

## ATIVIDADE CATALÍTICA DA FTALOCIANINA DE PRATA SUPOSTADA EM CARBONO PRINTEX-L6 PARA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Pedro Henrique Fattori

Isabela Fiori Araújo

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

Universidade de São Paulo  
Instituto de Química de São Carlos

pedro.fattori@usp.br

### Objetivos

Estudar a modificação do carbono Printex-L6 (CPL6) com diferentes porcentagens de ftalocianina de prata (AgFC), com o intuito de avaliar a atividade eletrocatalítica e seletividade para a formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), a partir da Reação de Redução de Oxigênio em meio ácido e alcalino. Determinar os melhores eletrocatalisadores, e então, confeccionar eletrodos de difusão gasosa para aplicação no processo de eletrogeração de  $H_2O_2$  in situ.

### Métodos e Procedimentos

Para avaliar a atividade catalítica da modificação do CPL6 com diferentes porcentagens de AgFC, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, entendendo assim o perfil de oxirredução dos catalisadores. Já a seletividade da RRO para a reação de 2 elétrons e consequente formação de  $H_2O_2$ , foi avaliada através de voltametrias lineares com variações da velocidade de rotação do RRDE (100, 300, 900, 1500 e 2500 rpm) a fim de observar o efeito provocado no mecanismo cinético e transporte de massa. O estudo foi realizado para o CPL6 não

modificado e modificado com 0,5, 1 e 1,5% de AgPc (p/p%), tanto em pH 9 quanto em pH 3. Após encontrar a melhor porcentagem dos eletrocatalisadores para modificar o CPL6, foi realizado a síntese do eletrodo de difusão gasosa (EDG) com as melhores condições encontradas previamente, baseada no método de dispersão coloidal, com auxílio de uma prensa hidráulica foram produzidos EDG das concentrações 1% e 0,5%. Para avaliar a capacidade de eletrogeração de  $H_2O_2$  dos EDG foram realizados estudos em uma célula eletroquímica, em modo potenciostático com variações do potencial aplicado (-1,0 a -4,0 V), do CPL6 sem modificação e modificados 1% e 0,5% para o pH 9 e pH 3, respectivamente. O oxidante produzido foi quantificado em UV-Vis e para isto, utilizou-se o método de complexação do mesmo com uma solução de molibdato de amônio  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$ , podendo assim, quantificar a produção de peróxido e estudar a eficácia do eletrocatalisador.

### Resultados

As análises eletrocatalíticas para RRO, em sistema RRDE, apontam para uma melhoria do CPL6 modificado em comparação com o material puro. Em pH 3,0, a seletividade para

formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou de 75% para 90,3% com a presença de 0,5% de AgFC. Já em pH 9,0, os valores aumentaram de 90% para 97,5% com a presença de 1% de AgFC. Estas concentrações de modificadores foram utilizadas para confeccionar EDG juntamente com a massa equivalente de CPL6. A eletrogeração com EDG à base de CPL6 foi mais eficiente em condição ácida produzindo 1074 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao aplicar -3,0 V de potencial, enquanto em meio alcalino obteve se apenas 560 mg L<sup>-1</sup> do reagente químico ao aplicar o mesmo potencial. Entretanto, a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado utilizando os EDG modificados com AgFc foi consideravelmente baixa se comparadas ao CPL6 não modificado. A adição de ácido salicílico ao eletrólito, o qual atua como scavenger capturando radicais  $\text{OH}^\bullet$ , permitiu verificar que eletrodos contendo Ag na composição atuam como catalisadores heterogêneos, formando inicialmente  $\text{H}_2\text{O}_2$  que rapidamente é convertido a  $\text{OH}^\bullet$ . A formação dos  $\text{OH}^\bullet$  leva à diminuição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução e por isso os resultados de eletrogeração foram inferiores aos obtidos pelo CPL6.

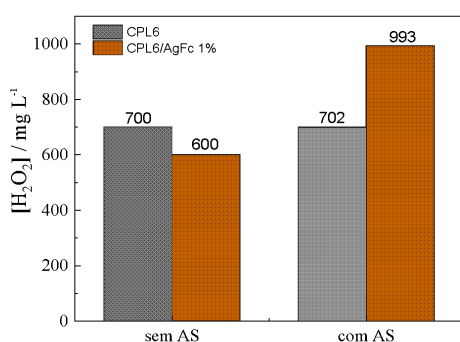


Figura 1: Eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  in situ com os EDG de CPL6 não modificado e modificado com 1% de AgFC, avaliada na ausência e presença de ácido salicílico como scavenger de radicais  $\text{OH}^\bullet$ .

## Conclusões

A AgFC demonstrou-se eficiente na aplicação eletrocatalítica da reação de RRO, ao ser utilizada para modificar CPL6 em porcentagens específicas nos meios ácido e alcalino. O eletrocatalisador apresentou seletividade para a reação de  $2\text{e}^-$ , resultando na produção in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, essa espécie é rapidamente convertida em  $\text{OH}^\bullet$ , reforçando o papel da AgFC como catalisador heterogêneo, com potencial aplicação na degradação de poluentes emergentes, contribuindo para a remoção, dos mesmos em águas residuais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto de pesquisa e ao Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA) pela estrutura e apoio durante a realização desta pesquisa.

## Referências

- Wang, N.; Ma, S.; Zuo, P.; Duan, J.; Hou, B. Recent Progress of Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide by Two-Electron Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Sci.* 8, 1–26 (2021).
- Cordeiro-Junior, P. J. M.; Gonçalves, R.; Guaraldo, T. T.; da Silva Paiva, R.; Pereira, E. C.; Lanza, M. R. V. Oxygen reduction reaction: Semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black. *Carbon* N. Y. 156, 1–9 (2020).
- 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. *Electrochim. Acta* 139, 1–6 (2014).