

Aplicação de carbono amorfo modificado com óxidos bimetálicos a base de zircônio em eletrodos de difusão gasosa para eletrogeração de peróxido de hidrogênio

Luana Sillos Rosas Brisighello

Taynara Oliveira Silva

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

Universidade de São Paulo

luanabrisighello@usp.br

Objetivos

Métodos alternativos de degradação de poluentes emergentes têm sido pesquisados no mundo todo diante dos potenciais efeitos deletérios ao meio ambiente e à saúde humana [1,2]. Uma vez que os tratamentos convencionais são ineficientes para eliminar esses poluentes recalcitrantes [3-5], os processos oxidativos avançados surgem como tecnologias alternativas, sendo os processos mais amplamente estudados, aqueles baseados na geração do radical hidroxila (HO^{\cdot}) [6]. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o principal precursor desse radical e, portanto, a síntese deste oxidante tem sido muito pesquisada para a sua aplicação na degradação de poluentes [3-6]. Vários métodos e materiais têm sido estudados com o fim de favorecer a reação de redução do oxigênio (RRO) via 2e^{\cdot} e, portanto, a eletrogeração de H_2O_2 [7, 8]. Este projeto tinha a proposta de analisar a eletrogeração de H_2O_2 usando eletrodos de difusão gasosa (EDG) a base de Carbono Printex (CP) modificados com óxidos de zircônio. Todavia, não foi possível produzir tais óxidos devido ao agravamento da pandemia de COVID-19 e ao acesso restrito aos laboratórios de pesquisa. Para resolver este problema, foi feita a parceria com a doutoranda Taynara Oliveira Silva (Proc. FAPESP 2019/08701-4), sendo então utilizados EDG constituídos apenas de CP em meio

básico. Assim, a preparação do EDG foi realizada, bem como o estudo da melhor densidade de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 , objetivando analisar o comportamento do EDG em meio básico em relação à reação de redução de oxigênio (RRO).

Métodos e Procedimentos

A confecção do eletrodo foi feita seguindo a metodologia já utilizada no GPEA [7, 8, 9]. Os experimentos de eletrogeração de H_2O_2 utilizando EDG foram realizados em célula eletroquímica em um potenciómetro/galvanostato Autolab PGSTAT 128 N. Para tal, o EDG foi confeccionado (Carbono Printex com 40% de PTFE) por meio de uma prensa hidráulica. O eletrodo foi aplicado então na célula eletroquímica para a eletrogeração de H_2O_2 utilizando KOH 0,1 mol L^{-1} a pH 13 como eletrólito suporte e aplicando 3 densidades de correntes: 10 mA cm^{-2} , 25 mA cm^{-2} e 50 mA cm^{-2} .

Resultados

Foi feito o monitoramento da eletrogeração H_2O_2 nas diferentes densidades de corrente estudadas utilizando o EDG (Figura 1). Como resultado, uma boa geração de H_2O_2 foi obtida, com maior geração (168,772 mg L^{-1}) na densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} aos 90 minutos. Com o aumento da corrente para 50 mA cm^{-2} , a geração começa a diminuir. Assim, chega-se no máximo de geração aplicando 25

mA cm⁻², atingindo o platô com a saturação de geração de peróxido aos 60 min. Este comportamento pode ser devido ao aumento de reações secundárias (ou parasitas) que ocorrem de forma simultânea com a geração H₂O₂ e que levam a uma diminuição da eficiência de corrente. Portanto, o CP em meio básico mostrou-se promissor para a geração de H₂O₂ via 2e⁻. Os resultados confirmaram que a condição em meio alcalino aplicando uma densidade de corrente de 25 mA cm⁻² levou a melhores resultados quanto à eletrogeração de H₂O₂ comparado as outras correntes aplicadas.

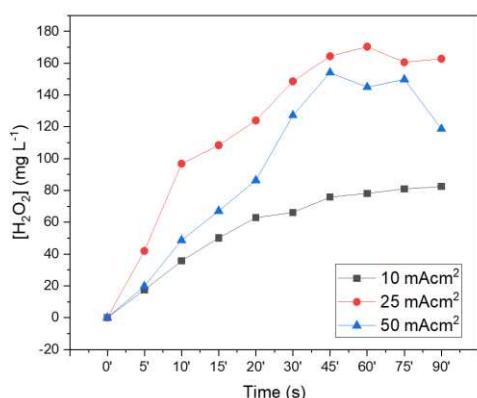


Figura 1: Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio utilizando um EDG de CP em função do tempo do tempo e aplicando várias densidades de corrente. Condições: eletrólito suporte = KOH 0,1 mol L⁻¹, pH = 13, fluxo de O₂.

Conclusões

Os resultados obtidos dos ensaios de eletrogeração de H₂O₂ utilizando EDG em meio básico indicaram que maiores valores de H₂O₂ foram obtidos ao usar a densidade de corrente de 25 mA cm⁻². A uma densidade de corrente maior (i.e., 50 mA cm⁻²), houve uma diminuição da concentração de peróxido eletrogerada, o que pode ser devido a aumento das reações secundárias no sistema. Assim, o uso de EDGs à base de carbono puro em meio básico é satisfatório para a obtenção de H₂O₂.

Referências Bibliográficas

- [1] VALCÁRCEL, Y. et al. Determining the presence of chemicals with suspected endocrine activity in drinking water from the Madrid region (Spain) and assessment of their estrogenic, androgenic and thyroïdal activities. *Chemosphere*, v. 201, p. 388-398, 2018.
- [2] LEE, Hee-Seok et al. Veterinary drug, 17 β -trenbolone promotes the proliferation of human prostate cancer cell line through the Akt/AR signaling pathway. *Chemosphere*, v. 198, p. 364-369, 2018.
- [3] MORAES, Bruno Mathias de. **Eletrodos de difusão gasosa modificados com tecido de carbono: um estudo comparativo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio e remoção eletroquímica do inseticida clorpirifós**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2019.
- [4] TREVELIN, Leandro Cesar. **Síntese de óxidos metálicos binários suportados em carbono amorf (printex 6L) para a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- [5] MARTINS, Alysson Stefan. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-Fenton**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2013.
- [6] LI, Wei et al. Correction: A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 3, n. 2, p. 377-377, 2017.
- [7] SILVA, Fernando L. et al. **Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 722, p. 32-37, 2014.
- [8] BARROS, Willyam RP et al. **Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine**. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 12-18, 2013.