

Eletrocatalisadores híbridos de carbono metal-free aplicados da reação de redução de oxigênio

Bruna M. A Monte

Fausto E. Bimbi-Júnior, Géssica O.S.Santos

Marcos R. V. Lanza

Instituto de Química de São Paulo / Universidade de São Paulo

brunamidori@usp.br

Objetivos

Os materiais carbonáceos têm emergido como catalisadores seletivos para reação de redução de oxigênio (RRO), com grande relevância para produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estes oferecem vantagens significativas especialmente quando empregados em sistemas metal-free, como eliminação de metais pesados, maior estabilidade e menor impacto ambiental, além da alta seletividade pelo mecanismo de dois elétrons. Nesse sentido, este trabalho avalia o efeito da combinação de diferentes materiais carbonáceos comerciais (Printex XE2B (CPXE2B) e óxido de grafeno (EGO)) aplicados como eletrocatalisadores nos processos de RRO.

Métodos e Procedimentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K_2SO_4 (pH 9,0), saturados com $O_{2(g)}$. A RRO foi avaliada por voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VL), sendo esta realizada em diferentes rotações (300-1500 rpm). Estes ensaios foram conduzidos em uma célula

contendo três eletrodos: eletrodo de referência de Ag|AgCl, contra-eletrodo de Pt e como eletrodo de trabalho, um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE, do inglês *rotating ring-disk electrode*) de anel de Pt e disco de carbono vítreo. A tinta catalítica foi composta pela combinação dos materiais carbonáceos em diferentes proporções de CPXE2B:EGO (20:80, 40:60, 60:40 e 80:20 (m/m)). Experimentos de eletrogeração de H_2O_2 em sulfato de potássio K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte (pH 9) foram conduzidos em uma célula eletroquímica de vidro sob fluxo de O_2 , utilizando diferentes eletrodos de difusão gasosa (EDG) como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) e contra-eletrodo de placa de platina. O sistema foi agitado mecanicamente com controle de temperatura (20 °C) e um multímetro para registrar os valores de potencial de célula. Por meio de cronoamperometrias aplicou-se os potenciais de -0,7; -1,05; -1,4; -1,75; -2,1; -2,45 e -2,80 V vs Ag/AgCl durante 90 minutos.

Resultados

Verificou-se que a combinação das matrizes XE2B e EGO resultaram em desempenhos superiores aos materiais puros, de tal forma que o aumento da proporção de XE2B na composição levou a um incremento na

seletividade para RRO via 2 elétrons, sendo o melhor resultado obtido de 76,6% de seletividade e número médio de elétrons de 2,48 para a composição de 80% XE2B.

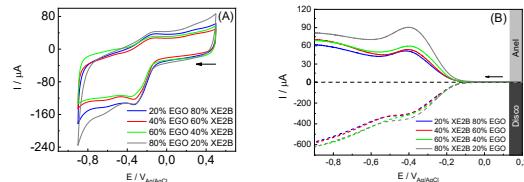


Figura 1: Voltametrias cíclica (A) e lineares (B) para as combinações dos materiais carbonosos do tipo CPXE2B e EGO em pH 9,0.

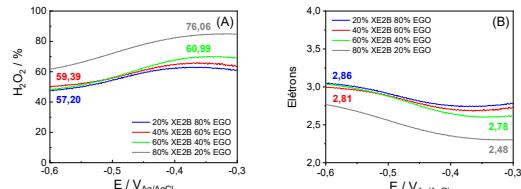


Figura 2: Seletividade (A) e nº de elétrons (B) envolvido na RRO a 900 rpm para as diferentes combinações dos materiais carbonosos do tipo CPXE2B e EGO em pH 9,0.

Ao utilizar o EDG de composição 80:20 (XE2B:EGO), observou-se efeito eletrocatalítico superior aos EDG puros, especialmente na faixa de potencial entre -0,70V e -1,4V. Nessa região, verificou-se redução significativa do consumo energético e aumento expressivo da eficiência de corrente, além da melhora na geração de H₂O₂, indicando um uso mais eficiente da energia aplicada para a geração de H₂O₂. Ao avaliar o potencial de -1,4V, foi possível diminuir o consumo energético para 23,7 kWh Kg⁻¹ com eficiência de corrente de 20,42%, enquanto o EDG de XE2B apresentou valores de 156 kWh Kg⁻¹ e 3,6%, e o EDG de EGO obteve 113 kWh Kg⁻¹ e 4,4%.

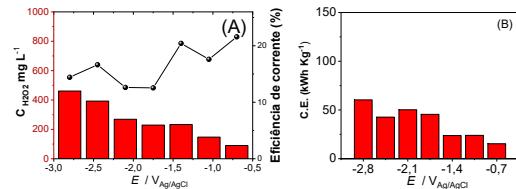


Figura 3: Acúmulo de H₂O₂ e E.C. (%) (A) e C.E. (B) para EDG de 80:20 (XE2B:EGO).

Conclusões

Com este trabalho, verifica-se que a associação de dois materiais carbonáceos diferentes demonstra efeitos que otimizam o desempenho eletroquímico, evidenciando o grande potencial dessas formulações híbridas para o desenvolvimento de eletrodos seletivos, eficientes e sustentáveis, voltados à geração *in situ* de H₂O₂ em processos de oxidação avançada e tratamento ambiental.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos (opcional)

Agradeço a Universidade de São Paulo (USP), a FAPESP (#2022/12895-1 e #2024/05691-6) e ao Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA).

Referências

- [1] Cordeiro-Junior P, Gonçalves R, Guaraldo T, da Silva Paiva R, Pereira E, Lanza M, Oxygen reduction reaction: Semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black, *Carbon*, (2020), 1-9, 156
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.036>