 em altas temperaturas, formando a hidroquinona. A hidrogenação da antraquinona é mediada por um catalisador metálico a base de paládio ou platina. Posteriormente o sistema é pressurizado com gás O_2, ocorrendo a oxidação da hidroquinona com a formação do H_2O_2 e a regeneração da molécula de antraquinona. O processo é mantido neste ciclo até que se obtenha a concentração de H_2O_2 desejada. Por último, o H_2O_2 é removido do sistema por extração líquido-líquido, separando a fração aquosa (H_2O_2) da fração orgânica (antraquinona) [8,9].

Figura 3.1. Processo de oxidação da antraquinona para produção de H_2O_2.



Fonte: Adaptado de Samanta [8].

No processo via oxidação da antraquinona, o H_2O_2 é produzido em lotes com altas concentrações, o que torna o processo economicamente viável quando produzido em concentrações superiores a 40 mil toneladas por ano [8,9]. O H_2O_2 é armazenado e transportado até o local de uso, e dependendo da aplicação, etapas de diluição são necessárias. Entretanto, o transporte e armazenamento de H_2O_2 em elevadas concentrações é um processo perigoso e que requer precauções extremas, pois pode ocorrer incidentes e explosões [8,9]. Outras

desvantagens do processo via oxidação da antraquinona estão relacionadas aos uso/regeneração de solventes, catalisadores caros e sua desativação conforme o uso, processos de purificação e remoção de impurezas orgânicas, cujos problemas provocam um alto custo de capital e operacional, além de altos gastos de energia [8,9].

Ao analisar os problemas associados com o processo de produção de H_2O_2 via oxidação da antraquinona, pesquisadores buscaram desenvolver um sistema eficiente em termos de energia, custo, recursos e não uso de compostos orgânicos. Um destes processos é baseado na síntese direta de H_2O_2 a partir dos gases H_2 e O_2 sobre catalisadores metálicos. A síntese direta de H_2O_2 empregando os gases H_2 e O_2 e empregando catalisadores de paládio foi desenvolvida por Henkel e Weber em 1914 [8–10], e pode ser visualizada na Equação 3.1.

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

Entretanto, a ocorrência de reações indesejáveis é possível devido ao uso do catalisador a base de paládio, tais como: i) oxidação do H_2 para H_2O (Equação 3.2; ΔH^0 = -241,6 kJ mol^{-1} e ΔG^0 = -237,2 kJ mol^{-1}); ii) hidrogenação do H_2O_2 via H_2 (Equação 3.3; ΔH^0 = -211,5 kJ mol^{-1} e ΔG^0 = -354,0 kJ mol^{-1}); e iii) decomposição do H_2O_2 (Equação 3.4; ΔH^0 = -105,8 kJ mol^{-1} e ΔG^0 = -116,8 kJ mol^{-1}) [8–10].

$$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½O_2 \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

As reações químicas da síntese direta do H_2O_2 (Equação 3.1 a 3.4) são termodinamicamente favoráveis e altamente exotérmicas. Vale reforçar que as reações paralelas de oxidação do H_2 e a hidrogenação do H_2O_2 são termodinamicamente mais favoráveis do que a reação de síntese direta para H_2O_2 (ΔH^0 = -135,9 kJ mol^{-1} e ΔG^0 = -120,4 kJ mol^{-1}), o que acaba limitando o processo de produção de H_2O_2 via H_2 e O_2. Outra desvantagem da síntese direta está relacionada com a combinação de ambos os gases, que apresenta alto potencial explosivo em uma determinada faixa de composição [8–10]. Uma forma de contornar este problema é o uso de um gás de arraste inerte, tal como o CO_2 ou N_2 [8–10].

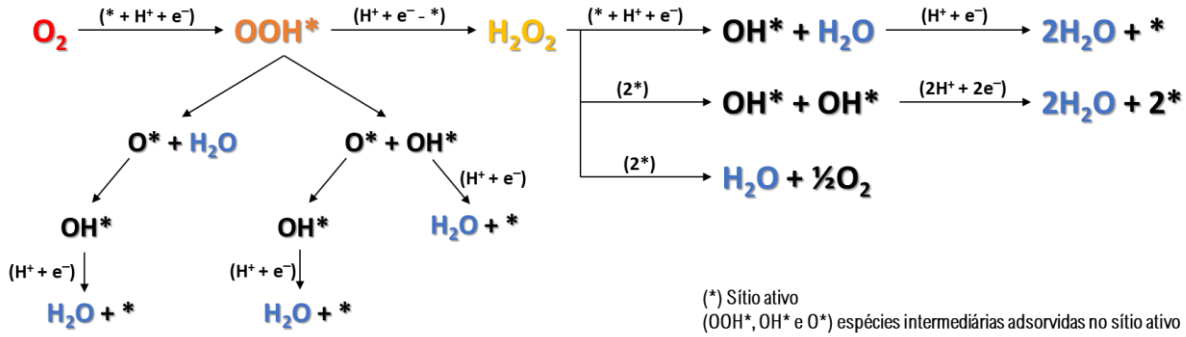
Para resolver os problemas e as desvantagens relacionadas com ambos os processos de produção de H_2O_2 (via oxidação da antraquinona e via síntese direta por H_2 e O_2), vários estudos propuseram o uso de técnicas altamente eficientes baseadas na produção *in situ* do H_2O_2 [8,9,11–14]. Uma dessas técnicas que ganhou enorme força entre os pesquisadores nos últimos anos envolve a produção de H_2O_2 a partir da reação de redução do oxigênio (RRO), a qual foi

amplamente discutida no Capítulo 1; esta técnica tornou-se amplamente popular devido à sua alta eficiência e segurança operacional [12,14–17].

Resumidamente, a RRO é baseada na redução do O_2 para H_2O_2, via transferência de 2 elétrons, na superfície do cátodo de uma célula eletroquímica a um potencial de -0,682 V vs. EPH, conforme a Equação 1.1. Materiais à base de carbono são conhecidos por apresentarem excelente desempenho quando aplicados como cátodos para a eletrogeração de H_2O_2; este excelente desempenho é atribuído às seguintes propriedades marcantes desses materiais: i) disponibilidade abundante; ii) baixo custo; iii) comportamento não tóxico; iv) excelentes propriedades químicas e físico-químicas (condutividade, alta área superficial e alto teor de grupos funcionais oxigenados) [4,11,12,18].

Na Figura 3.2 está representado um esquema simplificado das possíveis reações envolvidas na RRO em solução ácida. Primeiramente, o O_2 solubilizado é adsorvido na superfície do cátodo, podendo formar o H_2O_2, via transferência de 2 elétrons, ou H_2O_2, via transferência de 4 elétrons. O H_2O_2 pode sofrer três processos: i) ser novamente reduzido à H_2O; ii) sofrer decomposição química na superfície do eletrodo; ou iii) dessorção para o seio da solução. Vale reforçar, que a rota da RRO irá depender da formação dos intermediários OOH^*, OH^* e O^*, assim como as suas energias de adsorção/dessorção, sendo que o primeiro intermediário é o único que leva a formação do H_2O_2, pelo fato de preservar a ligação O–O, enquanto nos outros intermédios, ocorre a quebra da ligação, e tende a formação de H_2O, como produto [8,9,11–14].

Figura 3.2. Esquema do mecanismo da RRO.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al*. [19].

Alguns estudos relatados na literatura apontam diferentes formas de melhorar a produção de H_2O_2 por meio da RRO via transferência de 2 elétrons; algumas dessas maneiras incluem o seguinte:

i) Melhoria das propriedades catalíticas do cátodo, por meio do desenvolvimento de novos materiais catódicos altamente eficientes, ou por meio da adição/dopagem de catalisadores orgânicos ou inorgânicos em materiais carbonáceos já conhecidos [2,9,12,16,20–22];

ii) Melhoria do suprimento de oxigênio na célula eletroquímica, pois a baixa solubilidade do oxigênio na célula faz com que a eficiência do processo seja controlada por difusão [15,23].

É notável que a maior parte dos esforços tem sido dedicado ao desenvolvimento de novos materiais catódicos em células eletroquímicas de escala laboratorial (bancada). Conforme abordado no Capítulo 1, diferentes tipos de materiais carbonáceos, incluindo grafite, nanotubos de carbono, carbono vítreo reticulado e os carbonos negros de fumo do tipo Printex L6, Printex XE2B ou Vulcan XC-72R, já foram aplicados para a eletrossíntese de H_2O_2. Além do emprego destes materiais carbonáceos puros ou combinados com outros compostos, tais como composto orgânico, óxidos metálicos e bimetálicos, e compostos coordenados, tais como porfirina e ftalocianinas.

Entretanto, poucos esforços foram dedicados à investigação e desenvolvimento de novas técnicas ou aparatos eficientes que sejam capazes de melhorar a produção de H_2O_2 a partir da RRO via transferência de 2 elétrons, atingindo concentrações a nível industrial. As principais deficiências dos processos eletroquímicos estão relacionadas ao transporte de massa que é decorrente da baixa solubilidade do oxigênio (a matéria-prima da RRO); essa restrição de transporte de massa causa baixa eficiência de produção de H_2O_2 [15,24–27].

Portanto, uma das formas de suprir esses problemas associados a RRO para a produção de H_2O_2 é por meio da solubilidade do oxigênio e seu processo de difusão. Alguns progressos importantes foram feitos e relatados na literatura, tais como:

a. Otimização da forma/configuração de cátodos à base de carbono, empregando por exemplo os eletrodos de difusão gasosa (EDG) ou eletrodos de fluxo em vez de eletrodos planos/convencionais [15,22–24];
b. Desenvolvimento reatores eletroquímicos mais eficientes com modo de operação do tipo *flow-by* ou *flow-through*; e
c. Operação de reatores eletroquímicos sob alta pressão e baixa temperatura para melhorar a solubilidade do oxigênio [15,23].

A Tabela 3.2 apresenta alguns estudos recentes reportados na literatura relacionados à produção eletroquímica de H_2O_2 a partir da RRO via 2 elétrons, tipo/forma do eletrodo, tipo do

reator eletroquímico empregado e a eficiência energética obtida (que varia entre 9 e 135 g por kWh).

Tabela 3.2. Produção de H_2O_2 a partir da RRO via transferência de $2e^-$ reportados na literatura.

Composição do catodo	**Condição de operação**	**[H_2O_2] acumulado mg L^{-1} (mmol)**	**Eficiência energética de produção de H_2O_2 g / kWh^{-1}**	**[ref.]**
Eletrodos planos				
Feltro de grafite (FG)	0,05 M Na_2SO_4, pH 7, 50 mA cm^{-2}, 60 min	108	---	[28]
Carbon black/PTFE/FG	0,05 M Na_2SO_4, pH 7, 50 mA cm^{-2}, 60 min	473 (0,001)	---	[29]
Grafeno/carbon black/PTFE/FG	0,05 M Na_2SO_4, pH 7, -0,9 V, 120 min	525 (1,5)	97,2	[30]
Carbon black/PTFE	0,05 M Na_2SO_4, pH 3, 5 mA cm^{-2}, 480 min	300 (23,8)	101,3	[15]
Carbon black/PTFE	0,05 M Na_2SO_4, pH 3, 5 mA cm^{-2}, 480 min	400 (31,8)	135,0	[23]
Eletrodo de difusão gasosa (EDG)				
Grafeno/PTFE EDG	0,05 M K_2SO_4, pH 3, 29 mA cm^{-2}, 180 min	495 (5,8)	15,2	[31]
Carbon black/PTFE EDG	0,1 M K_2SO_4, pH 2,5, 50 mA cm^{-2}, 90 min	755 (5,5)	23,3	[27]
Sudan Red-CP-L6/PTFE EDG	0,1 M K_2SO_4/ H_2SO_4, 100 mA cm^{-2}, 90 min	1025 (7,5)	9,5	[32]
Cobalt-CP-L6/PTFE EDG	0,1 M K_2SO_4/ H_2SO_4, -0.9 V, 90 min	331 (2,4)	12,5	[16]
Cobalt-CP-L6/PTFE EDG	1 M KOH, -1.1 V, 300 min	6,424 (75,6)	28,0	[33]

Fonte: Elaborado pelo autor

Nos últimos anos, progressos significativos foram feitos para melhorar a produção de H_2O_2 via RRO e, assim capaz de atingir altas concentrações. Yu *et al.* (2014; 2015) obtiveram concentrações acumuladas de H_2O_2 variando de 108 a 473 mg L^{-1} com base na aplicação de

feltro de grafite (FG) e negro de fumo/PTFE-FG, respectivamente, em 60 min de eletrólise [28,29]. Outros estudos utilizaram sistemas pressurizados e eletrodos no qual o fluxo da solução atravessa por ele, ajudaram a contornar os problemas relacionados à baixa solubilidade do O_2 no processo eletroquímico. Essas técnicas levaram à eletrogeração de maiores concentrações de H_2O_2 com maior eficiência de corrente; e assim, atingindo altos valores de eficiência de produção [15,23].

Entretanto, a melhor maneira de evitar problemas associados à baixa solubilidade do O_2 é por meio do uso do eletrodo de difusão gasosa (EDG) [16,17,27,32–35], conforme já foi amplamente discutido no Capítulo 2. Devido à estrutura 3D altamente porosa do EDG, descobriu-se que o uso deste eletrodo leva a uma eficiência relativamente maior em comparação com eletrodos planos [17,33–35]. Além disso, o uso de EDG ajuda a superar as restrições relacionadas à baixa solubilidade do O_2 e permite que uma grande quantidade de moléculas de O_2 atinja os sítios ativos da RRO localizados na superfície do eletrodo.

Estudos anteriores relatados na literatura que envolveram o uso de EDG composto de grafeno [31], negro de fumo [26,27] e negro de fumo modificado [16] obtiveram concentrações acumuladas de H_2O_2 variando de 495 a 755 mg L^{-1} em menos de 90 minutos de eletrólise. Curiosamente, a aplicação do EDG composto pelo CP-L6 modificado com ftalocianina de cobalto levou à produção de concentrações de H_2O_2 substancialmente mais altas, onde concentrações acumuladas de H_2O_2 atingiu valores superiores a 6400 mg L^{-1} em 300 min de eletrólise sob meio extremamente alcalino [33]. Notavelmente, o uso de alta carga de carbono sob este meio extremamente alcalino causa uma redução drástica na vida útil dos eletrodos à base de carbono (quase 3 vezes pior do que em meio ácido) [36,37].

Levando em conta as considerações acima, a maioria dos trabalhos reportados utilizaram uma grande quantidade de material carbonáceos na composição do cátodo para promover a produção de altas concentrações de H_2O_2. Além disso, poucos dos trabalhos citados empregaram reatores eletroquímicos com volumes superiores a 1 L. Vale reforçar que as concentrações de H_2O_2 obtidas durante a eletrólise em modo descontínuo são limitadas pela decomposição eletroquímica do oxidante, que depende diretamente da concentração de H_2O_2 acumulado no eletrólito; ou seja, há sempre um valor no qual as taxas de produção e decomposição se equilibram e esse valor corresponde à concentração máxima de H_2O_2 que pode ser obtida nas condições de operação. Além disso, dependendo da configuração eletroquímica da célula, espécies predatórias, como O_3 ou SO_5^{2-}, podem ser produzidos e, neste

caso, a produção de H_2O_2 ao longo do tempo não se estabiliza, mas diminui quando cargas de alta corrente são aplicadas [38].

Desta forma, o Capítulo 3 foca no desenvolvimento de um novo tipo de eletrodo de difusão gasosa composto pelo carbono Printex L6 (CP-L6) e o agente hidrofóbico PTFE, de modo a utilizar menores quantidades do material carbonáceo. Além disso, foi empregado um reator eletroquímico do tipo *flow-by* para promover a produção eletroquímica de H_2O_2, sendo que os parâmetros de operação foram optimizados para obter a maior taxa de produção de H_2O_2. E assim, poder ser empregado em sistemas para produção em escala industrial. Este novo EDG (contendo um teor de 0,65 g de massa catalítica) foi comparado com o EDG puro empregado no Capítulo 2 (cujo teor de massa catalítica foi de 8,0 g).

3.2 Objetivos

O objetivo do trabalho também foi desenvolver e otimizar os parâmetros operacionais de um novo eletrodo de difusão gasosa à base de CP-L6 suportado em tecido de carbono ($_{TC}$) aplicado em um reator eletroquímico *flow-by* visando obter alta eficiência de produção de H_2O_2 por meio da RRO via transferência de 2 elétrons.

3.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do Capítulo 3 foram os seguintes:

i) Desenvolvimento de um novo eletrodo de difusão gasosa compostos pelo CP-L6 suportado em tecido de carbono;

ii) Optimização dos parâmetros experimentais:
   a. Temperatura;
   b. Fluxo de O_2 injetado no cátodo;
   c. Quantidade do agente hidrofóbico PTFE na composição do EDG;
   d. Densidade de corrente aplicada.

iii) Comparação do EDG com baixo teor de CP-L6 (CP-L6$_{TC}$/EDG) com o EDG com alto teor de CP-L6 (CP-L6/EDG);

iv) Comparação da eficiência de produção de H_2O_2 empregando o EDG a base de Carbono Printex L6 (CP-L6$_{TC}$/EDG) com o EDG a base de carbono Vulcan XC-72R (CVX-72R$_{TC}$/EDG);

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Materiais e Reagentes

O carbono Printex L6 e o carbono Vulcan XC72-R foi adquirido da Evonik Ltd. e da Cabot, respectivamente. Os seguintes reagentes foram usados para realizar os experimentos: sulfato de sódio (PanReac AppliChem), ácido sulfúrico (Scharlab), 60% p/p de dispersão de poli(tetrafluoretileno) (PTFE - Uniflon), solução de oxissulfato de titânio (IV) (Sigma-Aldrich). As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (sistema Milli-Q com resistividade >18 MΩ cm). O tecido de carbono foi adquirido da Zoltek (modelo PX30).

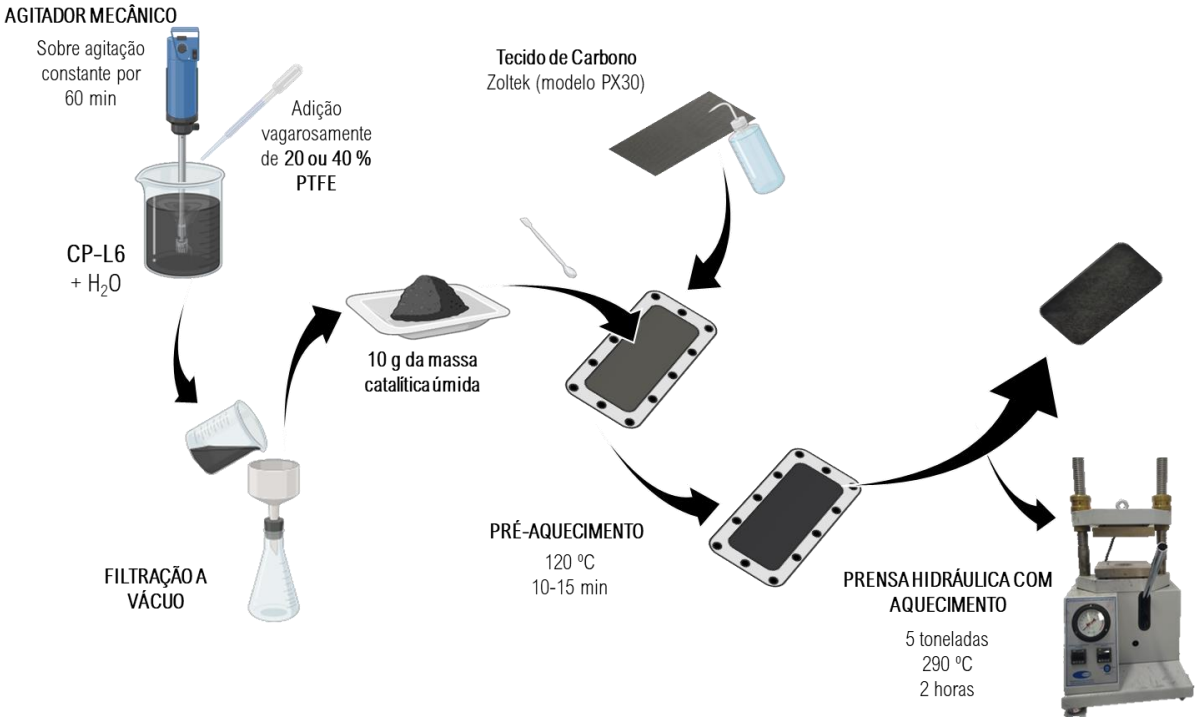
3.3.2 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa

Na Figura 3.3 está representado as etapas de preparação do novo EDG a base de carbono/PTFE suportado sobre tecido de carbono (CP-L6$_{TC}$/EDG). Primeiramente, os carbonos Printex L6 (CP-L6) e carbono Vulcan XC72R (CVX-72R) foram tratados termicamente a 120 ºC por 24 h. A massa catalítica foi preparada misturando CP-L6 ou CVX-72R com 20 % ou 40 % da dispersão de PTFE (massa/massa) em 400 mL de água ultrapura sobre agitação constante por 2 h. A massa catalítica foi então filtrada para remover o excesso de água.

Previamente o tecido de carbono foi umedecido (Etapa 1) e, em seguida, 10 g da massa catalítica foram distribuídos uniformemente sobre o tecido de carbono, com área de 126 cm^2 (Etapa 2). Posteriormente, na Etapa 3, este material (massa catalítica sobre o tecido de carbono) foi aquecido a 120°C por 10 min (para remover o excesso de água) utilizando uma estufa.

Na etapa subsequente (Etapa 4), o eletrodo foi prensado a quente a 5 toneladas sob 290 ºC por 2 h com o auxílio de uma prensa hidráulica modelo SL-11/15 da marca Solabcientífica. Por fim, o eletrodo foi cortado em três partes iguais na forma de um círculo com área de superfície geométrica de 20 cm^2.

Figura 3.3. Etapas realizadas para a preparação do $_{TC}$/EDG. Umidificação do tecido de carbono **(Etapa 1)**; adição da massa catalítica **(Etapa 2)**; primeira secagem a 120 ºC/10 min **(Etapa 3)**; prensagem a quente a 5 tons/290 ºC/120 min **(Etapa 4)**.

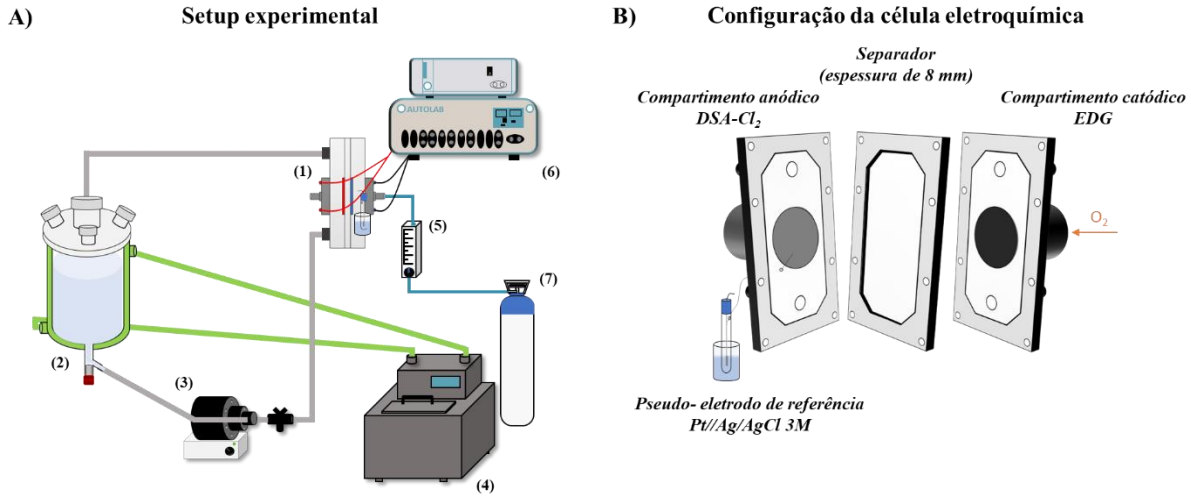


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Configuração do reator eletroquímico do tipo *flow-by*

Como pode ser visto na Figura 3.4, o sistema experimental foi montado usando um reator eletroquímico *flow-by* com EDG empregado como cátodo e um ânodo dimensionalmente estável (do inglês, *dimensionally stable anode* - DSA®-Cl_2) usado como ânodo. A distância entre os eletrodos foi de 8,0 mm e ambos os eletrodos ocuparam uma área geométrica de 20,0 cm^2. A bomba peristáltica foi operada a uma vazão de 50,0 L h^{-1} e os experimentos foram conduzidos utilizando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 (pH 2,5 ajustado com H_2SO_4) como eletrólito. O volume total de eletrólito utilizado foi de 1,0 L a uma temperatura controlada de 15,0 ºC, e esta foi mantida durante a operação por meio de um sistema de refrigeração. O gás O_2 foi injetado continuamente no compartimento catódico, e isso foi monitorado com o auxílio de um medidor de vazão de gás.

Figura 3.4. A) Setup experimental: **(1)** Célula eletroquímica; **(2)** tanque reservatório; **(3)** bomba peristáltica; **(4)** banho termostático; **(5)** medidor de vazão de gás; **(6)** Potenciostato Autolab PGSTAT302N; e **(7)** cilindro de gás O_2. **B)** Configuração da célula eletroquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Um potenciostato Autolab PGSTAT302N acoplado a um BOOSTER 10A foi usado como fonte de alimentação e como eletrodo de referência foi empregado como pseudo-eletrodo de referência Ag/AgCl 3,0 M. Para os ensaios à densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} foi utilizado uma fonte de alimentação da Delta Elektronika ES-5A/30V.

3.3.4 Eletrogeração de H_2O_2

Para avaliação da produção eletroquímica de H_2O_2 empregando o reator eletroquímico *flow-by*: os seguintes parâmetros experimentais foram investigados neste estudo: i) temperatura (25, 15 e 5 °C); ii) fluxo de O_2 aplicado ao cátodo (10, 25, 50, 100, 200 e 300 mL min^{-1} ou 0,5, 1,25, 2,5, 5, 10 e 15 cm min^{-1}, respectivamente); iii) carga de PTFE (%) na composição catódica (20 e 40%); e densidade de corrente (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mA cm^{-2}).

O peróxido de hidrogênio foi quantificado (em mg L^{-1}) usando solução de oxissulfato de titânio (IV) como reagente indicador e a análise de quantificação foi realizada por espectroscopia UV-Vis (em $\lambda = 408$ nm) usando espectrofotômetro Agilent 300 Cary série UV-Vis. O método adotado para a quantificação de H_2O_2 neste estudo foi baseado na técnica proposta em estudos anteriores relatados na literatura [15,23,25,38,39].

3.3.5 Caracterização eletroquímica, morfologia e estrutural

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados sob ampla janela de potencial (1,0 a -0,8 V) e janela de potencial catódico (0,0 a -0,8 V) em diferentes taxas de varredura (2,5; 5,0; 10; 25; 50; 75 e 100 mVs^{-1}) com o intuito de determinar a área eletroquímica específica dos eletrodos (ECSA).

A durabilidade dos eletrodos foi avaliada usando uma célula de compartimento único em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} saturado com O_2 (pH 2,5 ajustado com H_2SO_4). A vida útil do eletrodo foi avaliada utilizando Arbin Instruments (modelo FBTS – 20V) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2}. A análise de voltametria cíclica foi realizada na janela de potencial de 1,0 a -0,8 V e 0,0 a -0,8 V, na taxa de varredura de 50 mV s^{-1} utilizando um Autolab PGSTAT302N antes e após os testes de durabilidade eletroquímica.

Os $_{TC}$/EDGs à base de CP-L6 e CVX-72R foram caracterizados morfologicamente por FEG-SEM utilizando equipamento HRSEM-Gemini-500. A área de superfície foi determinada por análise BET usando equipamento Micromeritics Asap 2010, e análise XPS foi realizada usando PHOIBOS 150 9MCD Power Analyzer (SPECS) com uma fonte de energia de raios X (Mg não monocromática) operando a 200 W e 12 kV.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Efeito da temperatura

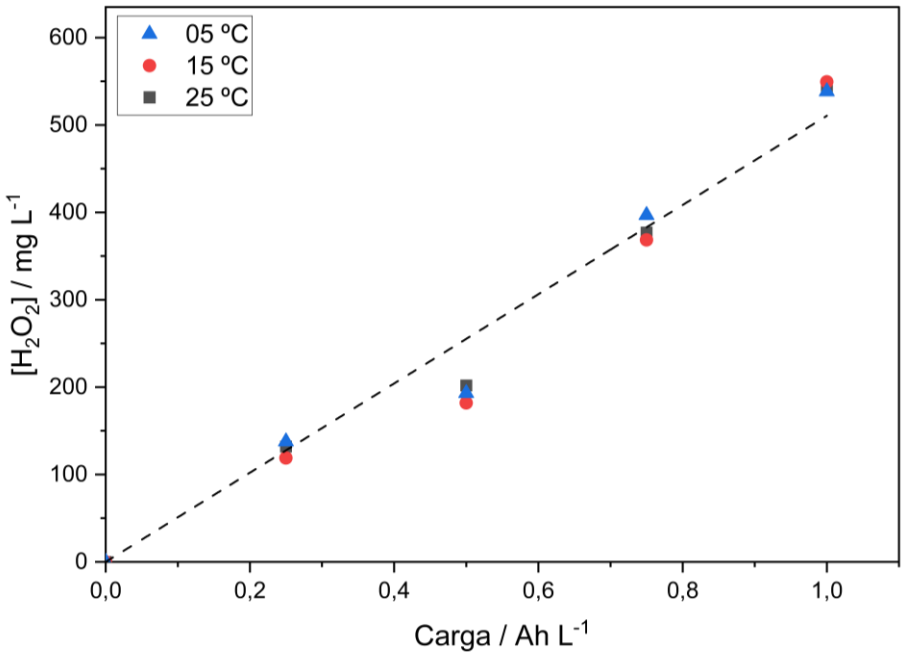
A literatura reporta que um dos aparatos eletroquímicos mais eficientes empregados para a produção de H_2O_2 a partir da RRO via transferência de 2 elétrons envolve o uso de reatores do tipo *flow-through* operando em alta pressão [15,23,40]. Sabe-se que a produção de H_2O_2 nestes tipos de reatores é limitada pela disponibilidade de O_2 na superfície do cátodo. Entretanto a solubilidade do gás O_2 pode ser aumentada significativamente quando o sistema é operado sob alta pressão e baixa temperatura, conforme já foi demostrado anteriormente na literatura [15]. Além disso, a baixa temperatura aplicada no processo pode ajudar a diminuir a taxa de decomposição do H_2O_2. Conforme reportado na literatura, a utilização dos reatores do tipo *flow-through* em uma planta de bancada operando em forma descontínua, permitiu atingir concentrações máximas de H_2O_2 variando de 300 a 400 mg L^{-1} a 0,9 Ah L^{-1}, operando à temperatura de 11,5 ºC e pressão de 2 bar [15,23,40]. Neste caso, não foi possível atingir concentrações de H_2O_2 superiores, pois há um equilíbrio entre as taxas de produção (via RRO no cátodo - Equação 1.1) e decomposição de H_2O_2 (devido a sua oxidação no ânodo – Equação 2.8 e autodecomposição no seio da solução – Equação 2.9); a partir deste ponto, o processo de produção de H_2O_2 torna-se improdutivo. Assim, a única maneira de obter maiores valores de produção de H_2O_2 é mudar o modo de operação de descontínuo para contínuo [15,23], no qual o H_2O_2 removido é protegido contra a sua autodecomposição [15].

Os reatores eletroquímicos do tipo *flow-by* e com o emprego do EDG como cátodo, elimina a problemática da solubilidade do O_2 na solução, pelo fato dele disponibilizar uma quantidade ilimitadas de O_2 pelo eletrodo. Desta forma, deve-se notar que os mecanismos físicos associados a redução do O_2 no EDG são diferentes daqueles que ocorrem em eletrodos planos empregados nos reatores do tipo *flow-through*. Entretanto, é interessante avaliar se a diminuição da temperatura também exerce influência sobre os mecanismos físicos relacionados à redução do O_2 nos EDGs e se, com a diminuição da temperatura é possível atingir maiores valores de H_2O_2 gerados.

Assim, para avaliar os efeitos da temperatura e solubilidade do O_2 em reatores eletroquímicos do tipo *flow-by* juntamente com o uso do CP-$L6_{TC}$/EDG, experimentos de eletrólise a densidade de corrente constante de 50 mA cm^{-2} foram realizados a 5, 15 e 25 ºC, nas quais a solubilidade máxima teórica de O_2 é de 14,0; 10,4 e 8,7 mg L^{-1}, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 3.5, diferentemente do que é relatado na literatura com os empregos dos reatores do tipo *flow-through*¸ a temperatura do eletrólito e a solubilidade do O_2 não exercem um papel influente na eficiência de produção do H_2O_2 empregado o CP-L6$_{TC}$/EDG e o reator eletroquímico do tipo *flow-by*. Os experimentos de eletrólise realizados a 5, 15 e 25 ºC produziram valores de concentração de H_2O_2 muito semelhantes, sendo que o valor médio para as três temperaturas foi igual a 543 mg L^{-1} e com desvio padrão de 5,6 mg L^{-1} a 1 Ah L^{-1}. Além disso, com o uso do reator eletroquímico do tipo *flow-by*, a decomposição de H_2O_2 na solução ou na superfície do ânodo não causou uma estabilização no perfil de concentração de H_2O_2; este comportamento foi observado por Monteiro et. al com o emprego do reator do tipo *flow-through* [15]. Isso pode sugerir que a decomposição de H_2O_2 é mais pronunciada em células eletroquímicas do tipo *flow-through* do que em células do tipo *flow-by*.

Figura 3.5. Eletrogeração de H_2O_2 em diferentes níveis de temperatura (5,0, 15,0 e 25,0 ºC) na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5, como eletrólito suporte. Taxa de fluxo de O_2 empregada de 50 mL min^{-1}.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2 Efeito da taxa de fluxo do gás O_2

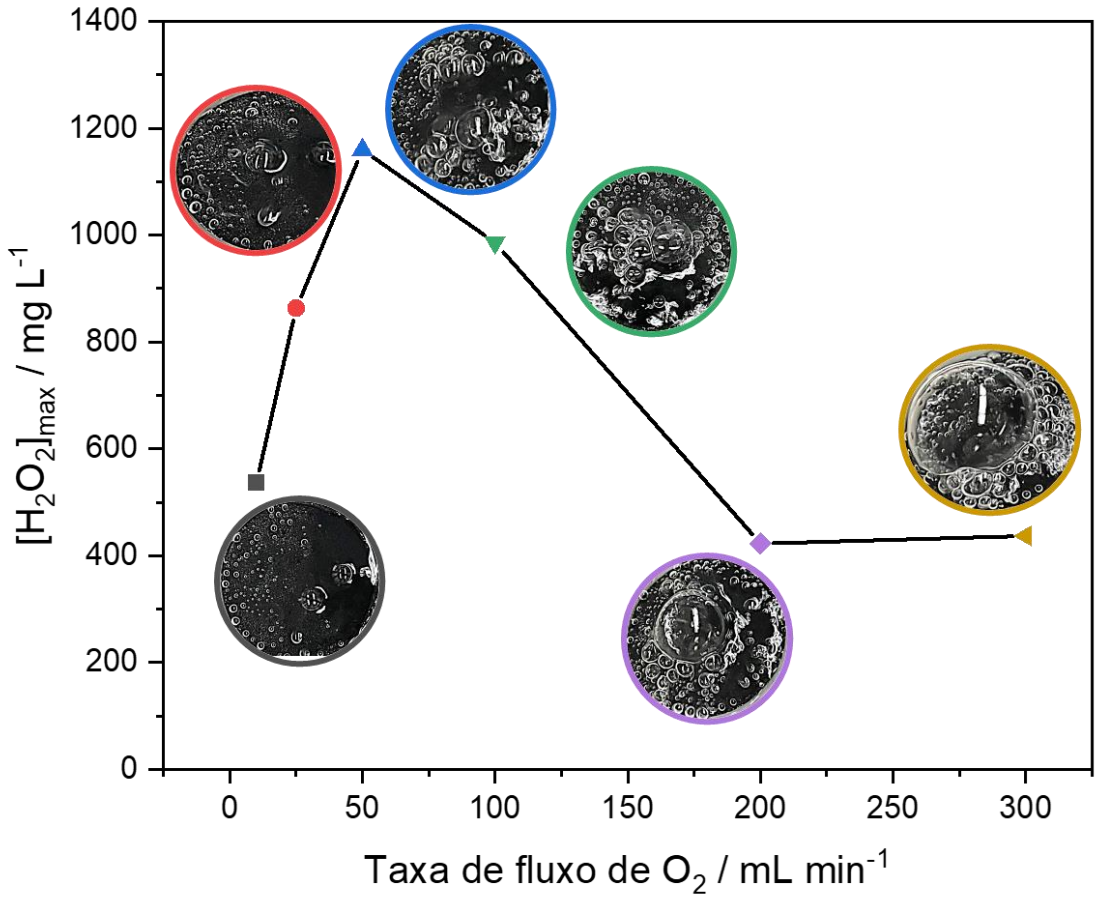
Como discutido anteriormente, a principal limitação na produção eletroquímicas de H_2O_2 a partir da RRO é o fornecimento da matéria prima, ou seja, o gás O_2. Em reatores que

necessitam que o O_2 esteja solubilizado no eletrólito, conforme as células eletroquímicas do tipo *flow-through*, o emprego de dispositivos ou acessórios de alta pressão que promovem o arraste do gás O_2, como por exemplo um injetor venturi, demostraram aumentar a eficiência do processo de produção de H_2O_2 pelo fato de melhorar a área de superfície de contado gás-líquido e, assim, fornecendo efetivamente o O_2 necessários como matéria-prima no sistema [15,40].

No caso do CP-L6$_{TC}$/EDG e das células eletroquímicas do tipo *flow-by*, o parâmetro de transferência de massa que influência a produção eletroquímica de H_2O_2 é a vazão de gás de O_2 que passa pelo compartimento do cátodo e, consequentemente, pelo EDG. Diante disso, é extremamente necessário avaliar a entrada de fluxo do gás O_2 para que não haja a falta ou o excesso do reagente, pois isso impactará na eficiência da produção de H_2O_2. Portanto, o fluxo de injeção de gás O_2 no compartimento catódico foi avaliado variando a entrada do reagente nas condições de 10, 25, 50, 100, 200 e 300 mL min^{-1}. A condição de temperatura foi mantida a 15ºC.

Como pode ser visto na Figura 3.6, pode-se observar claramente que um aumento no fluxo de gás O_2 no compartimento do cátodo resultou em um aumento na concentração máxima de H_2O_2, atingindo uma concentração de 1159 mg L^{-1} operando a um fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}. Com relação ao fluxo de O_2 entre 10 e 25 mL min^{-1}, a quantidade de O_2 que atravessou o EDG foi menor em relação ao fluxo de 50 mL min^{-1}, de modo a operar sobre limitação da transferência de massa, ou seja, a quantidade fornecida de O_2 foi inferior a quantidade de sítios ativos disponíveis no EDG, e consequentemente, a produção de H_2O_2 foi prejudicada. Nos fluxos de 10 e 25 mL min^{-1} a concentração de H_2O_2 atingida foram de 536,4 e 863,1 mg L^{-1}, respectivamente.

Figura 3.6. A concentração de H_2O_2 produzida em 120 min em função do fluxo de O_2 injetado no compartimento do cátodo. Os experimentos foram realizados na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as imagens inseridas na Figura 3.6, observa-se a formação de grandes bolhas de ar em condições acima de 50 mL min^{-1}; isso é atribuído ao excesso de gás que foi injetado no compartimento catódico. É evidente que o diâmetro das bolhas aumentou à medida que o fluxo de O_2 injetado foi aumentado. A 300 mL min^{-1}, as bolsas de ar cobriram grande parte da superfície do eletrodo, reduzindo a área de contato do EDG, e consequentemente reduzindo a produção de H_2O_2 para 510 mg L^{-1}. Esse efeito negativo representou uma redução de 2,7 vezes na eficiência de produção de H_2O_2.

De acordo com os resultados obtidos, ao operar o reator eletroquímico do tipo *flow-by* sob um fluxo de O_2 a 50 mL min^{-1} injetado no compartimento do cátodo, permite um fornecimento otimizado da quantidade de matéria prima na interface eletrodo/eletrólito do EDG. E deste modo, o O_2 que atravessa a estrutura de multicanais do EDG poderá interagir diretamente com os sítios ativos da RRO presentes na estrutura do material catalítico, e promover a geração de H_2O_2 sem a limitação de transferência de massa.

Yan Xia *et al.* [41] usaram eletrodos de difusão de gás à base de nanotubos de carbono com uma quantidade de 40% de PTFE para produzir H_2O_2 em uma célula eletroquímica com um volume de 160 mL. Os autores avaliaram o efeito do fluxo de O_2 injetado diretamente no EDG, e observaram que o aumento do fluxo de O_2 promoveu um aumento na transferência de massa de O_2 dentro do EDG, e isso, provocou um aumento na produção de H_2O_2. No entanto, quando o fluxo de O_2 foi aumentado para um valor de 280 mL min^{-1}, houve um declínio na concentração de H_2O_2 (comparado ao fluxo de O_2 a 210 mL min^{-1}). Os autores também observaram que o excesso de fluxo de O_2 levou a formação de bolhas que recobriram a superfície do eletrodo [41].

O trabalho desenvolvido por Yan Xia *et al.* [41] obteve a melhor eficiência de produção de H_2O_2 (1291 mg L^{-1} em 60 min) a um fluxo de O_2 de 210 mL min^{-1}. Notavelmente, nas condições de operação empregadas pelo autor, o fluxo de O_2 injetado foi duas vezes maior do que o fluxo de O_2 injetado no presente trabalho para a produção similar de H_2O_2, mesmo que o nosso sistema tenha operado pelo dobro de tempo.

Outro trabalho que merece destaque é o de Lima *et al.* [27], no qual os autores empregaram o EDG de CP-L6 (semelhante ao CP-L6/EDG empregado no Capítulo 2) para avaliar a produção de H_2O_2 em uma célula eletroquímica de bancada (volume de 250 mL). Lima *et al.* empregaram um CP-L6/EDG contendo 8 g de CP-L6 e 40 % de PTFE (massa/massa), de modo que no EDG foi operado sobre uma pressão de 0,2 bar de gás O_2 sobre o compartimento do cátodo para que o eletrodo funcionasse nas melhores condições. Esta alta pressão inserida no compartimento do catodo é necessária para atravessar a larga espessura do EDG (de aproximadamente 4,5 – 5 mm) devido a grande quantidade da massa catalítica empregada na sua composição. Para fins de comparação, o CP-$L6_{TC}$/EDG desenvolvido neste Capítulo, empregou um teor de carbono e uma quantidade de 20 % de PTFE de 0,65 g; e sendo que ambos os EDGs apresentaram uma área geométrica de 20 cm^2. Lima *et al.* [27] relataram a obtenção de uma concentração acumulada de H_2O_2 de, aproximadamente, 750 mg L^{-1} após 120 min de eletrólise. Curiosamente, apesar de consumir maiores quantidade de reagente (O_2), a quantidade de concentração de H_2O_2 obtida em seu estudo corresponde a apenas 65 % da concentração de H_2O_2 obtida a partir da aplicação do CP-$L6_{TC}$/EDG desenvolvido no presente estudo. Isso mostra que grandes quantidades de carbono não são necessárias na composição do EDG, uma vez que o processo da RRO nos eletrodos de difusão gasosa ocorre ligeiramente abaixo da superfície do eletrodo, e assim o uso de eletrodos mais finos pode levar a resultados satisfatórios.

3.4.3 Efeito da quantidade de PTFE e da densidade de corrente

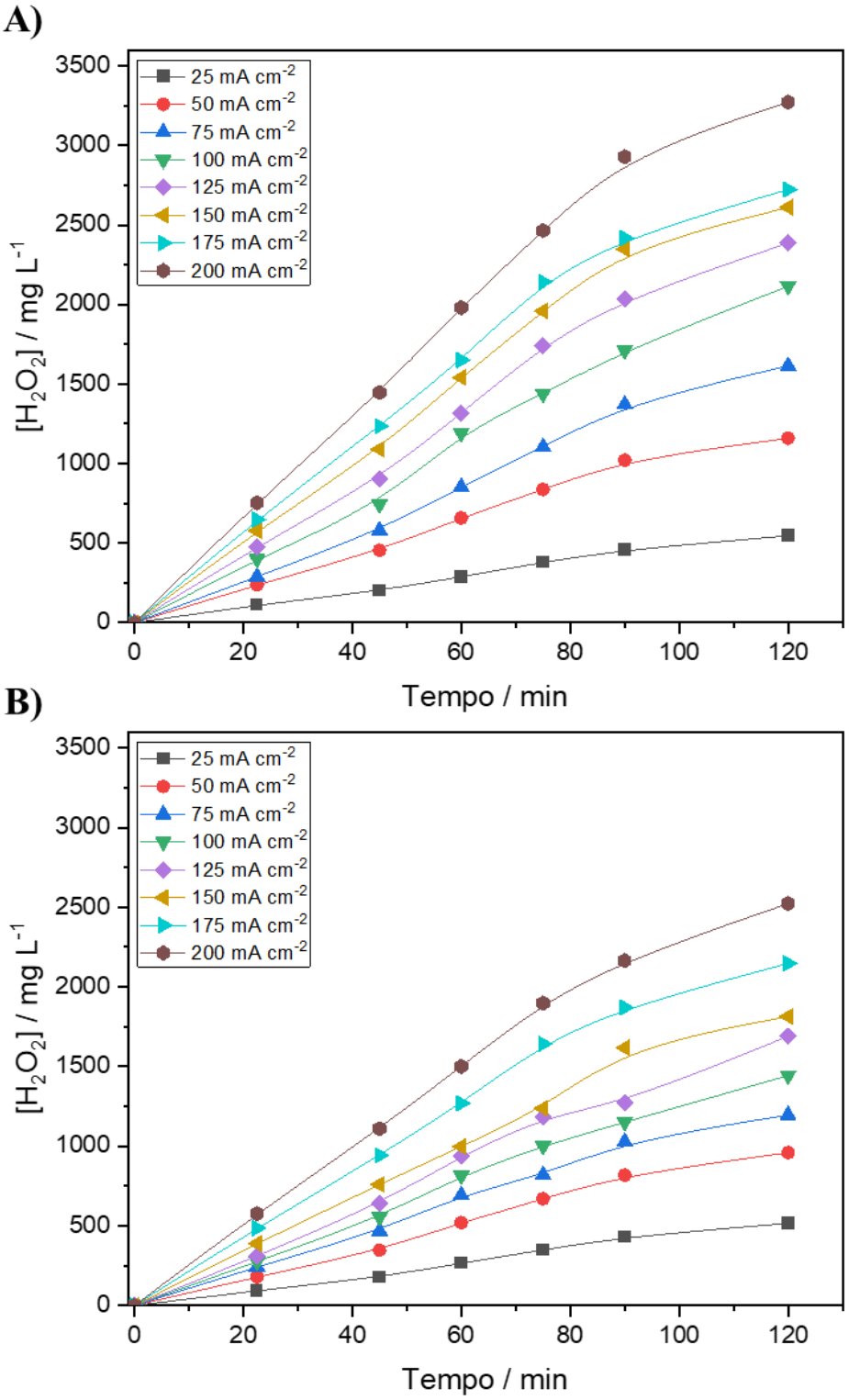
O teor percentual de PTFE empregado na composição do CP-L6$_{TC}$/EDG exerce um papel influente na hidrofobicidade do eletrodo. O aumento do teor de PTFE torna o EDG mais hidrofóbico, e assim, inibindo a permeabilidade parcial da solução pelo do eletrodo.

Com relação ao CP-L6$_{TC}$/EDG, verificou-se que a utilização de teores acima de 40 % de PTFE, torna o EDG excessivamente hidrofóbico, ocasionando com que o eletrodo se comportasse como um eletrodo plano, ou seja, perdendo o caráter de um eletrodo de difusão gasosa. Vale a pena enfatizar que, o tecido de carbono já apresenta um ligeiro grau de hidrofobicidade. Por outro lado, a aplicação de menores teores de PTFE resultou em uma inundação da solução pelo EDG, conforme o uso em reatores eletroquímicos do tipo *flow-by*. Portanto, deve-se notar que existe um valor mínimo de teor de PTFE que permitirá a permeabilidade parcial da solução no eletrodo.

Com base em nossos resultados, o teor ideal de PTFE deve estar entre 20 e 40 %; isso ocorre porque abaixo de 20 % de PTFE, ocorre inundação no eletrodo, enquanto há alta resistência à permeabilidade da solução quando se aplica carga de PTFE acima de 40 %. Desta forma, é essencialmente importante avaliar ambos os teores de PTFE (20 e 40 %) para se obter uma alta produção de H_2O_2.

Uma investigação minuciosa foi realizada para avaliar a geração de H_2O_2 em diferentes densidades de corrente usando o CP-L6$_{TC}$/EDG com os teores de PTFE de 20 e 40 %, conforme é possível observar na Figura 3.7. Pode-se observar que as concentrações acumuladas de H_2O_2 (obtidas em 120 min de eletrólise) para o CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE foram superiores do que as concentrações obtidas para o eletrodo com 40 % em todas as densidades de corrente avaliadas. Vale reforçar que este aumento é devido à maior quantidade de teores de carbono CP-L6, cujo é o material responsável para produzir o H_2O_2, uma vez que o CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE contém o equivalente a 80 % de CP-L6 (relação massa/massa), enquanto o CP-L6$_{TC}$/EDG com 40 % PTFE contém 60 % de carbono.

Figura 3.7. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado para o **(A)** EDG contendo 20 % de PTFE, e **(B)** EDG contendo 40 % de PTFE para as diferentes densidades de corrente usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}.

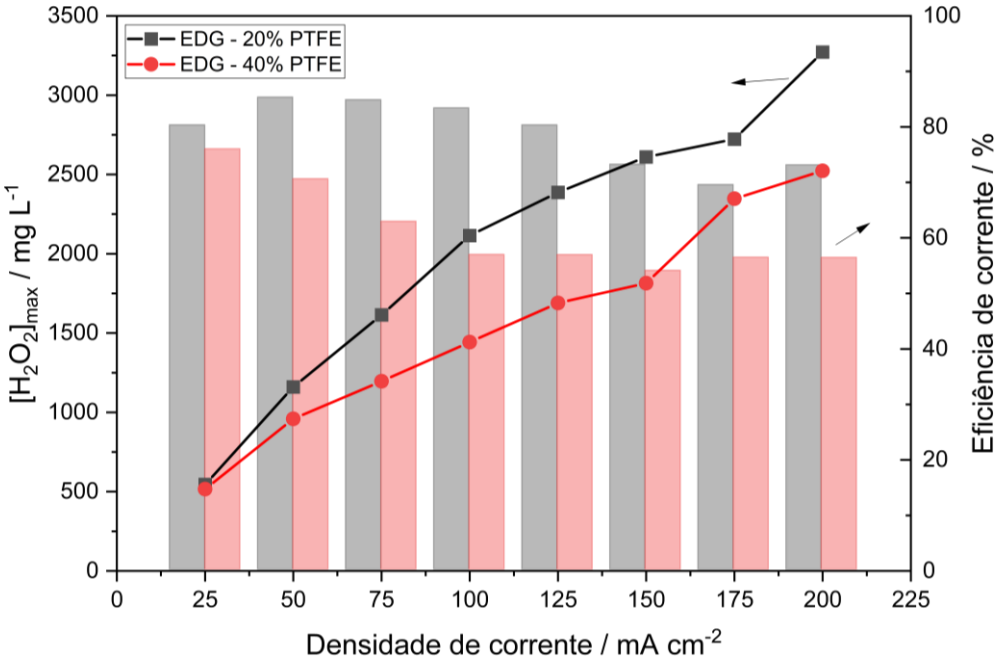


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como é possível observar na Figura 3.7, um aumento na densidade de corrente resultou em um aumento nas concentrações de H_2O_2 para ambos os CP-L6$_{TC}$/EDGs. Entretanto, não foi possível observar uma densidade de corrente ideal para ser empregado. Em relação ao perfil de produção de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise, pode-se notar que a aplicação de densidades de corrente superiores a 150 mA cm^{-2} levou a uma diminuição na concentração de H_2O_2 após 90 min de eletrólise. Este efeito é devido ao equilíbrio entre a taxa de formação de H_2O_2 no catodo com as taxas de decomposição do H_2O_2 na superfície do ânodo e no seio da solução (conforme já discutido anteriormente).

O consumo de H_2O_2 pelas reações paralelas (ver as Equações 2.8 e 2.9) causa um declínio na eficiência da corrente; em densidades de corrente muito altas, a eficiência de corrente também pode diminuir, favorecendo a RRO via transferência de 4 elétrons na superfície do cátodo. O CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE apresentou eficiência de corrente máxima de 85,3% na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}. A partir deste ponto, a eficiência de corrente só diminuiu até atingir 73 % em 200 mA cm^{-2}. O mesmo comportamento (declínio na eficiência de corrente) foi observado para o CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 40 % de PTFE; no entanto, este eletrodo registrou eficiência máxima de corrente de 75,9 % na densidade de corrente de 25 mA cm^{-2}. Assim, pode-se concluir que para uma operação que visa obter uma maior eficiência de corrente, é necessário empregar baixas densidades de corrente. No entanto, quando o objetivo é obter alta concentração de H_2O_2 em um curto período, será necessário empregar uma alta densidade de corrente. Vale reforçar que a diferença no teor de carbono entre ambos os eletrodos (20 % e 40 % de PTFE) resultou em uma eficiência de corrente de 46 % para o CP-L6$_{TC}$/EDG de menor porcentagem de PTFE na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2}, sendo este efeito atribuído à maior quantidade de sítios ativos na superfície do carbono.

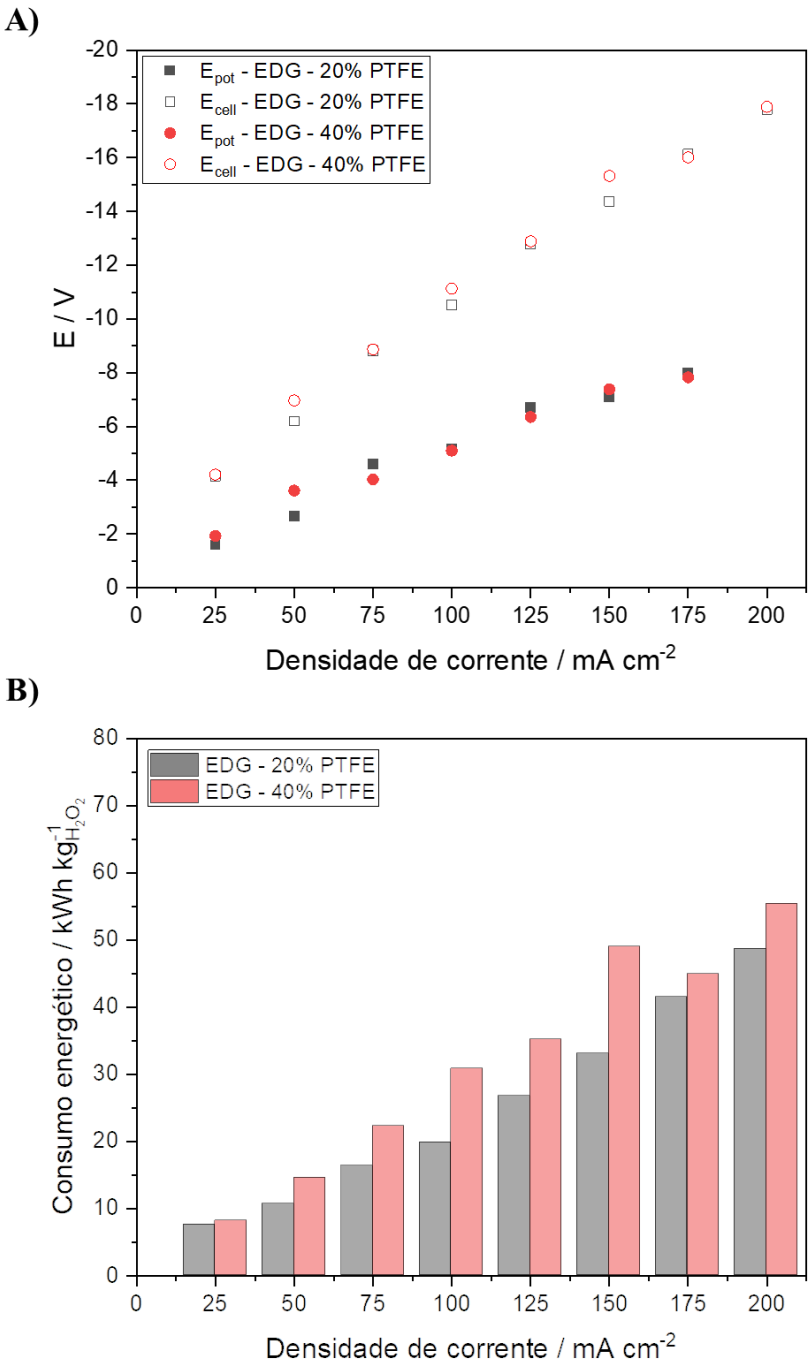
Figura 3.8. A concentração máxima de H_2O_2, obtida em 120 min de eletrólise, para as densidades de corrente investigadas utilizando os CP-L6$_{TC}$/EDG contendo os diferentes teores de PTFE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme não foi possível observar uma densidade de corrente ideal para a produção de H_2O_2, foi calculado o consumo energético (C.E), em kWh kg^{-1}, conforme a Equação 2.6, para obter uma avaliação do gasto de energia para a produção por kg de H_2O_2. A Figura 3.9 mostra os valores de consumo energético (C.E.) obtidos para todos os ensaios realizados nas densidades de corrente estudadas e para ambos os EDGs. Além do C.E., na Figura 3.9 também está mostrado os valores registrados para o potencial do cátodo, $E_{cátodo}$, (versus o eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M) e para o potencial de célula, E_{cel}.

Figura 3.9. (A) Valores médios de potencial catódico (vs. Ag/AgCl 3M) e potencial de célula obtidos para os EDGs investigados (contendo 20 e 40 % de PTFE) em 120 min de eletrólise em diferentes densidades de corrente. **(B)** Consumo energético em função da densidade de corrente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Curiosamente, tanto o CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE quanto o CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 40 % de PTFE registraram valores de $E_{cátodo}$ e E_{cel} muito semelhantes; isso mostra que ambos os eletrodos apresentam comportamento eletroquímico semelhante, apesar da diferença no teor de carbono. Como esperado, um aumento na densidade de corrente resultou em um

aumento em ambos os valores potenciais ($E_{cátodo}$ e E_{cel}). Este resultado sugere que, em condições de trabalho à densidade de corrente elevadas, o ânodo desempenha um papel fundamental no processo de produção de H_2O_2, pelo fato de aumentar a influência das reações paralelas, e assim maiores taxas de decomposição do H_2O_2 são observadas.

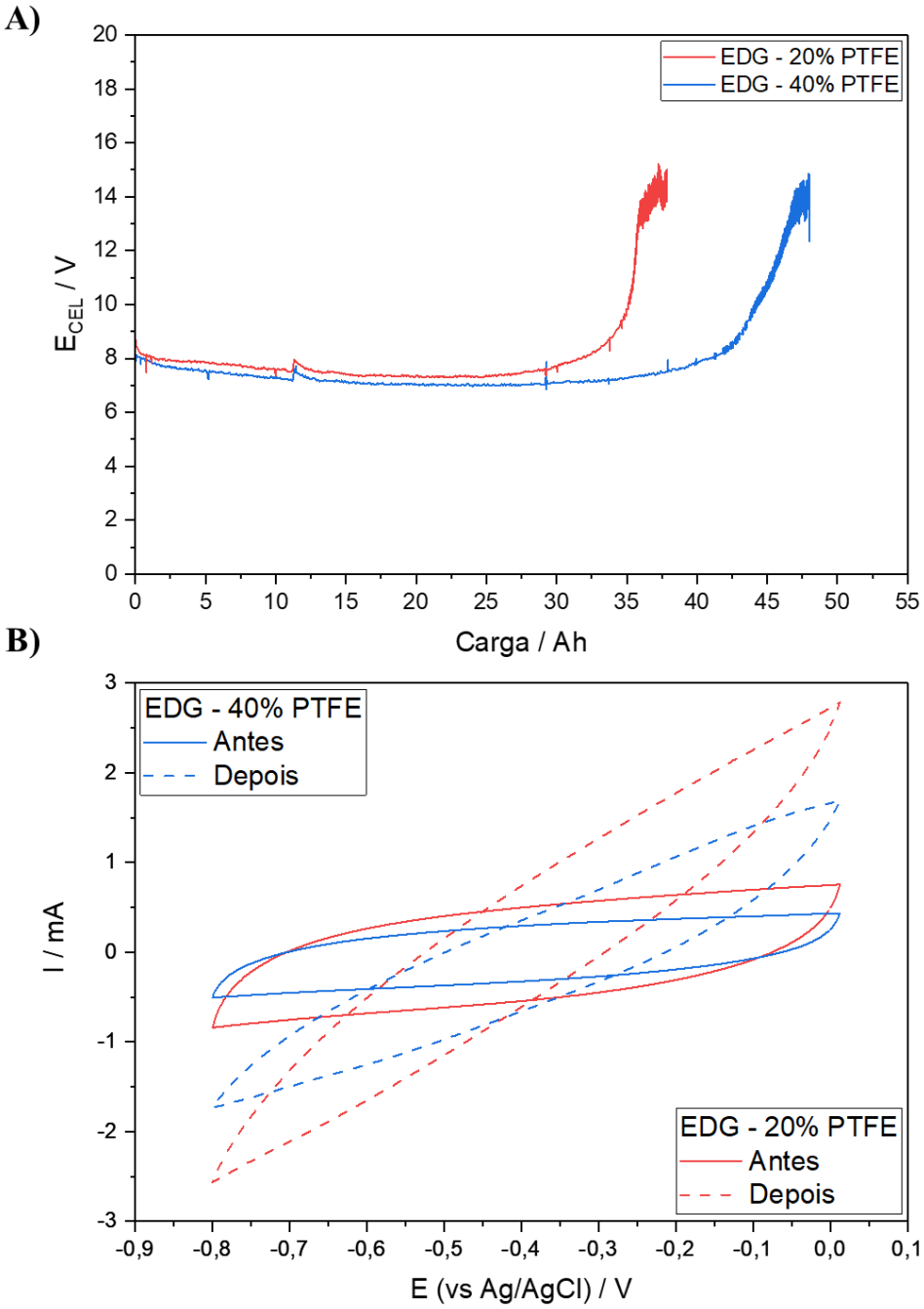
Pode-se observar que um aumento na densidade de corrente, que consequentemente resultou em um aumento no valor do potencial da célula, provoca um aumento no consumo energético para a produção de H_2O_2. Em outras palavras, maiores valores de energia, em kWh, são necessários para produzir por kg de H_2O_2 em altas densidades de corrente (j > 100 mA cm^{-2}). Por outro lado, em menor densidade de corrente (25 mA cm^{-2}), o consumo energético é baixo (inferiores a 10 kWh kg^{-1}), entretanto menores valores de concentração de H_2O_2 acumulados podem ser atingidos. Vale ressaltar que todos os valores de consumo energético para o CP-$L6_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE foram inferiores ao obtidos para o CP-$L6_{TC}$/EDG contendo 40 % de PTFE.

3.4.4 Durabilidade eletroquímica do CP-$L6_{TC}$/EDG

A durabilidade eletroquímica do CP-$L6_{TC}$/EDG contendo 20 e 40 % de PTFE foi avaliada aplicando-se a densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} até um intervalo de tempo, no qual o potencial de célula (E_{cel}) aumentasse exponencialmente. Como pode ser visto na Figura 3.10-A, o CP-$L6_{TC}$/EDG contendo 20% de PTFE manteve o E_{cel} constante por 7,5 dias, o que corresponde a uma carga suportada de 36 Ah; após este valor, o E_{cel} aumentou significativamente. O CP-$L6_{TC}$/EDG contendo 40% de PTFE apresentou maior vida útil, atingindo uma vida útil ininterrupta de 48 Ah (ou 10 dias).

Após o tempo de vida mencionado, ambos os CP-$L6_{TC}$/EDGs apresentaram um perfil de corrente mais resistivo, como pode ser visto nos voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o teste de durabilidade - ver Figura 3.10-B; este comportamento pode ser atribuído ao fato dos CP-$L6_{TC}$/EDGs perderam uma parte significativa do filme catalítico (a massa catalítica contendo CP-L6 e PTFE) depositado sob o tecido de carbono. Além disso, foi observado que ambos os CP-$L6_{TC}$/EDGs perderam o caráter hidrofóbico, pelo fato de os eletrodos estarem imundados pelo eletrólito.

Figura 3.10. A) Teste de durabilidade eletroquímica para CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE (linha vermelha) e CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 40 % de PTFE (linha azul) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2}; B) Análise de voltametria cíclica realizada na faixa de potencial de 0,0 a -0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} antes e após o teste de durabilidade usando 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 saturado com O_2 como solução eletrolítica.

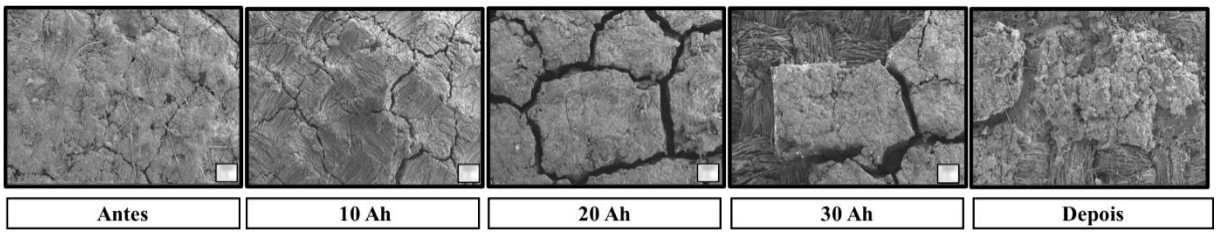


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 3.11 mostra as imagens de FEG-SEM relacionadas à remoção do filme catalítico (CP-L6 + PTFE) que estava depositada sobre o tecido de carbono para o e CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE. Antes do teste de durabilidade, a massa catalítica estava depositada de forma homogênea e uniforme sobre o substrato de tecido de carbono

(Figura 3.11 - antes). Durante o teste de durabilidade, o filme catalítico sobre o tecido de carbono começou a apresentar rachaduras, cuja espessura das trincas foram aumentando com o aumento da carga aplicada, até que partes do filme catalíticos fosse totalmente removida do substrato de carbono (Figura 3.11 - depois).

Figura 3.11. Imagens de FEG-SEM (com ampliação de 40x) obtidas para CP-L6$_{TC}$/EDG contendo 20 % de PTFE durante o teste de durabilidade.



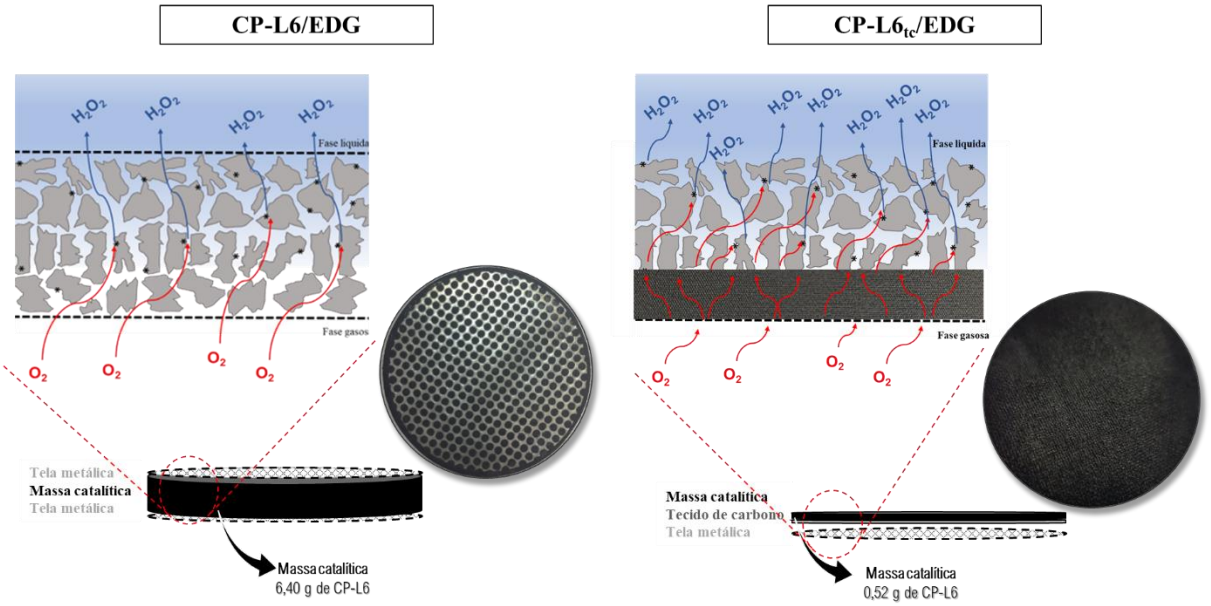
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.5 Comparação do CP-L6$_{TC}$/EDG com o CP-L6/EDG

Até o presente momento, para a confecção dos eletrodos de difusão gasosa (CP-L6/EDG) desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa eram utilizadas grandes quantidades de material de carbono, sendo de aproximadamente 8 g de massa catalítica (CP-L6 + (%) de PTFE) por eletrodo [16,27,32–34,42,43]. Este tipo e eletrodo – CP-L6/EDG, o qual foi empregado nos ensaios de eletrólise para a produção de H_2O_2 no Capítulo 2, apresenta uma quantidade de carbono CP-L6 de 6,40 g para a confecção de um eletrodo contendo 20 % de PTFE. O novo eletrodo de difusão gasosa desenvolvido neste Capítulo – CP-L6$_{TC}$/EDG, utiliza um substrato de tecido de carbono (da marca/modelo Zoltek PX30) na qual é depositado uma quantidade de 0,65 g de massa catalítica (o que representa a 0,52 g de CP-L6).

As imagens dos eletrodos CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG com teores de 20 % de PTFE estão representadas na Figura 3.12. Pode-se observar que a configuração do CP-L6$_{TC}$/EDG é diferente em relação ao do CP-L6/EDG; sendo que CP-L6$_{TC}$/EDG a configuração é: massa catalítica/tecido de carbono/tela metálica; enquanto no CP-L6/EDG a configuração é: tela metálica/massa catalítica/tela metálica. A tela metálica é utilizada apenas para o contato elétrico na célula eletroquímica. Deste modo, o CP-L6$_{TC}$/EDG apresenta uma espessura de eletrodo variando em torno de 0,55 mm; já o CP-L6/EDG, devido a maior quantidade de massa catalítica, apresenta uma espessura de 4,5 mm. Vale reforçar que ambos os EDG apresentam uma área geométrica de 20 cm^2.

Figura 3.12. Imagem dos eletrodos de difusão gasosa CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG. Configuração e composição de cada um dos EDGs (vista lateral) e ilustração da estrutura interna e mecanismos para a produção de H_2O_2 no CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

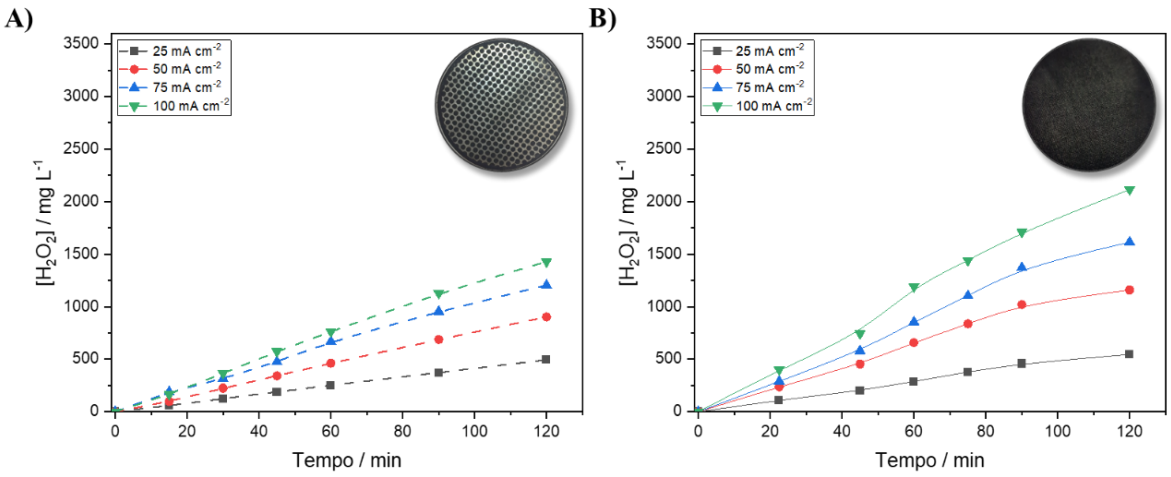
Para avaliar o desempenho dos CP-L6/EDG e CP-L6$_{TC}$/EDG na eletrossíntese de H_2O_2 a partir da RRO via transferência de 2 elétrons empregando um reator eletroquímico do tipo *flow-by*, foram realizadas eletrólises nas densidades de corrente de 25, 50, 75 e 100 mA cm^{-2} durante 120 min.

Vale reforçar que, as condições operacionais para cada eletrodo são distintas, entretanto ambos os eletrodos estavam operando sobre a sua melhor optimização no reator eletroquímico. Resumidamente, o fluxo de O_2 injetado é diferente para cada eletrodo, sendo de 0,2 bar de gás O_2 pressionando no compartimento do cátodo quando empregado o CP-L6/EDG; enquanto no CP-L6$_{TC}$/EDG, o fluxo de gás foi mantido a um fluxo de 50 mL min^{-1}. Os outros parâmetros foram mantidos iguais para ambos EDGs, sendo eles: vazão do eletrodo de vazão de 50,0 L h^{-1} e temperatura em 15 ºC.

A Figura 3.13 mostra a quantidade de H_2O_2 eletrogerado em cada ensaio de eletrólise para ambos os EDGs. Pode-se observar, o CP-L6$_{TC}$/EDG apresentou valores de geração de H_2O_2, de 545,7; 1159,4; 1614,3 e 2114,4 mg L^{-1} em 120 min, nas densidades de corrente de 25, 50, 75 e 100 mA cm^{-2}, respectivamente. Estes valores foram superiores aos obtidos para o CP-L6/EDG, sendo os valores iguais a 495,2; 902,5;1204,3 e 1428,3 mg L^{-1}, nas respectivas densidades de corrente.

Este resultado mostra que não são necessárias grandes quantidades de massa catalítica na composição dos eletrodos de difusão gasosa, isso é explicado pelo fato das reações da RRO para a produção de H_2O_2 ocorrem mais superficialmente na estrutura do EDG (ou seja, apenas na região na qual a solução permeia no eletrodo), e sendo assim, a massa catalítica restante apenas participa como material suporte/sustentação do eletrodo. Além disso, a massa catalítica sobressalente do eletrodo CP-L6/EDG, podem dificultar a passagem de gás O_2 pela estrutura de multicanais do eletrodo; e no caso do CP-L6$_{TC}$/EDG, o material suporte (tecido de carbono), devido a sua composição em malhas de fios de carbono, pode facilitar a passar/dissipar do gás O_2 pelo eletrodo e, assim disponibilizar uma maior quantidade de matéria prima na superfície da massa catalítica ativa, conforme é possível observar na Figura 3.12.

Figura 3.13. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado para o **(A)** CP-L6/EDG, e **(B)** CP-L6$_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}.



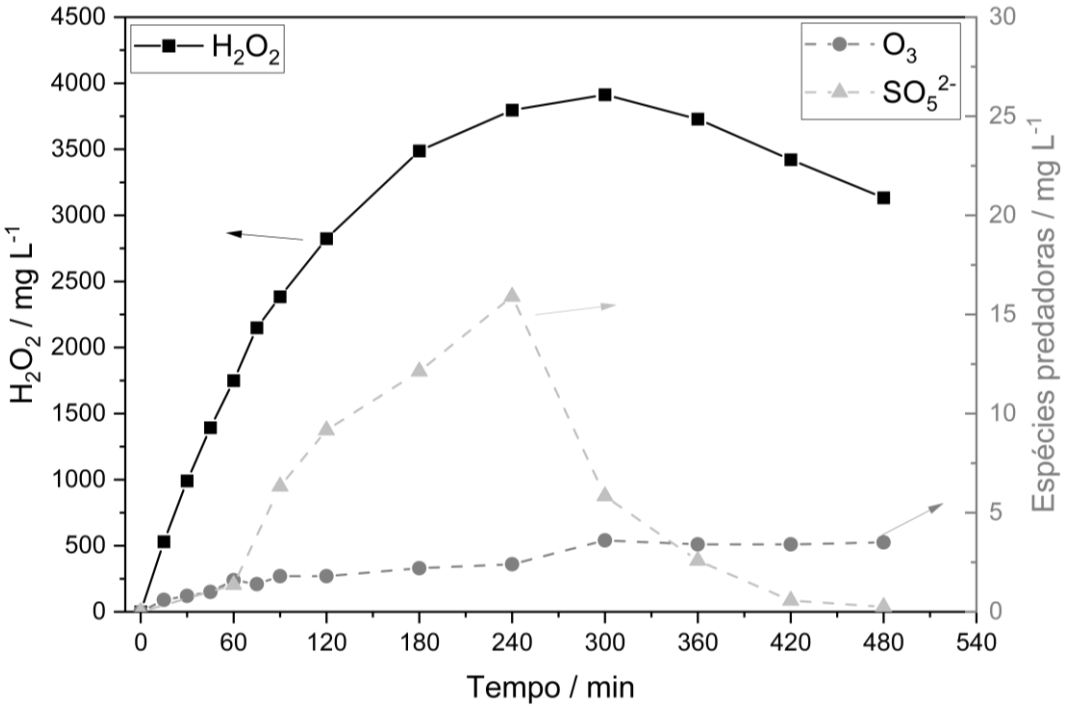
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.6 Eletrossíntese de H_2O_2 com CP-L6$_{TC}$/EDG: comportamento geral em larga duração

Portanto, comprovada a eficiência do CP-L6$_{TC}$/EDG para a produção de H_2O_2, assim como a optimização dos parâmetros operacionais do reator eletroquímico *flow-by* (fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}; temperatura de 15 ºC e teor de PTFE em 20 %), a próxima etapa consistiu na avaliação do perfil de produção de H_2O_2 do CP-L6$_{TC}$/EDG em um período de larga duração (480 min). Para isso foi realizado uma eletrólise a densidade de corrente constante a 150 mA cm^{-2}.

A Figura 3.14 mostra a concentração de H_2O_2 eletrogerado ao longo dos 480 min. Pode-se observar que há um aumento linear na produção de H_2O_2 durante a primeira hora de eletrólise; este resultado aponta para uma cinética de pseudo-ordem zero, onde o valor da constante cinética aparente é de 29,1 mg L^{-1} min^{-1}. Este valor de constante cinética obtido sugere claramente para a alta eficiência do emprego do CP-$L6_{TC}$/EDG em termos de produção de H_2O_2 utilizando o reator eletroquímico *flow-by*, onde uma concentração máxima de H_2O_2 foi obtida acima de 3900 mg L^{-1} em apenas 5 h de eletrólise. A quantidade de concentração de H_2O_2 gerada pelo CP-$L6_{TC}$/EDG foi superior aos valores relatados em outros estudos publicados na literatura (ver Tabela 3.2); a aplicação do CP-$L6_{TC}$/EDG levou a uma maior eletrogeração de H_2O_2 de 7,4-36,0 vezes em comparação com eletrodos planos ou convencionais, e de aproximadamente 3,8 a 11,8 vezes em relação a outras técnicas baseadas em CP-L6/EDG.

Figura 3.14. Quantidade de H_2O_2 eletrogerado e das espécies predadoras O_3 e SO_5^{2-} para o CP-$L6_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante de 150 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da produção eletroquímica de H_2O_2 pelo cátodo, a célula eletroquímica *flow-by*, também levou a formação das espécies de ozônio (O_3) e peroximonossulfato (SO_5^{2-}) pelo ânodo, entretanto em concentrações baixas (4,0 mg L^{-1} para o O_3 e 15,9 mg L^{-1} para o SO_5^{2-},

em 480 e 240 min, respectivamente). O ozônio pode ser produzido eletroquimicamente, em reatores eletroquímicos, a partir da eletrólise da água na superfície do ânodo via mecanismo de transferência de 6 elétrons, como pode ser observado na Equação 3.5. Este processo é conhecido como produção eletroquímica de ozônio (do inglês, *electrochemical ozone production* – EOP). O peroximonossulfato também pode ser produzido eletroquimicamente na superfície do ânodo, conforme a Equação 3.6 [5,25,38,44–46].

$$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad \text{(Equação 3.5)}$$

$$H_2O + SO_4^{2-} \rightarrow SO_5^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad \text{(Equação 3.6)}$$

Ambas as espécies O_3 e SO_5^{2-} são consideradas como espécies predadoras de H_2O_2, conforme as Equações 3.7 a 3.11 [47–52]. Assim, à medida que a concentração das duas espécies predadoras aumentou, a concentração do H_2O_2 diminuiu; isso foi observado pelo perfil de decaimento na produção de H_2O_2 após 5 h de eletrólise. Além da reação do SO_5^{2-} com o H_2O_2, a espécie SO_5^{2-} também pode reagir com o O_3, conforme a Equação 3.11, o que justifica a sua diminuição após 240 min [47–52].

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + H_2O \quad \text{(Equação 3.7)}$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\bullet} + 3O_2 \quad \text{(Equação 3.8)}$$

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO_2^{\bullet} \quad \text{(Equação 3.9)}$$

$$H_2O_2 + SO_5^{2-} \rightarrow 2O_2 + H_2SO_4 \quad \text{(Equação 3.10)}$$

$$O_3 + SO_5^{2-} \rightarrow 2O_2 + SO_4^{2-} \quad \text{(Equação 3.11)}$$

Além disso, a formação das espécies radical HO• e HO_2• originadas a partir das reações predadoras, também podem reagir com o H_2O_2, e consequentemente, ter influenciado ainda mais na diminuição da sua concentração após os 300 min [47–52].

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad \text{(Equação 3.12)}$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet} \quad \text{(Equação 3.13)}$$

Com base nessas observações, fica claro que o declínio observado na concentração de H_2O_2 é atribuído à interação deste oxidante com as espécies predadoras gerados simultaneamente no processo eletroquímico. E, portanto, a eletrossíntese de H_2O_2 após o período de 300 min, no qual a soma das taxas de decomposição do H_2O_2 é maior do que a taxa de formação de H_2O_2 pelo CP-L6$_{TC}$/EDG, se torna ineficiente para ser aplicado em um sistema de produção a larga escala de H_2O_2. É importante ter em mente que na ausência de espécies

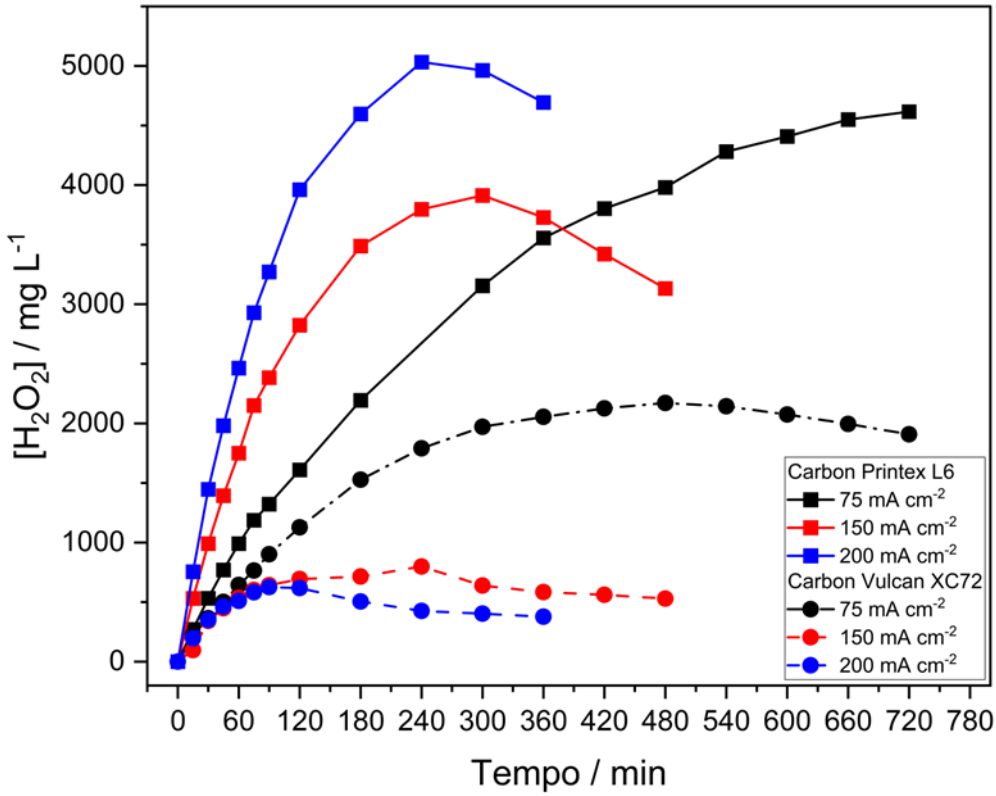
predadoras, a concentração de H_2O_2 não teria diminuído, mas estabilizado em um valor onde as taxas de produção e decomposição de H_2O_2 estariam em equilíbrio no ânodo, conforme foi observado na Figura 2.6 do Capítulo 2.

3.4.7 CP-L6$_{TC}$/EDG vs. CVX-72R$_{TC}$/EDG

Outra forma de comprovar a eficiência do CP-L6$_{TC}$/EDG na produção eletroquímica de H_2O_2, foi por meio da comparação com um $_{TC}$/EDG a base de carbono Vulcan XC-72R (CVX-72R$_{TC}$/EDG). O carbono Vulcan XC-72R é um dos materiais carbonáceos mais conhecidos e amplamente empregados na preparação de eletrodo a base de carbono. Este material tem sido amplamente aplicado não apenas para os catalisadores suporte usados na produção de H_2O_2, mas também para a preparação de catalisadores usados em células a combustível [12,53]. Conforme apontado por Assumpção *et al.* [53], o carbono Vulcan XC-72R é considerado um dos melhores materiais de suporte para eletrocatalisadores comerciais devido às suas excelentes propriedades, que incluem alta área superficial (250 $m^2\ g^{-1}$), tamanho médio de partícula (50 nm) e excelente condutividade elétrica (4,5 S cm^{-1}) [53]. Para fins de comparação, o CP-L6 é um carbono amorfo comercial que possui propriedades bastante semelhantes às do carbono Vulcan XC-72R; CP-L6 tem uma área de superfície de 265 $m^2\ g^{-1}$, tamanho médio de partícula de 35 nm e condutividade elétrica de 3,3 S cm^{-1} [12,14].

Portanto, foi comparado os eletrodos CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG na produção de H_2O_2 via eletrólise a densidade de corrente de 75, 150 e 200 mA cm^{-2} utilizando um reator eletroquímico do tipo *flow-by*.

Figura 3.15. A) Quantidade de H_2O_2 eletrogerado em mg L^{-1} para CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG nos ensaios de eletrólise a densidade de corrente constante de 75, 150 e 200 mA cm^{-2} usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Figura 3.15, o CP-L6$_{TC}$/EDG apresentou melhor desempenho em termos de eletrossíntese de H_2O_2 do que o CVX-72R$_{TC}$/EDG. A aplicação do CP-L6$_{TC}$/EDG produziu concentrações máximas de H_2O_2 de 4616 mg L^{-1} (12h), 3913 mg L^{-1} (5h) e 5032 mg L^{-1} (4h) nas densidades de corrente de 75, 150 e 200 mA cm^{-2}, respectivamente, enquanto o CVX-72R$_{TC}$/EDG registrou concentrações máximas de H_2O_2 de 2170 mg L^{-1} (8h), 799 mg L^{-1} (4h) e 625 mg L^{-1} (1,5h), as respectivas densidades de corrente.

O valor da constante cinética aparente (k_{app}) para cada densidade de corrente também foi estimado. O CVX-72R$_{TC}$/EDG registrou valores de k_{app} de 10,43, 8,57 e 9,49 mg L^{-1} min^{-1}, enquanto o CP-L6$_{TC}$/EDG registrou valores de k_{app} de 16,52, 29,08 e 41,04 mg L^{-1} min^{-1} nas densidades de corrente de 75, 150 e 200 mA cm^{-2}, respectivamente. O cálculo da k_{app} foi realizado, nos primeiros 5 Ah de operação. Vale ressaltar que na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2}, não foi observada diminuição significativa na concentração de H_2O_2 para o CP-L6$_{TC}$/EDG, pois a geração das espécies predadoras foi efetivamente inibida; a formação destas espécies predadoras geralmente ocorre em densidade de corrente mais altas. Além disso, a

aplicação de condições mais brandas provavelmente impedirá a formação dos radicais, e isso, por sua vez, não implicará no aumento da taxa de decomposição do H_2O_2.

A eficiência energética de produção, cujo parâmetro é importante para uma visão em aplicações reais em termos energéticos, é uma medida que descreve as condições para produzir o H_2O_2 (em g) com o menor custo energético (por kWh). A eficiência energética de produção (E.E.P) em g kWh foi calculado utilizando a Equação 3.14, na qual E é o potencial de célula (em V), I é a corrente (em A), t é o tempo (em h), V é o Volume (em L) e C_{H2O2} é a concentração de H_2O_2 em (g L^{-1}).

$$\text{E. E. P. (g/kWh)} = \frac{C_{H_2O_2} \cdot V}{E \cdot I \cdot t} \qquad \text{(Equação 3.14)}$$

O CP-L6$_{TC}$/EDG apresentou eficiência energética de produção de 17,8 g kWh^{-1}, cujo valor foi 4 vezes maior que o CVX-72R$_{TC}$/EDG em ambas as densidades de corrente de 150 e 200 mA cm^{-2} (valor calculado onde a produção de H_2O_2 foi a máxima obtida); este resultado, evidentemente, aponta para a maior eficiência do material CP-L6$_{TC}$/EDG. Na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2}, o CP-L6$_{TC}$/EDG apresentou um aumento na eficiência energética de produção de H_2O_2 de até 29,5 g kWh^{-1}; este valor foi 1,5 vezes maior que o valor registrado para CVX-72R$_{TC}$/EDG.

A Tabela 3.2 mostra os resultados de eficiência energética de produção de H_2O_2 obtidos em outros trabalhos relatados na literatura, podendo ser utilizada para comparação com os valores obtidos no presente trabalho. Como pode ser observado, os valores de E.E.P. obtidos para o CP-L6$_{TC}$/EDG mostraram-se próximos aos valores registrados para outras técnicas baseadas em EDG propostas em outros estudos. Vale ressaltar, entretanto, que os valores de E.E.P. obtidos pelo CP-L6$_{TC}$/EDG foram inferiores aos relatados por estudos que empregaram eletrodos planos e reatores do tipo *flow-through*; isso pode ser explicado pelo fato deste tipo de configuração de célula eletroquímica operarem em densidades de correntes mais baixas (inferiores a 5 mA cm^{-2}), e, portanto, nestes casos, os valores de E.E.P são maiores devido a menor valor de corrente aplicada no sistema. Vale ressaltar que nestes trabalhos o acúmulo de H_2O_2 eletrogerado é bem inferior (menores que 500 mg L^{-1}).

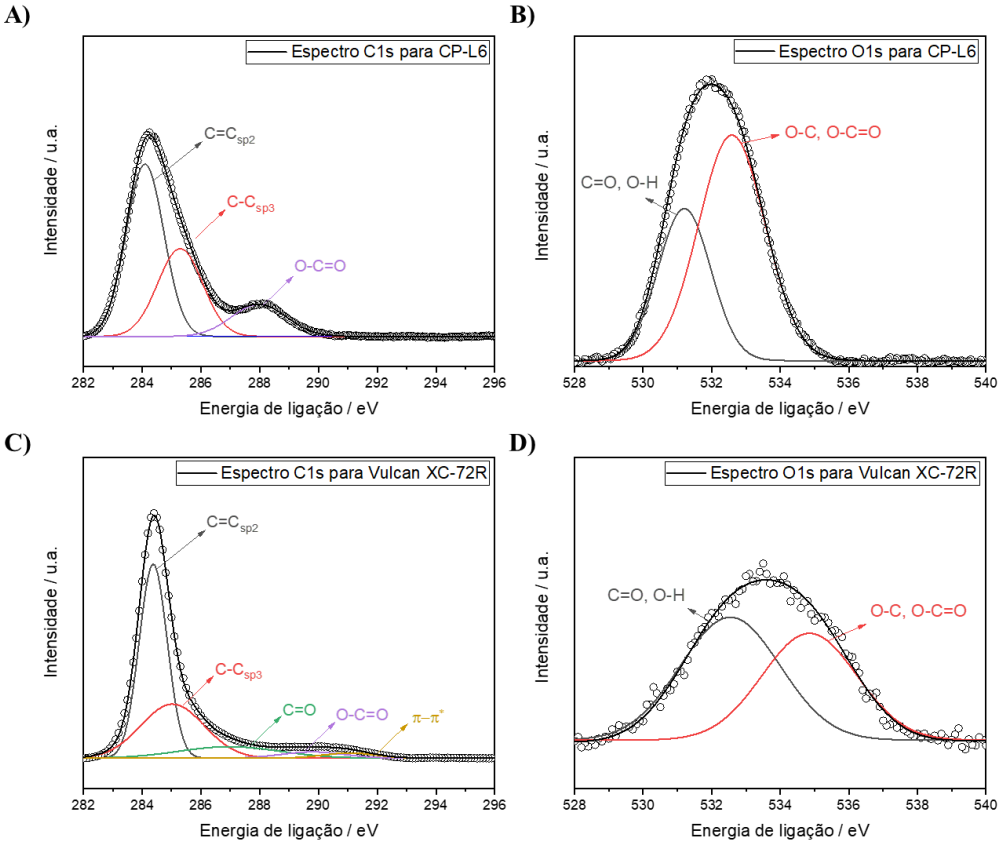
O alto desempenho de produção de H_2O_2 do CP-L6$_{TC}$/EDG sobre o CVX-72R$_{TC}$/EDG pode ser atribuído aos seguintes fatores: i) grau de aromaticidade; ii) grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material carbonáceo; iii) área de superficial. Estes parâmetros já foram discutidos anteriormente no Capítulo 1 para o CP-L6 e outros tipos de material de carbono utilizando a técnica eletroquímica hidrodinâmica em microfilmes porosos.

Desta forma, neste Capítulo foi comparado a eficiência de produção de H_2O_2 em relação a estes parâmetros para os materiais CP-L6 e Vulcan XC-72R incorporados na composição do TC/EDG.

O grau de aromaticidade é dependente da quantidade de carbono sp^2 e sp^3 na estrutura do material carbonáceo, sendo que maiores teores de carbono sp^2 favorecem a condutividade elétrica devido à presença de elétrons desemparelhados e transições $\pi - \pi^*$, enquanto maiores teores de carbono sp^3 causam defeitos na estrutura do material, que contribui para um melhorar o desempenho catalítico (devido ao maior número de sítios ativos na superfície do eletrodo). As análises de XPS foram feitos apenas para os materiais CP-L6 e Vulcan XC-72R em pó.

Observando os espectros C1s deconvoluídos na Figura 3.16, ambos os materiais carbonáceos mostram a presença de um pico mais intenso em 284,5 eV que corresponde à ligação C–C sp^2; sendo que para o Vulcan XC-72R a área de pico foi de 50,8 % enquanto o CP-L6 a área de pico foi de 50,3 %. Além disso, o carbono Vulcan XC-72R é caracterizado pela presença de maiores transições $\pi - \pi^*$ (em 291,2 eV).

Figura 3.16. Espectro **(A)** C1s e **(B)** O1s para o CP-L6 e Espectro **(C)** C1s e **(D)** O1s para o carbono Vulcan XC-72R.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O CP-L6 apresentou teores de grupos funcionais oxigenados iguais a 14,7 %, bem similar ao valor obtido para o carbono Vulcan XC-72R (14,5 %). Entretanto, o CP-L6 apresentou majoritariamente o grupo funcional carboxila (O–C=O) em 289,3 eV com área de pico de 14,5 %; enquanto o carbono Vulcan XC-72R apresentou o grupo funcional carbonila (C=O) com área de pico igual a 10,8 %, conforme é possível observar na Tabela 3.3. Os espectros C1s e O1s na Figura 3.16 mostram que ambos os materiais de carbono exibem os mesmos tipos de grupos funcionais oxigenados: grupos carbonila (C=O) e carboxila (O–C=O), em 287,5 e 289,3 eV, respectivamente. Notavelmente, a intensidade do pico de carboxila registrada para o CP-L6 foi maior que a para o carbono Vulcan XC-72R.

Conforme discutido no Capítulo 1, o grupo carboxila (O–C=O) é o grupo funcional oxigenado mais ativo para a RRO via transferência de $2e^-$ pelo fato de proporcionar a melhor energia de interação para a adsorção da molécula de O_2 e para o intermediário de reação OOH*, o que favorece a produção do H_2O_2. Este resultado comprova que o CP-L6 apresenta uma composição química mais favorável para a eletrossíntese de H_2O_2 do que o carbono Vulcan XC-72R.

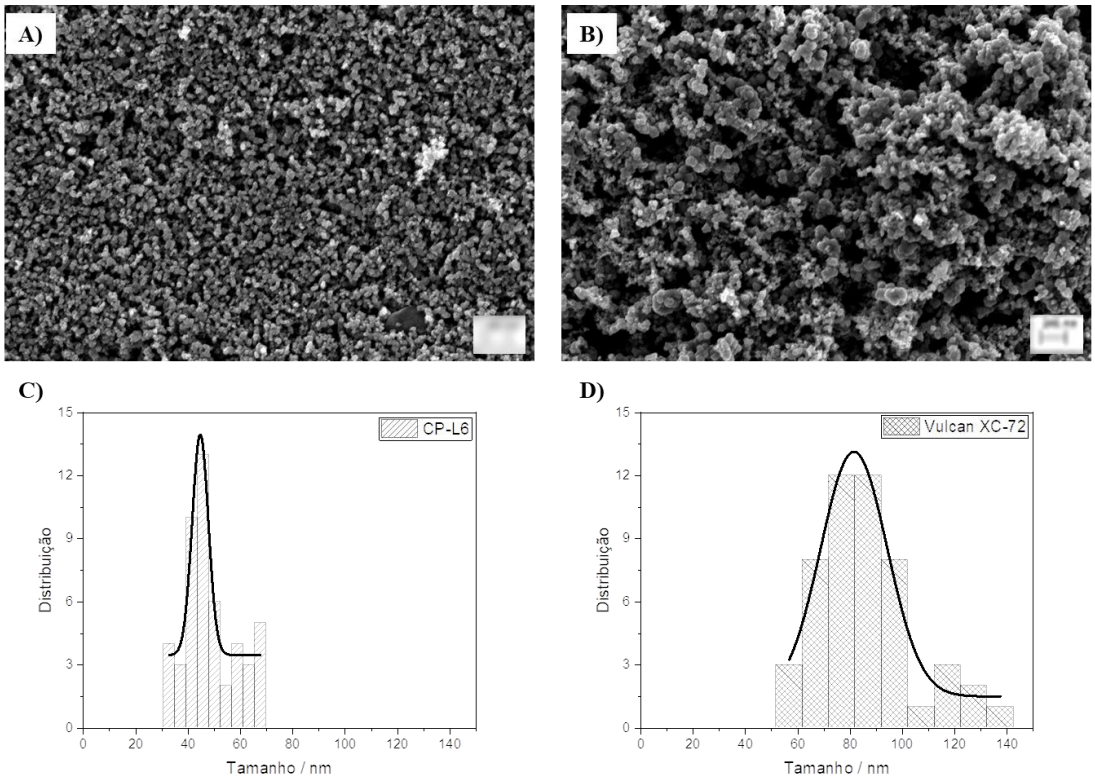
Tabela 3.3. Área de pico referente a cada grupo funcional do espectro C1s e valor do teor dos elementos C e O para os materiais CP-L6 e Vulcan XC-72R obtido por análise.

Material	**Área do pico C1s (%)**					**Teor (%)**	
	C–C$_{sp2}$	**C–C$_{sp3}$**	**C=O**	**O–C=O**	**π–π***	**C (%)**	**O (%)**
Printex L6	53,1	32,2	0,2	14,5	----	85,3	14,7
Vulcan XC-72R	50,8	32,0	10,8	3,7	2,6	85,5	14,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mencionado anteriormente, o último parâmetro que afeta o desempenho dos materiais carbonáceos na produção eletroquímica de H_2O_2 é a área superficial. A Figura 3.7 mostra as imagens SEM de CP-L6$_{TC}$/EDG e do CVX-72R$_{TC}$/EDG com ampliação de 25.000x. Ambos as massas catalíticas (CP-L6+PTFE e CVX-72R+PTFE), que foram depositadas sobre o tecido de carbono, podem ser caracterizados por uma morfologia altamente porosa formada por partículas aglomeradas, com distribuição granulométrica média de 44,6 nm e 81,64 nm para CP-L6 (Figura 3.17C) e carbono Vulcan XC-72R (Figura 3.17D), respectivamente. O perfil de distribuição de tamanho das imagens SEM foi obtido usando o software Image J.

Figura 3.17. Imagens SEM de **A)** CP-L6$_{TC}$/EDG e **B)** CVX-72R$_{TC}$/EDG com ampliação de 25000x. Distribuição de tamanho de partícula para **C)** CP-L6$_{TC}$/EDG e **D)** CVX-72R$_{TC}$/EDG.

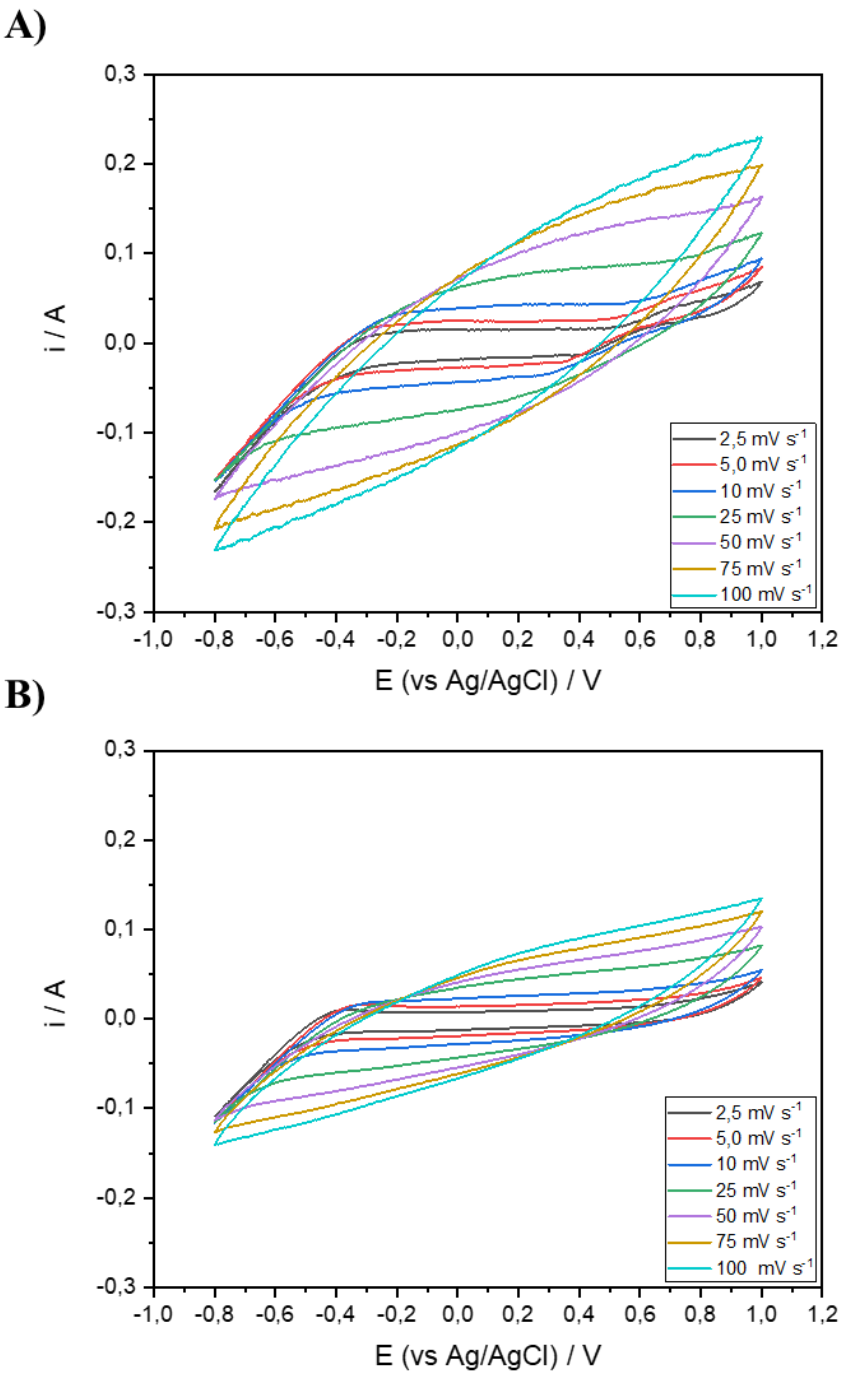


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o material carbonáceo foi incorporado ao $_{TC}$/EDG, o tamanho das partículas é maior do que ao reportado pelo fabricante (sendo para o CP-L6 de 35 nm e para o carbono Vulcan XC-72R de 50 nm), isso é explicado pelo fato do PTFE aglomerar as partículas de carbono em partículas maiores. Curiosamente, o CP-L6 e o carbono Vulcan XC-72R em pó têm área superficial por BET semelhantes (conforme reportado pelo fabricante, 265 e 250 m^2 g^{-1}, respectivamente); entretanto quanto os materiais carbonáceos estão incorporados no $_{TC}$/EDG, os valores de área superficial por BET diminuíram significativamente para 68,5±0,2 e 52,8±0,5 m^2 g^{-1} para o CP-L6 e para o carbono Vulcan XC-72R, respectivamente.

Entretanto, a melhor maneira de verificar o efeito da área superficial é por meio da medida da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA). A ECSA para o CP-L6$_{TC}$/EDG e para o CVX-72R$_{TC}$/EDG foram estimados usando a capacitância elétrica da dupla camada da superfície catalítica (C_{dl}). Para tanto, foram realizados ensaios de voltametria cíclicas em uma ampla faixa de potencial variando de +1,0 a -0,8 V (vs. Ag/AgCl 3M) – ver Figuras 3.18A e B.

Figura 3.18. Curvas de voltametria cíclica obtidas na faixa de potencial de +1,0 a -0,8 V para **A)** CP-L6$_{TC}$/EDG e para **B)** CVX-72R$_{TC}$/EDG usando 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, em pH 2,5 e a 15 ºC, como eletrólito suporte e fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1}.



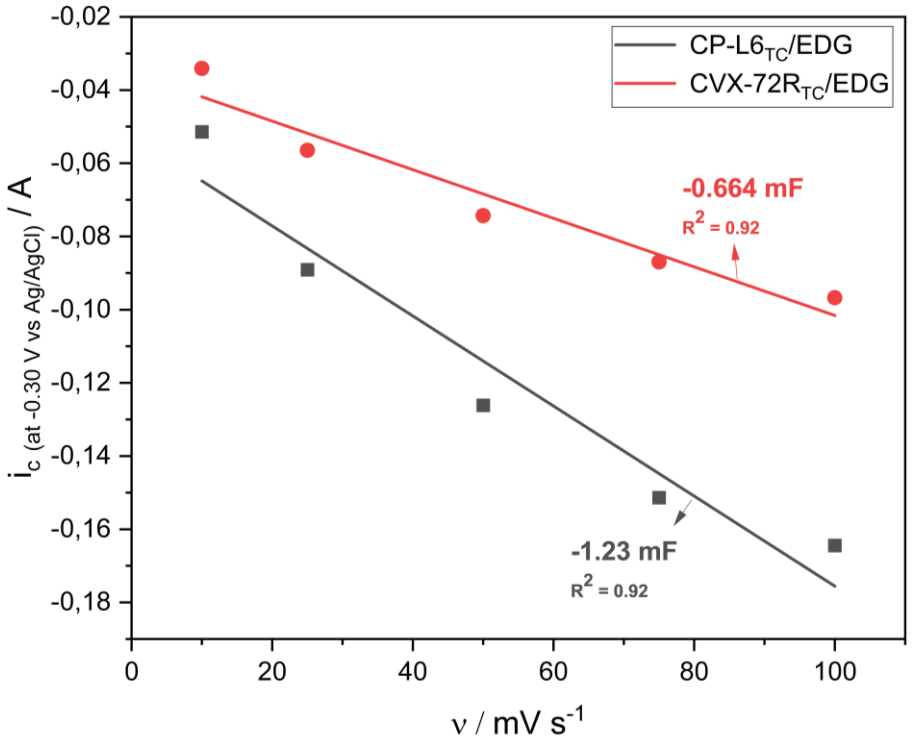
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto nos perfis de voltametria cíclica mostrados na Figura 3.18, ambos os eletrodos CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG exibiram valores de corrente elevados; esses resultados estão ligados à reação redox dos grupos funcionais oxigenados, incluindo os grupos carbonila e carboxila (como discutido anteriormente usando os dados XPS). Os valores de corrente obtidos para o CP-L6$_{TC}$/EDG foram aproximadamente 1,72 vezes maiores do que os

valores obtidos para o CVX-72R_{TC}/EDG; isso sugere que o CP-L6$_{TC}$/EDG apresenta uma área superficial eletroquímica ativa maior.

Com base na Equação 1.17, a área superficial eletroquímica ativa foi estimada no potencial não faradáico a -0,30 V vs. Ag/AgCl em diferentes taxas de varredura (de 2,5 a 100 mV s^{-1}. Com base na inclinação da reta linear da Figura 3.19, cujo valor corresponde ao C_{dl}, foi possível estimar o valor da ECSA para cada EDG. O CP-L6$_{TC}$/EDG registrou um valor de C_{dl} de -1,23 mF, o que corresponde a uma ECSA de 30,75 cm^2 e o CVX-72R_{TC}/EDG um valor de -0,664 mF, cujo valor representa uma ECSA de 16,6 cm^2.

Figura 3.19. Corrente capacitiva média em -0,30 V vs. Ag/AgCl com diferentes taxas de varredura para os eletrodos CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R_{TC}/EDG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

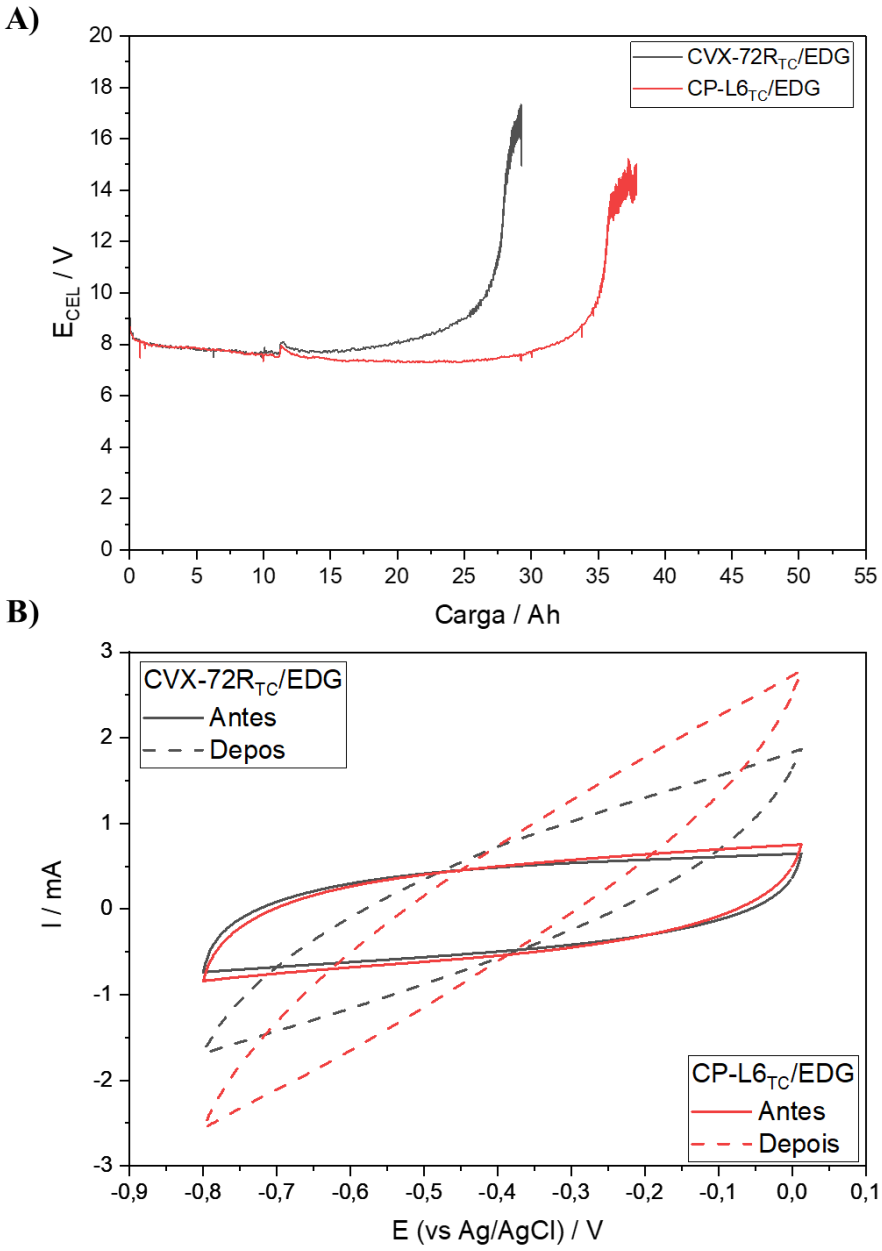
Como o valor de ECSA e a concentração máxima de H_2O_2 eletrogerada, registrada a 75 mA cm^{-2}, para o CP-L6$_{TC}$/EDG foram, respectivamente, 1,85 e 2,13 vezes maior do que os valores obtidos para o CVX-72R_{TC}/EDG, pode-se dizer que a eficiência da geração de H_2O_2 é diretamente proporcional à área de superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo.

Por fim, foram realizados estudos de durabilidade para avaliar a resistência do eletrodo frente à aplicação de uma alta densidade de corrente (200 mA cm^{-2}) por um período até que o potencial de célula aumentasse exponencialmente; ou seja, até atingir a vida útil do eletrodo.

Como pode ser visto na Figura 3.20, o CVX-72R_{TC}/EDG manteve sua voltagem de potencial de célula constante na faixa de potencial de 8-9 V para 25 Ah; isto corresponde a aproximadamente 5 dias de operação ininterrupta. O CP-L6$_{TC}$/EDG apresentou vida útil 1,8 vezes maior que a do CVX-72R_{TC}/EDG, com vida útil máxima de 36 Ah ou 7,2 dias de operação ininterrupta.

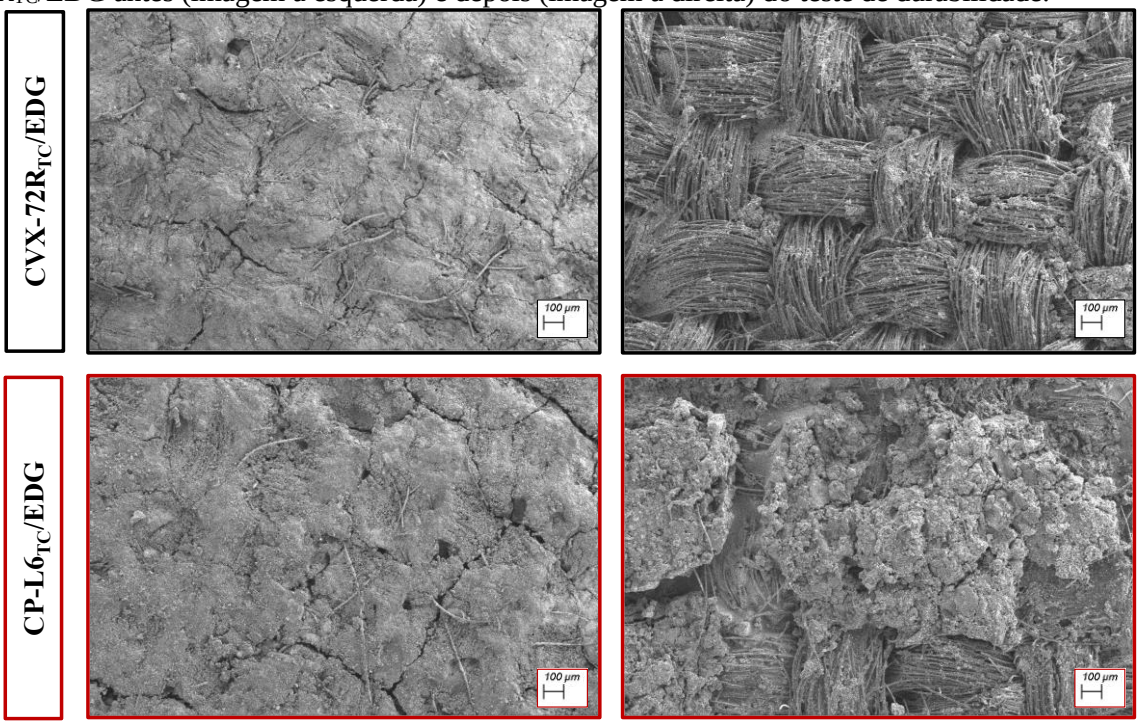
As análises de voltametria cíclica foram realizadas nas faixas de potencial entre 0,0 e -0,8 V antes e após os ensaios de durabilidade. Observando as Figuras 3.20B e C, pode-se observar que ambos os eletrodos apresentaram perfis de corrente mais resistivos após os testes de durabilidade; isso pode implicar que a camada de carbono está sendo removida do substrato, mesmo efeito observado para na Figura 3.10 e 3.11. Para comprovar a possível remoção da camada de carbono do substrato, imagens SEM do CP-L6$_{TC}$/EDG e do CVX-72R_{TC}/EDG foram obtidas antes e após os testes de durabilidade. Observando as imagens SEM na Figura 3.21, pode-se notar que para ambos os CP-L6$_{TC}$/EDG e do CVX-72R_{TC}/EDG a massa catalítica foi removida completamente do substrato de carbono. Com relação ao CP-L6$_{TC}$/EDG, ainda pode-se observar a presença de algumas regiões com o filme de carbono sobre o substrato do tecido.

Figura 3.20. A) Teste de durabilidade eletroquímica para CP-L6$_{TC}$/EDG (linha vermelha) e CVX-72R$_{TC}$/EDG (linha preta) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2}; B) Análise de voltametria cíclica realizada na faixa de potencial de 0,0 a -0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} antes e após o teste de durabilidade usando 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 saturado com O_2 como solução eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.21. Imagens de FEG-SEM (com ampliação de 40x) obtidas para CP-L6$_{TC}$/EDG e CVX-72R$_{TC}$/EDG antes (imagem à esquerda) e depois (imagem à direita) do teste de durabilidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A alta eficiência do CP-L6$_{TC}$/EDG, que registrou uma capacidade de produção de 4,6 g L^{-1} de H_2O_2 e sobre uma taxa de produção inicial de 16,5 mg L^{-1} min^{-1} na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} em 12 horas de eletrólise, pode ser atribuída ao sinergismo do efeito catalítico do CP-L6 (principalmente em termos de área superficial eletroquímica e do teor do grupo funcional oxigenado carboxila) com o modo de operação optimizada do reator eletroquímico *flow-by*.

3.5 Conclusões Parciais

Um dos objetivos do trabalho foi desenvolver e otimizar os parâmetros operacionais do eletrodo CP-L6$_{TC}$/EDG aplicado como cátodo em um reator eletroquímico *flow-by* visando obter alta eficiência de produção de H_2O_2 por meio da RRO via transferência de 2 elétrons. O CP-L6$_{TC}$/EDG favoreceu com que a matéria prima O_2 atravessasse a sua estrutura 3D de multicanais, quando operado a 15 ºC, fluxo de O_2 de 50 mL min^{-1} e com 20 % de PTFE em sua composição. Nestas condições optimizadas, resultou em uma produção de 4600 mg L^{-1} de H_2O_2, com uma constante cinética de produção inicial à 16,5 mg L^{-1} min^{-1} na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} em 12 horas de eletrólise.

O emprego de fluxo de O_2 abaixo de 50 mL min^{-1} causou uma diminuição significativa na transferência de massa, o que prejudicou a produção de H_2O_2; em contrapartida, fluxos acima a este valor provocaram grandes bolhas de ar, que recobriram grande parte da superfície do eletrodo; o que também levou a uma diminuição na produção de H_2O_2. Com relação a característica hidrofóbica do $_{TC}$/EDG, a qual é determinada pelo teor de PTFE, os resultados indicaram que o teor de 20 % foi a melhor composição para a produção de H_2O_2, sendo de 1,4 vezes maior em relação ao teor de 40 %, mesmo que esta tenha apresentado maior tempo de vida útil.

A aplicação do CP-L6$_{TC}$/EDG em altas densidade de corrente – 150 mA cm^{-2}, levou a formação de 3900 mg L^{-1} (com taxa de produção de H_2O_2 de 29 mg L^{-1} min^{-1}); entretanto também ocasionou a formação de espécies predadoras de H_2O_2, tais como o O_3 e SO_5^{2-}, além dos radicais HO• e HO_2• que também pode ter contribuído para o aumento da taxa de decomposição do H_2O_2 a partir de 5 h de eletrólise. Este efeito prejudicial é pouco pronunciado em densidades de correntes mais baixas, como em 75 mA cm^{-2}, pelo fato de as condições de produção das espécies predadoras no ânodo não serem favorecidas.

O CP-L6$_{TC}$/EDG exibiu melhor eficiência de produção de H_2O_2 em relação ao eletrodo CP-L6/EDG (eletrodo empregado no Capítulo 2 - com alto teor de CP-L6) e ao eletrodo composto pelo carbono Vulcan XC-72R (CVX-72R$_{TC}$/EDG). A eficiência de produção de H_2O_2 foi 3,4–3,9 vezes maior para o CP-L6$_{TC}$/EDG do que para o CVX-72R$_{TC}$/EDG, cuja melhor desempenho foi atribuído ao maior teor do grupo funcional oxigenado carboxila na composição do material carbonáceo e à maior área superficial eletroquímica ativa do eletrodo.

Referências Bibliográficas

1 SIAHROSTAMI, S.; VILLEGAS, S. J.; BAGHERZADEH-MOSTAGHIMI, A. H.; BACK, S.; FARIMANI, A. B.; WANG, H.; PERSSON, K. A.; MONTOYA, J. A review on challenges and successes in atomic-scale design of catalysts for electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, p. 7495-7511, 2020. DOI:10.1021/acscatal.0c01641.

2 PANG, Y.; XIE, H.; SUN, Y.; TITIRICI, M. -M.; CHAI, G. -L. electrochemical oxygen reduction for H_2O_2 production: catalysts, pH effects and mechanisms. **Journal of Materials Chemistry A**¸ Cambridge, v. 8, p. 24996-25016, 2020. DOI:10.1039/d0ta09122g.

3 ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A. N. Hydrogen peroxide generation from O_2 electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review. **Chemosphere**, Oxford, v. 225, p. 588-607, 2019. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.03.042.

4 PAN, Z.; WANG, K.; WANG, Y.; TSIAKARAS, P.; SONG, S. In-Situ electrosynthesis of hydrogen peroxide and wastewater treatment application: a novel strategy for graphite felt activation. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 237, p. 392-400, 2018. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.05.079.

5 CHRISTENSEN, P. A.; YONAR, T.; ZAKARIA, K. The electrochemical generation of ozone: a review. **Ozone: Science and Engineering**, Oxford, v. 35, p. 149-167, 2013. DOI:10.1080/01919512.2013.761564.

6 MEHTA, S.; GUPTA, D.; NAGAIAH, T. C. Selective electrochemical production of hydrogen peroxide from reduction of oxygen on mesoporous nitrogen containing carbon. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 9, p. 1-8, 2022. DOI:10.1002/celc.202101336.

7 AMOR, C.; MARCHÃO, L.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: a review. **Water**, Basel, v. 11, p. 1-29, 2019. DOI:10.3390/w11020205.

8 SAMANTA, C. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 350, p. 133-149, 2008. DOI:10.1016/j.apcata.2008.07.043.

9 RANGANATHAN, S.; SIEBER, V. Recent advances in the direct synthesis of hydrogen peroxide using chemical catalysis-a review. **Catalysts**, London, v. 8, p. 1-22, 2018. DOI:10.3390/catal8090379.

10 ANANTHARAJ, S.; PITCHAIMUTHU, S.; NODA, S. A review on recent developments in electrochemical hydrogen peroxide synthesis with a critical assessment of perspectives and strategies. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 287, p.102331, 2021. DOI:10.1016/j.cis.2020.102331.

11 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; GONÇALVES, R.; GUARALDO, T. T.; SILVA, R. P.; PEREIRA, E. C.; LANZA, M. R. V. oxygen reduction reaction: semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black. **Carbon**, Oxford, v. 156, p. 1-9, 2020. DOI:10.1016/j.carbon.2019.09.036.

12 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; KRONKA, M. S.; GOULART, L. A.; VERÍSSIMO, N. C.; MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H_2O_2 electrogeneration: the impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 392, p. 56-68, 2020. DOI:10.1016/j.jcat.2020.09.020.

13 BU, Y.; WANG, Y.; HAN, G.F.; ZHAO, Y.; GE, X.; LI, F.; ZHANG, Z.; ZHONG, Q.; BAEK, J. B. Carbon-based electrocatalysts for efficient hydrogen peroxide production. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 33, p. 2103266, 2021. DOI:10.1002/adma.202103266.

14 MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. 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**, New York, v. 7, p. 60-69, 2016. DOI:10.1007/s12678-015-0279-5.

15 MORATALLA, Á.; ARAÚJO, D. M.; MOURA, G. O. M. A.; LACASA, E.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. Pressurized electro-Fenton for the reduction of the environmental impact of antibiotics. **Separation and Purification Technology**, London, v. 276, p. 119398, 2021. DOI:10.1016/j.seppur.2021.119398.

16 BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 104, p. 12-18, 2013. DOI:10.1016/j.electacta.2013.04.079.

17 CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta_2O_5. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 517, p. 161-167, 2016. DOI:10.1016/j.apcata.2016.03.013.

18 MOLINA-GARCÍA, M. A.; REES, N. V. Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, p. 94669-94681, 2016. DOI:10.1039/c6ra18894j.

19 ZHANG, J.; ZHANG, H.; CHENG, M. J.; LU, Q. Tailoring the electrochemical production of H_2O_2: strategies for the rational design of high-performance electrocatalysts. **Small**, Weinheim, v. 16, p. 1902845, 2020. DOI:10.1002/smll.201902845.

20 GE, X.; SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. W. T.; HOR, T. S. A.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, p. 4643-4667, 2015. DOI:10.1021/acscatal.5b00524.

21 CARNEIRO, J. F.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; DIAS, R. M. P.; TITATO, G. M.; SANTOS-NETO, Á. J.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron using ZrO_2-nanostructured gas diffusion electrode. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 351, p. 650-659, 2018. DOI:10.1016/j.cej.2018.06.122.

22 REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, p. 649-654, 2012. DOI:10.1021/ie201317u.

23 MONTEIRO, M. K. S.; MORATALLA, Á.; SÁEZ, C.; DOS SANTOS, E. V.; RODRIGO, M. A. Electrochemical production of hydrogen peroxide in perchloric acid supporting electrolytes for the synthesis of chlorine dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 61, p. 3263-3271, 2022. DOI:10.1021/acs.iecr.1c04845.

24 ROCHA, R. S.; VALIM, R. B.; TREVELIN, L. C.; SILVA, F. L.; STETER, J. R.; ZAIAT, M.; LANZA, M. R. V. New operational mode of an electrochemical reactor and its application to the degradation of levofloxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 5, p. 4441-4446, 2017. DOI:10.1016/j.jece.2017.08.041.

25 ACOSTA-SANTOYO, G.; LEÓN-FERNÁNDEZ, L. F.; BUSTOS, E.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; LLANOS, J. On the production of ozone, hydrogen peroxide and peroxone in pressurized undivided electrochemical cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 390, p. 138878, 2021. DOI:10.1016/j.electacta.2021.138878.

26 YU, X.; ZHOU, M.; REN, G.; MA, L. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 263, p. 92-100, 2015. DOI:10.1016/j.cej.2014.11.053.

27 LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 247, p. 125807, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.125807.

28 YU, F.; ZHOU, M.; ZHOU, L.; PENG, R. A novel electro-Fenton process with H_2O_2 generation in a rotating disk reactor for organic pollutant degradation. **Environmental Science and Technology Letters**, Washington, v. 1, p. 320-324, 2014. DOI:10.1021/ez500178p.

29 YU, F.; ZHOU, M.; YU, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H_2O_2 electro-generation without external aeration. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 163, p. 182-189, 2015. DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.166.

30 YANG, W.; ZHOU, M.; CAI, J.; LIANG, L.; REN, G.; JIANG, L. Ultrahigh yield of hydrogen peroxide on graphite felt cathode modified with electrochemically exfoliated graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 5, p. 8070-8080, 2017. DOI:10.1039/c7ta01534h.

31 GARCIA-RODRIGUEZ, O.; LEE, Y. Y.; OLVERA-VARGAS, H.; DENG, F.; WANG, Z.; LEFEBVRE, O. Mineralization of electronic wastewater by electro-fenton with an enhanced graphene-based gas diffusion cathode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 276, p. 12-20, 2018. DOI:10.1016/j.electacta.2018.04.076.

32 MOREIRA, J.; LIMA, V. B; GOULART, L. A.; LANZA, M. R. V. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: quinones and azo compounds employed as redox modifiers. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 248, p. 95-107, 2019. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.01.071.

33 BARROS, W. R. P.; ERENO, T.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. In situ electrochemical generation of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution by using an unmodified gas diffusion electrode. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 2, p. 714-719, 2015. DOI:10.1002/celc.201402426.

34 COSTA, A. J. M.; KRONKA, M. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; FORTUNATO, G. V.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Treatment of tebuthiuron in synthetic and real wastewater using electrochemical flow-by reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 882, p. 114978, 2021. DOI:10.1016/j.jelechem.2021.114978.

35 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. V. Bisphenol-S removal via photoelectro-Fenton/H_2O_2 process using co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode. **Separation and Purification Technology**, London, v. 285, p. 120299, 2022. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120299.

36 ZADICK, A.; DUBAU, L.; SERGENT, N.; BERTHOMÉ, G.; CHATENET, M. Huge instability of Pt/C catalysts in alkaline medium. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, p. 4819-4824, 2015. DOI:10.1021/acscatal.5b01037.

37 RUIZ, V.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; BLANCO, C. Long-term cycling of carbon-based supercapacitors in aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 4481-4486, 2009. DOI:10.1016/j.electacta.2009.03.024.

38 RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; PÉREZ, J. A. B.; LLANOS, J.; SAEZ, C.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; RODRIGO, M. A. Understanding ozone generation in electrochemical cells at mild pHs. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 376, p. 138033, 2021. DOI:10.1016/j.electacta.2021.138033.

39 PÉREZ, J. F.; SÁEZ, C.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; LÓPEZ, C.; RODRIGO, M. A. Improving the efficiency of carbon cloth for the electrogeneration of H_2O_2: role of polytetrafluoroethylene and carbon black loading. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 56, p. 12588-12595, 2017. DOI:10.1021/acs.iecr.7b02563.

40 PÉREZ, T.; CORIA, G.; SIRÉS, I.; NAVA, J. L.; URIBE, A. R. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in a filter-press flow cell using graphite felt as air-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 812, p. 54-58, 2018. DOI:10.1016/j.jelechem.2018.01.054.

41 XIA, Y.; SHANG, H.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.; HU, X. Electrogeneration of hydrogen peroxide using phosphorus-doped carbon nanotubes gas diffusion electrodes and its application in electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 840, p. 400-408, 2019. DOI:10.1016/j.jelechem.2019.04.009.

42 SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 722–723, p. 32-37, 2014. DOI:10.1016/j.jelechem.2014.03.007.

43 KRONKA, M. S.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; ALMEIDA, M. O.; HONÓRIO, K. M.; LANZA, M. R. V. Tailoring the ORR selectivity for H_2O_2 electrogeneration by modification of Printex L6 carbon with 1,4-naphthoquinone: a theoretical, experimental and environmental application study. **Materials Advances**, London, v. 1, p. 1318-1329, 2020. DOI:10.1039/d0ma00290a.

44 WANG, Y. -H.; CHEN, Q. -Y. Anodic materials for electrocatalytic ozone generation. **International Journal of Electrochemistry**, London, v. 2013, p. 1-7, 2013. DOI:10.1155/2013/128248.

45 RODRÍGUEZ-PEÑA, M.; BARRIOS PÉREZ, J. A.; LLANOS, J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A.; BARRERA-DÍAZ, C. E. New insights about the electrochemical production of ozone. **Current Opinion in Electrochemistry**, London, v. 27, p. 100697, 2021. DOI:10.1016/j.coelec.2021.100697.

46 DE SOUSA, L. G.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production using electrolyte-free water for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 4, p. 418-427, 2016. DOI:10.1016/j.jece.2015.11.042.

47 SCHNEIDER, M.; BLÁHA, L. Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water. **Environmental Sciences Europe**, New York, v. 32, p. 1-24, 2020. DOI:10.1186/s12302-020-00371-0

48 CHEN, W. Y.; POKHREL, P.; WANG, Y. S.; LIN, S. L.; LIU, M. H. Combined application of ozone and hydrogen peroxide to degrade diesel contaminants in soil and groundwater. **Water**, Basel, v. 13, p. 3404, 2021. DOI:10.3390/w13233404.

49 YANG, J.; LI, Y.; YANG, Z.; SHIH, K.; YING, G. -G.; FENG, Y. Activation of ozone by peroxymonosulfate for selective degradation of 1,4-dioxane: limited water matrices effects. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 436, p. 129223, 2022. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.129223.

50 GUERRA-RODRÍGUEZ, S.; RODRÍGUEZ, E.; SINGH, D. N.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Water**, Basel, v. 10, p. 1828, 2018. DOI:10.3390/w10121828

51 FISCHBACHER, A.; VON SONNTAG, J.; VON SONNTAG, C.; SCHMIDT, T. C. The •OH radical yield in the $H_2O_2 + O_3$ (peroxone) reaction. **Environmental Science and Technology**, Heidelberg, v. 47, p. 9959-9964, 2013. DOI:10.1021/es402305r.

52 PANDIS, P. K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; VAITSIS, C.; SAVVIDOU, M. G.; SOURKOUNI, G.; ZORPAS, A. A.; ARGIRUSIS, C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: a mini review. **ChemEngineering**, Basel, v. 6, p. 8, 2022. DOI:10.3390/chemengineering6010008.

53 ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, Oxford, v. 49, p. 2842-2851, 2011. DOI:10.1016/j.carbon.2011.03.014.

Conclusões Gerais

O estudo da eletrossíntese de H_2O_2 a partir das reações de redução do oxigênio empregando diferentes materiais carbonáceos mostraram que os materiais Carbono Printex L6 e Printex XE2B foram os que apresentaram valores de potencial de início da RRO mais próximos a zero volts e com seletividade para H_2O_2 – $S_{RRO}(\%H_2O_2)$ em torno de 90%. Estes excelentes resultados de eletrocatálise (minimização do sobrepotencial) e de seletividade foram atribuídos ao sinergismo da alta área superficial eletroquímica ativa e a alto teor de grupos funcionais carboxilas na composição elementar destes materiais carbonáceos. A presença desses grupos funcionais carboxila na proximidade dos sítios ativos, são responsáveis pelo deslocamento de densidade eletrônica do sítio ativo, e tornando-o um sítio energético ideal para a adsorção da molécula de O_2, preservando a ligação O–O, e formando do intermediário de reação OOH^*, cujo é o único intermediário que tende para a formação do H_2O_2.

Com o uso dos compostos coordenados de porfirina como modificador da matriz de carbono Printex L6 foi possível obter um deslocamento de potencial de reação para valores mais positivos, principalmente quando empregado o centro metálico de cobalto, cujo valor de potencial deslocado foi de 450 mV vs. Ag/AgCl. O modificador 5,0% Co-Porfirina/CP-L6 apresentou uma melhora na minimização do sobrepotencial em 72,6 % em relação ao material não modificado, e manteve o valor de seletividade em 90,2 %. Este efeito de deslocamento de potencial foi atribuído as interações $\pi - \pi$ entre o eixo dz^2 do cobalto com os sítios ativos presentes na matriz de CP-L6, além do fato do orbital dz^2 do cobalto ser um sítio para adsorção da molécula de O_2 e, formar o H_2O_2.

Quando o material 5,0% Co-Porfirina/CP-L6 foi aplicado como material catódico na confecção dos eletrodos de difusão gasosa, o mesmo foi capaz de produzir 333 mg L^{-1} de H_2O_2 no potencial de -1,50 V vs. Ag/AgCl e com um consumo energético de 86,6 kWh kg^{-1}, em 90 min de eletrólise. A aplicação do EDG modificado na remoção do bisfenol-S via processos eletroquímicos oxidativos avançados, mostrou que o contaminante foi removido completamente em apenas 30 min de tratamento, quando aplicado o processo foto eletro-Fenton. A eficiência do processo FEF, foi atribuída a maior taxa de formação do •OH a partir da ativação do H_2O_2 pelo sinergismo da fotólise e do catalisador Fe^{2+}. A principal via do ataque do •OH foi por hidroxilação, com formação de seis intermediários aromáticos, além de ter sido possível observar a quebra do anel aromático a partir dos sucessivos ataques do radical. Após 360 min, a taxa de mineralização atingida foi de 80%, sendo que a matéria orgânica remanescente foi identificada como ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Os resultados obtidos oriundo da aplicação da nova técnica de confecção do EDG (carbono Printex L6 suportado em tecido de carbono – CP-L6$_{TC}$/EDG) em reatores eletroquímicos *flow-by* mostraram que é possível atingir valores de produção de H_2O_2 de 4,6 g L^{-1}, sob uma constante cinética inicial de 16,5 mg L^{-1}, na densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} por 12 horas de eletrólise. Esta concentração só foi possível ser obtida devido a otimização dos parâmetros operacionais, como temperatura, fluxo de injeção de O_2 e quantidade de PTFE na confecção do eletrodo. Vale ressaltar que foi possível atingir valores de constante cinética de produção de H_2O_2 superiores, quando operado em densidades de correntes maiores (150 e 200 mA cm^{-2}), entretanto, foi observado a formação de espécies predadoras do H_2O_2, tais como ozônio, peroximonosulfato, e radical hidroxila. Essas espécies predadoras foram responsáveis por um perfil de decaimento de H_2O_2, após atingir a sua produção máxima, devido à forte atuação do ânodo nestas condições.

O CP-L6$_{TC}$/EDG desenvolvido exibiu uma eficiência de produção de H_2O_2 de 1,34 vezes superior ao CP-L6/EDG; este efeito foi atribuído pelo fato do CP-L6$_{TC}$/EDG facilitar a passagem de gás O_2 pelo eletrodo, devido a menor espessura do eletrodo e o uso do tecido de carbono como camada difusora. Portanto, estes resultados mostram que o EDG desenvolvido e quando aplicado em reatores eletroquímicos pode ser empregado para a produção eletroquímica *in situ* de H_2O_2 em maiores concentrações.

Produção Científica

Os resultados da presente tese, até o presente momento, geraram artigos científicos publicados em revistas internacionais, que se intitulam:

- Artigos publicados:

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; GONÇALVES, R.; GUARALDO, T. T.; SILVA, R. P.; PEREIRA, E. C.; LANZA, M. R. V. Oxygen reduction reaction: semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of printex l6 carbon black. **Carbon**, Oxford, v. 156, p. 1-9, 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.036.

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; KRONKA, M. S.; GOULART, L. A.; VERÍSSIMO, N. C.; MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H_2O_2 electrogeneration: the impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 392, p. 56-68, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.09.020.

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. V. Bisphenol-S removal via photoelectro-Fenton/H_2O_2 process using Co-porphyrin/Printex L6 gas diffusion electrode. **Separation and Purification Technology**, London, v. 285, p. 120299, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120299.

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; SÁEZ, C. S.; LANZA, M. R. V.; RODRIGO, M. A. R. Electrochemical production of extremely high concentrations of hydrogen peroxide in discontinuous processes. **Separation and Purification Technology**, London, v. 300, p. 121847, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121847

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; LOBATO, J.; LANZA, M. R. V.; RODRIGO, M. A. R. Highly efficient electrochemical production of hydrogen peroxide using gde technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 61, v. 30, p. 10660-10669, 2022. DOI:10.1021/acs.iecr.2c01669

CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MARTINS, A. S.; PEREIRA, G. B. S.; ROCHA, F. V.; RODRIGO, M. A. R.; LANZA, M. R. V. High-performance gas-diffusion electrodes for H_2O_2 electrosynthesis. **Electrochimica Acta**, 2022. DOI:10.1016/j.electacta.2022.141067

Além dos artigos citados anteriormente, durante o período referente ao programa de doutorado direto foram publicados outros artigos em paralelo, que se intitulam:

MARTINS, A. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; NUÑEZ, L.; LANZA, M. R. V. A simple method for the electrodeposition of WO_3 in TiO_2 nanotubes: Influence of the amount of tungsten on photoelectrocatalytic activity. **Electrocatalysis**, v. 8, p. 115-121, 2017. DOI:10.1007/s12678-016-0335-9

MARTINS, A. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; BESSEGATO, G. G.; CARNEIRO, J. F.; ZANONI, M. V. B.; LANZA, M. R. V. Electrodeposition of WO_3 on Ti substrate and the influence of interfacial oxisw layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 664-672, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.054

VASCONCELOS, V. M.; GONZAGA, I. M. D.; DORIA, A. R.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; LANZA, M. R. V.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Effect of the temperature and heating method on the performance of $Ti/Ru_{25}Ir_{25}Ti_{50}O_2$ anodes towards bisphenol S removal. **Electrochimica Acta**, v. 364, p.137273, 2020 DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137273

KRONKA, M. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MIRA, L.; DOS SANTOS, A. J.; FORTUNATO, G. V.; LANZA, M. R. V. Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO_2 nanoparticles for H_2O_2 electrogeneration. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 267, p. 124575, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124575

COSTA, A. J. M.; KRONKA, M. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; FORTUNATO, G. V.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Treatment of tebuthiuron in synthetic and real wastewater using electrochemical flow-by reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 882, p. 114978, 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.114978.

GROMBONI, M. F.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; CORRADINI, P. G.; MASCARO, L. H.; LANZA, M. R. V. One-step preparation of $Co_2V_2O_7$: Synthesis and application as Fenton-like catalyst in gas diffusion electrode, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, p. 10249-10262, 2022. DOI:10.1039/d2cp00072e

SANTOS, G. O. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; SÁNCHEZ-MONTES, I.; SOUTO, R. S.; KRONKA, M. S.; LANZA, M. R. V. Recent advances in H_2O_2 electrosynthesis based on the application of gas diffusion electrodes: challenges and opportunities, **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 101124, 2022. DOI:10.1016/j.coelec.2022.101124