



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET

Grupo de Eletrocatalise e Tecnologia Eletroquímica – GETE

Curso de Química Licenciatura e Bacharelado

Construção de eletrodos de grafite: aplicação em processos eletroquímicos ambientais

Mika Fumie Haiashi Kato

Dourados - MS
Abril - 2017

Mika Fumie Haiashi Kato

Construção de eletrodos de grafite: aplicação em processos eletroquímicos ambientais

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), apresentado ao Curso de Química Licenciatura e Bacharelado da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito para obtenção do título de Licenciado e Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Willyam R.P. Barros

Dourados - MS
Abril- 2017

Agradecimentos

Aqui dedico meus sinceros agradecimentos à todos que tem contribuído para a minha formação pessoal e profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Willyam Barros por toda a dedicação, carinho, aos ensinamentos e a **MUITA PACIÊNCIA!** Gostaria de agradecê-lo por toda a contribuição a mim dada para que eu pudesse alcançar meus sonhos ambiciosos.

A todos colegas do Grupo de Eletrocatalise e Tecnologia Eletroquímica – GTE e em especial à Susana e Tayná, que sempre me ajudaram em TUDO! A Susana pela sua força de vontade cativante e as excelentes idéias, auxílio e a dedicação em ajudar/ensinar. A Tayná pelo companheirismo, em que mesmo em pleno sábado se dispôs a me ensinar/ajudar.

À professora Dr. Patrícia Suegama pela sua dedicação, ensinamentos e orientação no estagio tecnológico e também por me indicar/apresentar ao Prof. Willyam.

Aos amigos que fiz durante a graduação: Amanda, Iara, Thiago que sempre estiveram presente no meu dia-a-dia, me cedendo conteúdo das matérias, me avisando a data das provas, aos auxílios referente a questões acadêmicas, e principalmente à boas risadas que demos durante esse tempo.

E aos meus pais! Que sempre fizeram todo o possível e o impossível ao alcance deles para que eu pudesse alcançar os meus objetivos e por presarem meu bem-estar e a minha felicidade.

“Uma mente necessita de livros da mesma forma que uma espada necessita de uma pedra de amolar, se quisermos que se mantenha afiada....”

George R. R. Martin

RESUMO

Este trabalho estuda a construção de diferentes configurações de eletrodos a base de grafite provenientes de pilhas comerciais/comuns visando a aplicação na produção eletroquímica de H_2O_2 via Reação de Redução de Oxigênio (RRO) e degradação do corante alaranjado de metila (AM) em meio ácido (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0). As eletrólises foram conduzidas em uma célula eletroquímica de compartimento único composta por eletrodo de trabalho (grafite), fio de ródio como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Nos ensaios de eletrogeração de H_2O_2 foi aplicado potencial constante na faixa de -0,4 a -2,0 V (*vs.* Ag/AgCl) a pressão de 0,2 bar de $\text{O}_{2(\text{g})}$, temperatura de 20 °C e sob agitação constante. A produção máxima de H_2O_2 produzido foi 117 mg L^{-1} em 90 min. de eletrólise quando aplicado o potencial de -1,6 V (*vs.* Ag/AgCl). O processo de degradação do AM (100 mg L^{-1}) foi nas mesmas condições da produção de H_2O_2 , porém aplicando o potencial de -1,0 V (*vs.* Ag/AgCl). A remoção de cor do corante AM foi de ~15 e 64% quando submetido ao processo de oxidação anódica e somente H_2O_2 eletrogerado respectivamente, no entanto quando adicionadas nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) (0,2 mmol) como catalisador heterogêneo, ou seja processo eletro-Fenton (EF), a remoção de cor do AM foi de 87% em 90 min. de eletrólise. A cinética de remoção de cor dos processos de degradação foi de pseudo-primeira ordem e a constante cinética aparente (k_{app}) foi máxima para o processo EF heterogêneo. As NPs de Fe_3O_4 foram recicladas ao longo de quatro eletrólises consecutivas, e houve um pequeno decréscimo na eficiência catalítica, devido a perda na lavagem após cada processo. O eletrodo de grafite foi submetido a um ensaio cronoamperométrico e o estudo de voltametria de varredura linear (VL) mostrou que após 10 h, o eletrodo se mostrou estável eletroquimicamente e pode ser considerado um material viável e promissor para aplicações electrocatalíticas.

Palavras – chaves: eletrodo de grafite, nanopartículas de Fe_3O_4 , processo eletro-Fenton, alaranjado de metila.

ABSTRACT

This work studies the construction of different configurations of electrodes based on graphite from commercial/common battery for application in the electrochemistry production of H₂O₂ by oxygen reduction reaction (ORR) and degradation of dye methyl orange (MO) in acidic medium (K₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹, pH 2.0). The electrolysis were conducted in an electrochemical cell of single compartment composed for working electrode (graphite), rhodium wire being counter-electrode and Ag/AgCl a reference electrode. In the electrogeneration of H₂O₂ tests was applied constant potential in the range of -0.4 a -2.0 V (*vs.* Ag/AgCl) at 0.2 bar of O_{2(g)}, 20 °C under constant stirred. The maximum production of H₂O₂ was 117 mg L⁻¹ in 90 min. of electrolysis when applied the potential of -1.6 V (*vs.* Ag/AgCl). The degradation process of MO dye (100 mg L⁻¹) was under the same conditions of H₂O₂ production; however the applied potential was -1.0 V (*vs.* Ag/AgCl). The color removal of the MO dye was of ~15 and 64% when submitted to the process of anodic oxidation and electrogenerated H₂O₂ only respectively, nevertheless when the magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles (NPs) were added (0.2 mmol) as heterogeneous catalyst, *i.e.*; electro-Fenton process (EF), the color removal of the MO dye was 87% in 90 min. of electrolysis. The kinetics of removal color of the degradation processes was of pseudo-first order and the apparent kinetic constant (k_{app}) was maximal for heterogeneous EF process. The Fe₃O₄ NPs was recycled over four electrolysis consecutives, and there was a small decrease in the catalytic efficiency, due to loss in the wash after each process. The graphite electrode was submitted to a chronoamperometric test and the study of linear scanning voltammetry (LV) showed that after 10 h, the electrode was electrochemically stable and may be considered a viable and promising material for electrocatalytic applications.

Keywords: graphite electrode, Fe₃O₄ nanoparticles, electro-Fenton process, methyl orange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura tridimensional do grafite.

Figura 2: Estrutura da pilha de Zn-carbono constituída de grafite, NH_4Cl , MnO_2 e ZnCl_2 .

Figura 3: Estrutura cristalina da magnetita. A: sítio tetraédrico (Fe^{3+}) e B: sítio octaédrico (Fe^{3+} e Fe^{2+}).

Figura 4: Eletrodo de pasta de grafite (G1).

Figura 5: Eletrodo de carbono grafite construídos na forma de bastão.

Figura 6: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de grafite registados a 50 mV/s sob o fluxo de (A) $\text{N}_{2(\text{g})}$ e (B) $\text{O}_{2(\text{g})}$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $\text{N}_{2(\text{g})}$ ou $\text{O}_{2(\text{g})}$: 0,2 bar.

Figura 7: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos G2 e G3 registados a 50 mV/s sob o fluxo de (A) $\text{N}_{2(\text{g})}$ e (B) $\text{O}_{2(\text{g})}$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $\text{N}_{2(\text{g})}$ ou $\text{O}_{2(\text{g})}$: 0,2 bar.

Figura 8: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de grafite registados a 50 mV/s sob o fluxo de $\text{O}_{2(\text{g})}$ - $\text{N}_{2(\text{g})}$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $\text{N}_{2(\text{g})}$ ou $\text{O}_{2(\text{g})}$: 0,2 bar.

Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de grafite G2 e G3 registados a 50 mV/s. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) saturada com $\text{O}_{2(\text{g})}$; temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 10: Concentração de H_2O_2 eletrogerado para o eletrodo G2 em função do (A) tempo de eletrólise e do (B) potencial aplicado a 90 min. eletrólise. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); pressão de O_2 : 0,2 bar; temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 11: Concentração de H_2O_2 eletrogerado para o eletrodo G3 em função do (A) tempo de eletrólise e do (B) potencial aplicado a 90 min. eletrólise. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); pressão de O_2 : 0,2 bar; temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 12: Espectros de absorbância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via oxidação anódica e/ou catódica a potencial constante de $-1,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Inset: $\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ do corante AM em função do tempo de eletrólise.

Figura 13: Espectros de absorvância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via H_2O_2 eletrogerado a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl). Inset: $\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ do corante AM em função do tempo de eletrólise.

Figura 14: Espectros de absorvância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via processo EF heterogêneo (H_2O_2 eletrogerado + NPs de Fe_3O_4) a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl). Inset: $\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ do corante AM em função do tempo de eletrólise.

Figura 15: Ativação da molécula de H_2O_2 pelos pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presentes na NP de Fe_3O_4 durante a degradação do corante AM.

Figura 16: (A) $\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ do corante AM em função do tempo de eletrólise e (B) descoloração do corante AM após 90 min. de eletrólise via processos EF, somente H_2O_2 eletrogerado e oxidação anódica/catódica.

Figura 17: Regressão linear $\ln(\text{Abs}_t/\text{Abs}_0)$ em função do tempo de eletrólise para os processos de degradação do corante AM a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl).

Figura 18: Reaproveitamento das NPs de Fe_3O_4 ao longo da degradação do corante AM via processo EF heterogêneo a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl).

Figura 19: Voltamogramas lineares registados antes e depois dos ensaios cronoamperométricos para o eletrodo G3.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constante cinética aparente (k_{app}) obtidos na eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido.

Tabela 2: Consumo energético (CE / Kwh kg^{-1}) da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM: corante alaranjado de metila

EF: processo eletro-Fenton

EPH: eletrodo padrão de hidrogênio

ERH: eletrodo reversível de hidrogênio

POAs: processos oxidativos avançados

POAEs: processos oxidativos avançados eletroquímicos

RRO: reação de redução do oxigênio

VC: voltametria Cíclica

VL: voltametria Linear

Sumário

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	10
1. Objetivos	13
2. Revisão Bibliográfica.	14
2.1 Reação de redução de oxigênio (RRO).....	14
2.1.1 Mecanismos da RRO	15
2.2 Eletrodos de grafite e pilhas comerciais:	16
2.2.1 Grafite amorfo	17
2.2.2 Grafite de veio	18
2.2.3 Grafite do tipo flocos	18
2.2.3.1 Pilhas de Zn-carbono	18
2.3 Alternativas para a reutilização de parte de pilhas comerciais descartados.....	19
2.4 Tratamentos eletroquímicos para a remoção de compostos orgânicos.....	20
2.4.1 Processo E-Fenton homogêneo	22
2.4.2 Processo E-Fenton heterogêneo	24
3. Procedimento Experimental.....	26
3.1 Construção do eletrodo de trabalho:	26
3.1.1 Eletrodo de pasta de grafite (G1):.....	26
3.1.2 Eletrodos na forma de bastão de grafite (G2, G3 e G4):	27

3.2 Sínteses das NPs de Fe_3O_4	27
3.3 Caracterização eletroquímica	28
3.4 Eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido	28
3.5 Degradação do alaranjado de metila (AM)	29
4. Resultados e Discussões	30
4.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de grafite	30
4.1.1 Voltametria de varredura linear	30
4.1.2 Voltametria cíclica (VC)	33
4.2 Estudo da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido	34
4.2.1 Avaliação da cinética de eletrogeração de H_2O_2	37
4.2.2 Consumo energético (CE) no processo de eletrogeração de H_2O_2	39
4.3 Eletrodegradação do corante AM	41
4.3.1 Estudo da remoção de cor	41
4.3.1.1 Oxidação anódica	42
4.3.1.2 Efeito do H_2O_2 eletrogerado	43
4.3.1.3 Efeito da adição das NPs de Fe_3O_4	44
4.3.2 Estudo da eficiência catalítica das NPs de Fe_3O_4	47
4.4 Estudo da estabilidade do eletrodo G3	48
5. Conclusões	50
6. Referências Bibliográficas	51
Apêndice	56

1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é o reaproveitamento do grafite oriundo de pilhas comerciais para a construção de eletrodos visando a aplicação em processos eletroquímicos ambientais, na produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e na oxidação do corante alaranjado de metila em meio ácido.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Reação de redução de oxigênio (RRO)

A eletroquímica do oxigênio é bastante interessante devido a sua potencialidade no desenvolvimento de sistemas para conversão e armazenamento de energia, tal como células combustíveis e baterias metal-ar; diversos processos industriais, assim como também nos processos biológicos e em corrosão. Dessa forma, a reação de redução de oxigênio (RRO) se mostra potencialmente atrativa pelas suas diversas aplicações, principalmente no que se refere a processos ambientais e em conversão de energia¹.

Em soluções aquosas ácidas e alcalinas, o $O_{2(g)}$ pode ser reduzido eletroquimicamente na superfície do cátodo por meio de duas rotas^{2,3}:

- i.* envolvendo a transferência de quatro elétrons, no qual o $O_{2(g)}$ é completamente reduzido a H_2O .
- ii.* envolvendo a transferência de dois elétrons, no qual o $O_{2(g)}$ é parcialmente reduzido a peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

É de conhecimento que muitos pesquisadores defendem que os eletrocatalisadores compostos por platina (Pt) e suas ligas ainda são os materiais que apresentam maior efetividade para a RRO via quatro elétrons⁴⁻⁷. Porém, o carbono amorfo apresenta alta atividade catalítica para a eletrogeração de H_2O_2 ⁸, por exemplo. Neste caso, destacam-se os eletrodos de difusão gasosa (EDG), que são constituídos majoritariamente por uma matriz condutora de carbono amorfo^{9,10-14}.

Entretanto, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais com maior eficácia para viabilizar a RRO pelo mecanismo envolvendo a transferência de dois elétrons, atualmente é de grande importância. Muitos autores têm reportado a introdução de quinonas¹⁵⁻¹⁹, ftalocianinas metálicas²⁰⁻²², óxidos metálicos²³⁻²⁸, entre outros²⁹⁻³⁴ diretamente misturado ou incorporado ao carbono, assim como o tratamento

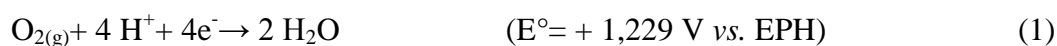
do substrato. Nesse contexto, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para o estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos de carbono e grafite modificados a partir da redução de oxigênio em soluções aquosas.

2.1.1 Mecanismos da RRO

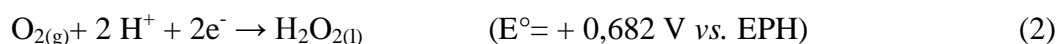
A RRO é uma reação multi-eletrônica a qual inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional. Tais mecanismos são esclarecidos a seguir³⁵.

i- Mecanismo em solução ácida:

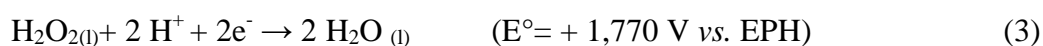
a. envolvendo quatro elétrons:



b. envolvendo dois elétrons:



Sendo que o H_2O_2 pode ser reduzido em uma etapa posterior:

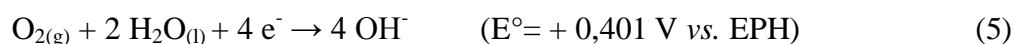


ou sofrer decomposição química, segundo a equação (4):

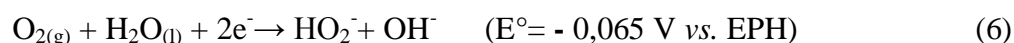


ii- Mecanismo em solução alcalina:

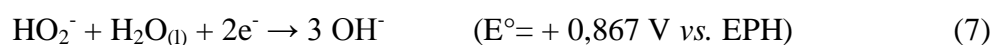
a. envolvendo quatro elétrons:



b. envolvendo dois elétrons:



Sendo que o HO_2^- pode ser reduzido em uma etapa posterior:



ou sofrer decomposição química, segundo a equação (8):



Como demonstrado nos mecanismos acima, o O_2 é adsorvido na superfície do eletrodo e posteriormente reduzido eletroquimicamente: produção de H_2O , com uma constante de velocidade igual a k_1 , sem a formação de H_2O_2 como intermediário (*mecanismo que envolve quatro elétrons*) ou, formação de H_2O_2 com uma constante de velocidade igual a k_2 (*mecanismo envolvendo dois elétrons*).

Estas formas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos, ou seja, da natureza do material eletródico. Fator comprovado diante de vários estudos^{23,27,28,32,36-39}.

Materiais que favorecem a redução de $O_{2(g)}$ envolvendo a transferência de quatro elétrons para a produção de H_2O , são altamente requeridos como cátodo em células combustíveis, por outro lado, o H_2O_2 eletrogerado é utilizado como intermediário para a formação de radicais hidroxilas. ($\bullet OH$; $E^\circ = 2,8 \text{ V vs. EPH}$). Estes radicais são fortemente utilizados como agentes oxidantes em processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de efluentes orgânicos.

2.2 Eletrodos de grafite e pilhas comerciais

Em um amplo campo do sistema eletroquímico, são utilizados diversos tipos de eletrodos de trabalho a base de carbono. Dentre os diversos tipos, destacam-se os seguintes: carbono vítreo⁴⁰ (provavelmente o mais utilizado), fibras de carbono⁶, espumas de carbono⁴¹, pasta de carbono, um tipo de compósito no qual partículas de grafite são incorporadas com uma matriz inerte⁴², grafite pirolítico⁵ nanotubos de carbono e grafeno²³, entre outras formas.

Segundo Kinoshita⁴³, a formação do grafite (Figura 1) pode ocorrer tanto de modo natural, na crosta terrestre e sendo utilizado na confecção de eletrodos de pilhas, como também de forma artificial, produzidas a partir de precursores industriais como coque de petróleo, pixe e negro de fumo. Das formas artificiais usadas na preparação de

eletrodo, destacam-se os grafites pirolíticos e os pós de grafite, os quais apresentam uma série de propriedades e aplicações eletroquímicas quando comparados com outros eletrodos a base de carbono⁴⁴⁻⁴⁸.

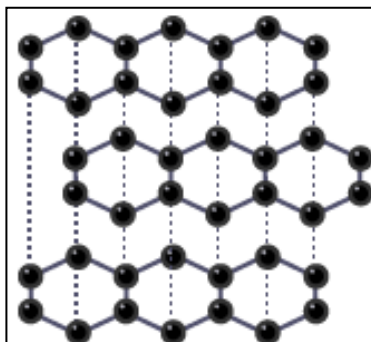


Figura 1: Estrutura tridimensional do grafite. Fonte: adaptado a partir de [49].

As propriedades do grafite, tanto natural como sintético, diferem em sua natureza em vários aspectos, uma vez que o grafite obtido via natural são cristalizados na natureza no sistema hexagonal regular com simetria rômbrica, sendo obtidos cristais tubulares, de contorno hexagonal e plano basal bem desenvolvido. Em suma o grafite natural é uma das formas alotrópicas do carbono encontrados na natureza atingindo estruturas cristalinas maiores, comumente conhecidas como flocos. Pode ser comercializado em três modos de estruturas: amorfo (sendo esta uma definição parcialmente incorreta, uma vez que sua estrutura na verdade é microcristalina), flocos e veio^{50, 51}. Enquanto que de modo artificial são produzidas com o uso de altas temperaturas e pressões e matérias-primas como o coque de petróleo ou a antracita, possuindo diversas estruturas conforme planejado como o produto final.

2.2.1 Grafite amorfo

Geralmente é produzido de forma natural em altas concentrações, acima de 70% de carbono, não havendo a necessidade de processos de purificação para serem comercializados. Suas características como condutividade, resistência à oxidação e maleabilidade são inferiores às do grafite em flocos^{50,51}.

2.2.2 Grafite de veio

Esta é altamente cristalizada, e em sua forma natural, possui altíssima concentração de carbono (acima de 97%), e não é possibilitado a passar pelo processo de purificação^{50,51}. O grafite do tipo veio é comercializado somente no Sri Lanka, sendo recomendado para aplicações específicas e limitadas.

2.2.3 Grafite do tipo flocos

Trata-se do carbono puro, encontrado na natureza em formas laminares planas, ordenadas na forma hexagonal e romboédrica. Apresenta forte ligação molecular hexagonal, sendo extremamente resistente à oxidação e as altas temperaturas. Além de possuir uma excelente condutividade elétrica e térmica e a anisotropia. Muito embora, devido a sua fraca ligação entre os planos moleculares, permitindo que estes deslizem uns sobre os outros, torna-os maleáveis e altamente lubrificantes^{50,51}. Geralmente este é o tipo de grafite utilizado em forma de bastão nas pilhas secas (ou de Zn-carbono) ou em pilhas alcalinas.

2.2.3.1 Pilhas de Zn-carbono

Estas pilhas (Figura 2) consistem de um corpo de Zn (atuando como ânodo) preenchido com uma pasta úmida de NH_4Cl , MnO_2 , ZnCl_2 , e carbono finamente dividido. Nesta pasta, há a imersão de um bastão de grafite atuando como cátodo.

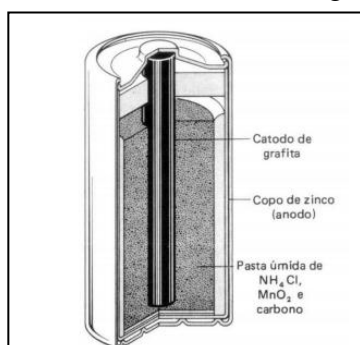
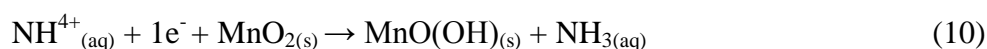


Figura 2: Estrutura da pilha de Zn-carbono constituída de grafite, NH_4Cl , MnO_2 e ZnCl_2

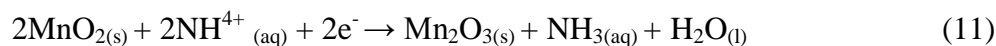
No ânodo o Zn é oxidado, conforme a equação (9):



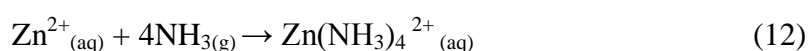
enquanto que, no cátodo (carbono), a mistura $\text{MnO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ sofre redução (equações (10) e (11)):



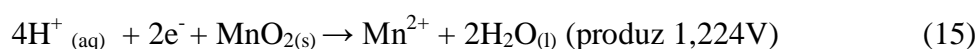
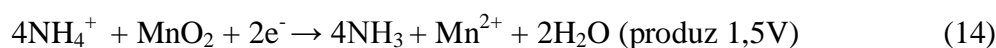
ou



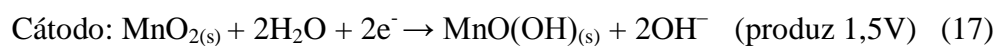
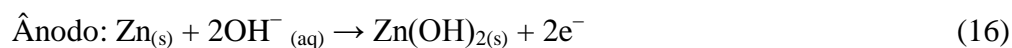
Os íons Zn^{2+} produzidos no ânodo aparentemente migram para o cátodo onde reagem com as moléculas de NH_3 produzidas no cátodo, para dar o íon complexo:



Destaca-se que devido a natureza complexa da pilha seca não se pode escrever uma única reação global. As reações (13), (14) e (15) resumem as equações envolvidas:



A pilha de Zn-carbono também pode ser composta por uma porção alcalina (KOH como eletrólito) o que difere da pilha seca. O anodo de Zn é ligeiramente poroso, oferecendo grande área efetiva e permite liberar mais corrente que a pilha de Zn-carbono comum. As reações para o sistema da pilha alcalina são mostradas nas equações (16) e (17).



2.3 Alternativas para a reutilização de parte de pilhas comerciais descartados

O descarte incorreto de pilhas e baterias geram contaminações nos solos, lençóis freáticos e até mesmo o ar atmosférico (caso ocorra a queima deste material). Estas contaminações devem-se aos elementos tóxicos e perigosos contidos nas pilhas e baterias como cádmio, chumbo, mercúrio, manganês, cobre, níquel, lítio, cromo e zinco.

A contaminação do meio natural por esses elementos podem afetar diretamente o bem estar de todos os seres vivos, nas quais para os seres humanos, acarretam em patologias graves contraídas dessas poluições: (i) perda de memória e outros distúrbios psíquicos, causada pela ingestão de mercúrio; (ii) insuficiência renal crônica e problema grave nos rins, ocasionada pela ingestão de cádmio; (iii) inflamação nos pulmões e pneumonite edema pulmonar, ocasionada pela inalação do cádmio; (iv) insuficiência cardíaca, decorrida de intoxicação por lítio; (v) distúrbios digestivos e sensação de dores, ocasionada pela ingestão e/ou inalação do chumbo e/ou cádmio; (vi) danos nas articulações, decorrida da contaminação do organismo humano por chumbo.

Em alguns tipos de pilha, como as pilha de Zn-carbono, o bastão de grafite apresenta grande viabilidade na utilidade a fim de ser reaproveitado para construção de eletrodos com aplicações eletroanalíticas.

Além disso, a construção de um eletrodo de trabalho com o bastão de grafite abre a possibilidade de utilizar o mesmo para o reaproveitamento e/ou tratamento de outros compostos presentes na própria e/ou outras pilhas. O Zn, por exemplo, pode ser reaproveitamento por meio da reação de redução dos componentes da pilha que contém Zn, utilizando o eletrodo de grafite reciclado, com o carvão vegetal.



2.4 Tratamentos eletroquímicos para a remoção de compostos orgânicos

Ao longo de algumas décadas, após o início do desenvolvimento/aprimoramento tecnológico, nos deparamos com o rápido elevado crescimento da industrialização, e junto a ele, o elevado crescimento populacional. Este por sua vez trouxe uma questão sócio/ambiental a ser tratada com bastante urgência por todo o planeta: a vasta gama de contaminantes despejadas no meio ambiente, como em águas superficiais e subterrâneas, agravadas ainda mais pela má distribuição de água na superfície do

planeta. Necessitando, portanto, o melhor controle dos efeitos prejudiciais de contaminantes buscando a melhoria do ambiente de vida humano^{30,51}.

Diversos tipos de indústrias, como alimentícias, farmacêuticas, têxteis, e pesticidas muita das vezes não utilizam técnicas de tratamento adequadas para os resíduos gerados. O que ocorre na verdade, é que a grande maioria das indústrias, principalmente as de pequeno e médio porte, não dispõe de tecnologias adequadas dos resíduos químicos que constantemente são despejados nos efluentes aquáticos⁵²⁻⁵⁴.

Muita das vezes, a eliminação total dos poluentes não é alcançada e a eficiência de remoção ou degradação é fortemente dependente da natureza química dos compostos a ser tratada, além do mecanismo do processo de tratamento. Todos esses fatores são significativos o suficiente para diminuir a eficácia das abordagens convencionais de tratamento. Em alguns casos, embora a degradação dos poluentes orgânicos seja ativada por alguns métodos, seus subprodutos muitas vezes são mais perigosos do que o composto inicial. Isto requer então o desenvolvimento de novas alternativas de tratamento de efluentes.

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm atraído grande interesse científico e tecnológico no tratamento de águas residuais e demonstraram uma grande prospecção na degradação de poluentes orgânicos superando algumas limitações de outros processos de tratamento convencionais⁵⁵⁻⁵⁷.

Os POAs são caracterizados pela combinação de vários oxidantes para a geração de $\bullet\text{OH}$ em solução aquosa, que possui alto poder de oxidação⁵⁸. Estes radicais atacam a maioria das moléculas orgânicas com constantes de velocidade geralmente na ordem de 10^6 - 10^9 mol L⁻¹ s⁻¹ e possuem pequena seletividade de ataque, o que é útil para a oxidação de pesticidas em águas residuais.

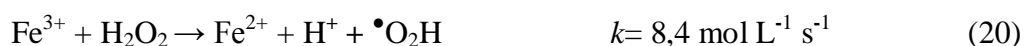
Os POAs são caracterizados também pelo fato de que mesmo um composto mais tóxico do que o inicial pode ser produzido durante o processo de degradação, há a possibilidade de alcançar uma completa mineralização do contaminante ao final do processo. Além disso, os radicais produzidos durante o processo podem substituir átomos de halogênios ligados a anéis aromáticos, gerando, assim, compostos biodegradáveis, ainda que a reação ocorra a uma taxa lenta.

Na busca por outras técnicas que visam elevar a eficiência dos POAs, a tecnologia eletroquímica (Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos – POAEs) se mostra muito eficaz na eliminação de pesticidas em meio aquoso^{59,60}. O processo eletroquímico apresenta a vantagem de ser “compatível” com o ambiente, já que o elétron, o “principal reagente”, é um reagente limpo, além de apresentar também outras vantagens: versátil, elevada eficiência energética e receptividade de automação e segurança, pois pode operar em condições moderadas.

O POAE mais utilizado para a remoção de poluentes orgânicos persistentes em águas residuais é baseado no processo eletro-Fenton (E-Fenton). O processo E-Fenton pode ser classificado como processo homogêneo ou heterogêneo⁶¹.

2.4.1 Processo E-Fenton homogêneo

Esta tecnologia utiliza a reação de Fenton como fonte de $\bullet\text{OH}$ (reação entre H_2O_2 e íons ferro; Eq.19-22) onde o H_2O_2 *in situ* é produzido eletroquimicamente (Eq.21) e os íons ferro são regenerados durante o processo⁶²⁻⁶⁴. A produção de $\bullet\text{OH}$ não envolve o uso de reagentes químicos prejudiciais que podem ser perigosos para o meio ambiente, ou seja, este processo é “ambientalmente amigável” para o tratamento de águas residuais e é promissor para a purificação de água contaminada por pesticidas.





A literatura reporta que dependendo da configuração da célula eletroquímica e dos tipos de materiais eletródicos utilizados no processo pode haver diferenças significativas na taxa de oxidação dos compostos.

Yatmaz e Uzman⁶⁵ relataram que a reação E-Fenton usando ambos os eletrodos de Fe com fornecimento de H_2O_2 é o método mais eficiente para a degradação do plugicida monocrotofós em meio ácido. O monocrotofós foi rapidamente degradado durante 5 minutos e o consumo de energia ao final da degradação foi $0,834 \text{ kWh kg}^{-1}$.

Utilizando uma célula eletroquímica não dividida e como eletrodo de trabalho o EDG e Pt como contra-eletrodo e íons Fe^{2+} como catalisador, Barros *et al.*⁶² reportaram que ~95% da concentração do corante amarantho foi alcançada ao final do processo.

Özcan *et al.* (2009)⁶⁶ compararam a eficiência de remoção do protham em eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), carbono e Pt, sendo estes usados como ânodo e/ou o cátodo em quatro configurações diferentes no processo E-Fenton. Os autores relataram que a eficiência mais alta de remoção do carbono orgânico total (COT) e os menores valores de eficiência de corrente de mineralização foram observados a 500 mA, na presença de 0,2 mmol de Fe^{3+} . A melhor eficiência de corrente de mineralização foi de 81% após 30 min de tratamento na presença de 0,2 mmol de Fe^{3+} a 100 mA.

Edelahi *et al.*⁶⁷ relatam que houve 93% de remoção de DQO do pesticida diuron em 10 min de degradação. No estudo foi utilizado uma célula não dividida com eletrodo de trabalho de carbono feltro de 15 cm^2 e um contra-eletrodo de Pt e como catalisador foi utilizado $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Este processo foi também eficiente para a degradação do imazapyr com uma demanda química de oxigênio (DQO) superior a 95%⁶⁸

A degradação do herbicida chlortoluron em meio aquoso via processo E-Fenton utilizando cátodo de feltro de carbono e um ânodo de Pt foi estudada por Abdessalem *et al.*⁶⁹. Mesmo a degradação de 0,05 mmol do herbicida ter ocorrido em 4 min., 98% da remoção do COT foi registrado somente após 8 h. Resultados semelhantes também foram relatados por Özcan *et al.* (2008)⁷⁰ para a remoção do picloram.

Abdessalem *et al.*⁷¹ investigaram um estudo comparativo da mistura de três pesticidas (chlortoluron, carbofuran e bentazon) utilizando íons Fe^{3+} . Houve uma diminuição de 90% no COT durante 2h de tratamento para o processo foto-Fenton e para atingir essa mesma quantidade de mineralização foi preciso 8 h de tratamento para o processo E-Fenton. Porém, foi relatado que com base no custo, o processo E-Fenton se apresenta muito mais interessante/viável do que o processo foto-Fenton.

2.4.2 Processo E-Fenton heterogêneo

Embora o processo E-Fenton homogêneo tenha grande eficiência, algumas desvantagens limitam a sua aplicação prática, tais como: (i) estreita faixa de pH de trabalho (2 - 3), (ii) desativação dos íons de ferro e (iii) produção de lodos provenientes dos íons ferro. Dessa forma, a utilização de catalisadores heterogêneos é uma boa estratégia, já que apresentam limitada lixiviação (não causam problemas de eliminação/dissolução) do ferro e fácil recuperação.

Diversos catalisadores heterogêneos são usados como materiais para remoção de moléculas orgânicas⁷²⁻⁷⁴ onde as espécies de ferro são imobilizadas nos poros/intercamada ou dentro da estrutura do catalisador. Muito desses catalisadores são dificilmente encontradas na natureza e devem ser sintetizados, o que não é econômico para a aplicação, devido ao grande consumo e desperdício durante a preparação.

Iglesias *et al.*⁷⁵ relataram a degradação de compostos tóxicos utilizando uma célula eletroquímica composta por um cátodo de grafite e DDB como ânodo. Como catalisador foi utilizado ferro suportado em zeólita (Fe-Y) com concentração de 50 mg

L⁻¹ e após apenas 5 min. de reação houve 96% de remoção do clorpirifós e 98% de remoção do imidacloprid após 2h. No entanto, a reutilização deste catalisador não foi apropriada.

Por outro lado, óxidos de ferro mostram alta atividade frente à reação Fenton, sendo atribuído ao ferro estrutural presente. A atividade Fenton de minerais de óxido de ferro, incluindo magnetita (Fe₃O₄), maghemite (γ-Fe₂O₃), hematita (α-Fe₂O₃), goethita (α-FeOOH), lepidocrocita (γ-FeOOH) e ferridrita, foi investigada^{76,77} e verificou-se que podem manter alta atividade numa ampla faixa de pH.

Entre esses vários catalisadores de óxidos de ferro, em particular as nanopartículas (NPs) de Fe₃O₄ (Figura 3) possuem elevada atividade catalítica no processo E-Fenton heterogêneo, já que íons Fe²⁺ e Fe³⁺ estão imobilizados na estrutura cristalina do catalisador, além de apresentar fortes propriedades magnéticas, fazendo com que seja facilmente separado do sistema reacional.

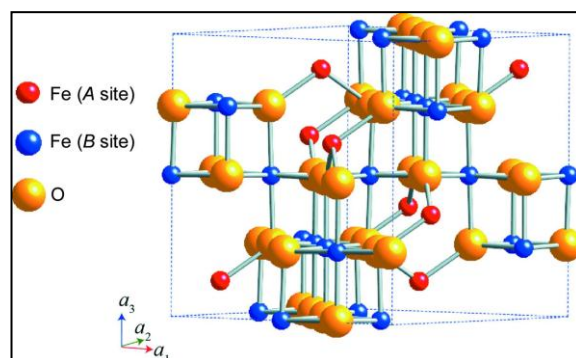


Figura 3: Estrutura cristalina da magnetita. A: sítio tetraédrico (Fe³⁺) e B: sítio octaédrico (Fe³⁺ e Fe²⁺).

A Fe₃O₄ tem uma estrutura cujo espinélio é inverso cúbico. Possui sítio tetraédrico e octaédrico. Sua fórmula é Fe³⁺ [Fe²⁺ Fe³⁺] O₄, onde o íon Fe³⁺ é igualmente dividido entre ambos os sítios e o íon Fe²⁺ ocupa apenas o sítio octaédrico⁷⁸. Este por sua vez, como é ocupado tanto pelos íons Fe²⁺ e Fe³⁺, podem ser reversivelmente oxidadas e reduzidas, mantendo a mesma estrutura.

3. Procedimento Experimental

3.1 Construção do eletrodo de trabalho:

3.1.1 Eletrodo de pasta de grafite (G1):

Utilizando-se de uma seringa, fez-se a limpeza desta para que se tornasse um corpo cilíndrico com suas superfícies lisas e limpas. No fundo deste corpo, realizou-se um furo compatível com o diâmetro do fio de cobre. Passando o fio de cobre por este orifício, de forma que uma de suas extremidades ficasse numa posição em ~0,6 cm antes da faixa do início da seringa .

Deixando apenas um pequeno espaço de fio de cobre para ser a superfície de contato com a pasta de grafite, o restante do fio foi isolado e a área entre este e a pasta de grafite foi preenchido com cola de silicone.

A pasta de grafite foi obtida pela trituração do bastão de grafite até que todo o seu conteúdo se encontrasse na forma de pó. Para cada 10 g de pó de grafite, foi adicionado 0,1 mL de óleo mineral (Nujol 100%). Esta mistura foi macerada até a obtenção de uma pasta firme.

Por fim, esta pasta foi depositada no interior da seringa e em seguida prensada até que obtivesse uma forma compactada. Sua superfície de contato foi ajustada e polida com o auxílio de uma superfície extremamente lisa de metal assim como também com o uso de uma lixa. É mostrado na Figura 5 o eletrodo de pasta de grafite.

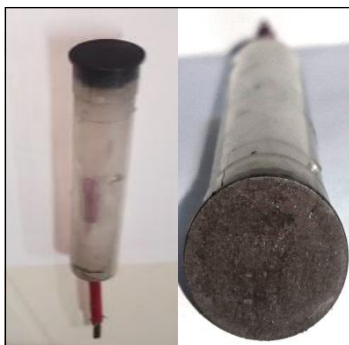


Figura 4: Eletrodo de pasta de grafite (G1) .

3.1.2 Eletrodos na forma de bastão de grafite (G2, G3 e G4):

Inicialmente retirou-se o bastão de grafite presente em pilhas alcalinas comerciais/comuns que seriam descartadas. Em seguida realizou-se a limpeza da superfície lateral do bastão com o auxílio de uma lixa, a fim de retirar qualquer resíduo de agentes químicos que estivessem em contato com o bastão. Após a realização da limpeza da superfície lateral, foi feito um pequeno espaço para que encaixasse o fio de cobre de maneira a garantir o contato elétrico com o bastão. A Figura 4 mostra os eletrodos na sua forma final com configuração na forma de bastão.

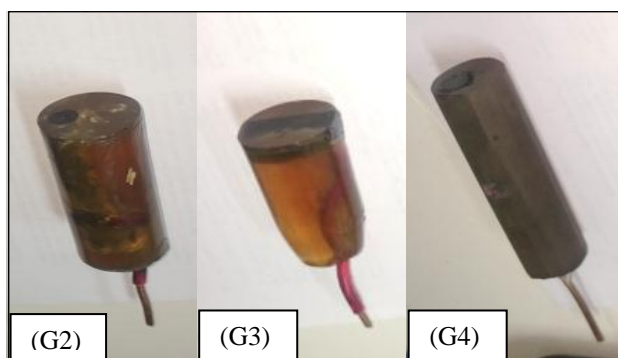


Figura 5: Eletrodos de carbono grafite construídos na forma de bastão.

Em seguida, o contato entre o fio de cobre e o bastão foi fixado com a cola de silicone. Após a secagem, esta estrutura foi fixada dentro do molde, de forma que o bastão de grafite ficasse na área central. O molde foi preenchido com uma solução de resina para laminação. Por conseguinte, a secagem da resina deu-se em temperatura ambiente durante 6 horas. Em seguida, após a completa secagem do molde, foi realizado o polimento do eletrodo de grafite para assegurar que a superfície se tornasse plana e lisa.

3.2 Sínteses das NPs de Fe_3O_4

As NPs de Fe_3O_4 foram sintetizadas pelo método da co-precipitação. Como percussores e fontes de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foram utilizados $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:2 (m/m) respectivamente.

Os sais percussores foram misturados em quantidades estequiométricas e homogeneizados em 100 mL de H₂O sob agitação mecânica a temperatura de ~80 °C. Em seguida foram adicionados 2 mL de uma solução de NaBH₄ 0,5 mol L⁻¹ como agente redutor. A solução foi aquecida por mais 20 min. a temperatura de 80 °C. Posteriormente foram adicionados 100 mL de uma solução aquecida de NaOH 2,0 mol L⁻¹, ocorrendo a precipitação dos íons ferro. A solução foi aquecida a aproximadamente 60°C por mais 15 min. Em seguida as NPs foram separadas com um ímã de neodímio e lavadas diversas vezes com H₂O deionizada até pH ~7. Após esta etapa, as NPs obtidas foram secas na estufa a 100 °C.

3.3 Caracterização eletroquímica

A fim de estudar o comportamento dos eletrodos de grafite frente a RRO foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear (VL) em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,0) sob fluxo de N_{2(g)} e O_{2(g)}. A faixa de potencial utilizado foi -2,2 a 0,0 V (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 50 mV/s. Realizou-se também estudo de voltametria cíclica (VC) na faixa de -2,0 V a +2,0 V (vs. Ag/AgCl) sob fluxo de N_{2(g)} ou O_{2(g)} a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

As análises foram conduzidas em uma célula eletroquímica de compartimento único (200 mL) composta pelo eletrodo de trabalho (grafite), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e como contra-eletrodo um fio de ródio.

3.4 Eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido

O estudo da eletrogeração de H₂O₂ foi realizado em uma célula eletroquímica de único compartimento com volume total de 250 mL. O eletrólito (K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,0)) foi mantido sob fluxo de O_{2(g)} a 0,2 bar e temperatura de ~ 20°C. Os potenciais aplicados foram na faixa de -0,4 V a -2,0 V (vs. Ag/AgCl). O tempo total de eletrólise foi de 90 min.

O método do peroxi-vanadato foi utilizado para determinar a concentração de H_2O_2 eletrogerado por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda 450 nm (Figura A1, apêndice).

3.5 Degradação do corante alaranjado de metila (AM)

Utilizaram-se 200 mL da solução do corante AM 100 mg L^{-1} . Um espectrofotômetro UV-Vis foi utilizado para acompanhar o processo do decaimento da concentração do AM a fim de monitorar a absorção máxima do composto em 500 nm.

Como realizado nos experimentos de eletrogeração de H_2O_2 , a degradação do AM foi conduzida em uma célula eletroquímica de compartimento único composta pelo eletrodo de trabalho (grafite), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e como contra-eletrodo um fio de ródio.

Para o processo de degradação E-Fenton heterogêneo, foram utilizadas NPs de Fe_3O_4 (0,2 mmol) como catalisador. Todos os testes de eletrodegradação do corante AM foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-302 (AUTOLAB). Um multímetro foi colocado em paralelo com os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo respectivamente a fim de medir o potencial de célula.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de grafite

4.1.1 Voltametria de varredura linear

Com o objetivo de avaliar a atividade electrocatalítica para a produção de H_2O_2 a partir da RRO, realizaram-se estudos de voltametria de varredura linear (VL) na faixa de -2,0 a 0,0 V (vs. Ag/AgCl) em meio ácido (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0). Para efeito de comparação foram utilizados todos os eletrodos construídos. Os perfis das VLs são mostrados na Figura 6.

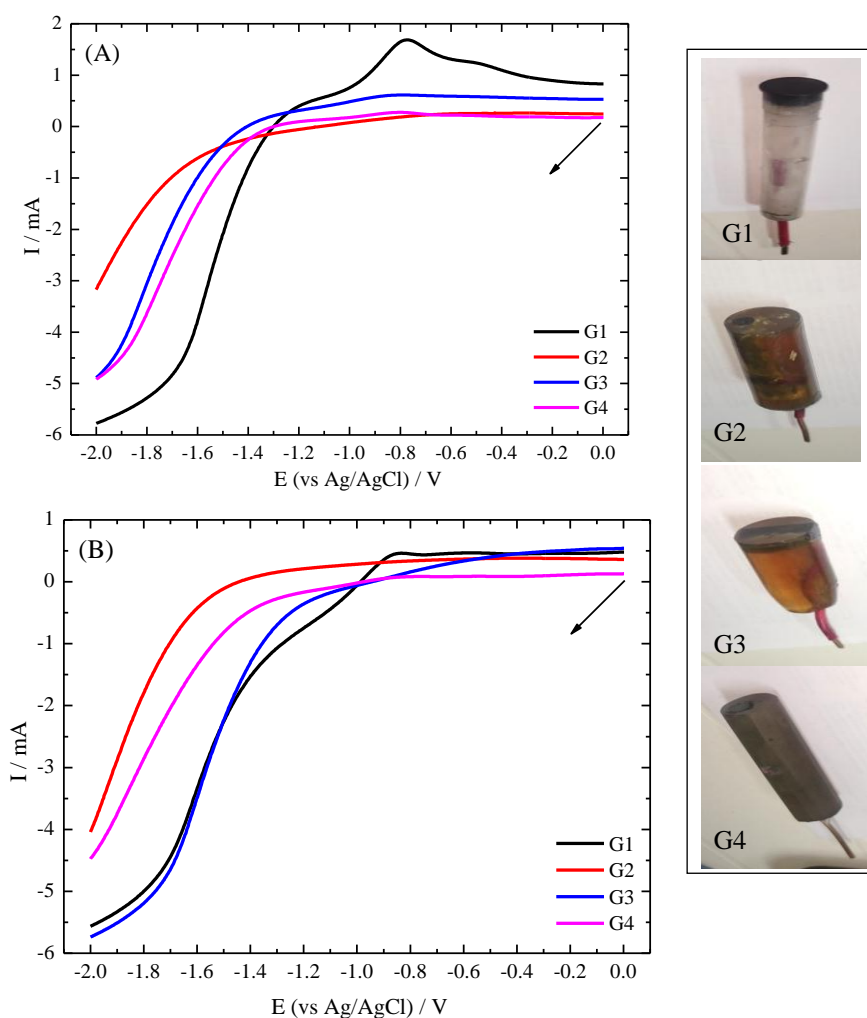


Figura 6: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de grafite registrados a 50 mV/s sob o fluxo de (A) $\text{N}_2(\text{g})$ e (B) $\text{O}_2(\text{g})$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $\text{N}_2(\text{g})$ ou $\text{O}_2(\text{g})$: 0,2 bar.

As medidas foram inicialmente registadas na ausência de $O_{2(g)}$, ou seja, sob fluxo de $N_{2(g)}$ em solução e em seguida borbulhou-se $O_{2(g)}$ durante 40 min. A literatura⁷⁸ reporta que esta sequência de experimentos permite que a corrente associada a RRO seja determinada como a diferença entre a corrente total e as correntes de reações redox da água e H^+ . Dessa forma, as correntes de RRO nos experimentos sob fluxo de $O_{2(g)}$ foram corrigidas descontando os valores obtidos na presença de $N_{2(g)}$.

Verifica-se na Figura 6 que há um aumento da corrente à medida que o potencial se torna mais negativo, alcançando $\sim -5,8$ A a $-2,0$ V para o eletrodo G3 (sob fluxo de $O_{2(g)}$). Observa-se que a uma corrente próxima 0,0 mA são atingidos os potenciais de: $-1,28$; $-1,01$; $-1,36$ e $-1,18$ V para os eletrodos G1, G2, G3 e G4 respectivamente sob o fluxo de $N_{2(g)}$. Para as VLs registradas sob o fluxo de O_2 são atingidos os potenciais de: $-0,95$; 28 ; $-1,45$; $-0,83$ e $-1,00$ V para os eletrodos G1, G2, G3 e G4 respectivamente.

Os valores de corrente positiva se deve ao deslocamento do potencial de equilíbrio, uma vez que o eletrólito é ácido fazendo com que haja maior mobilidade dos íons H^+ do meio⁸¹.

O mecanismo seguido pelo RRO não depende somente da composição ou configuração do eletrodo, mas também de como o $O_{2(g)}$ é adsorvido na superfície do eletrodo⁸¹. Dessa forma, levando em consideração esses fatores juntamente com o deslocamento de corrente obtidos nas VLs dos eletrodos, os eletrodos G2 e G3 foram escolhidos como foco de estudo deste trabalho. Vale ressaltar que o eletrodo G1 apesar de apresentar correntes semelhantes ao G3, não se tornou estável ao longo das eletrólises, havendo uma alta “molhabilidade” na superfície do mesmo.

Na Figura 7 são mostradas as VLs dos eletrodos G2 e G3, a fim de melhor compará-los. Observa-se na figura 7A que a variação da corrente da RRO (sob fluxo de $O_{2(g)}$), para o eletrodo G3 apresentou duas seções com perfis diferentes, onde um maior

aumento da corrente da RRO pode ser observado na região até -1,5 V. Ou seja, essas regiões possivelmente representam dois setores distintos para a redução de $O_{2(g)}$. Com isso, pode-se dizer que em geral, ocorre a formação preferencial de H_2O_2 (mecanismo via 2 elétrons) em potenciais menos negativos e a formação preferencial de H_2O (mecanismo via 4 elétrons) em potenciais mais negativos. Essa mesma tendência ocorre para o eletrodo G2(Figura 7B), porém com menos evidência, uma vez que a região do sobrepotencial é maior (-0,5 a -1,3 V).

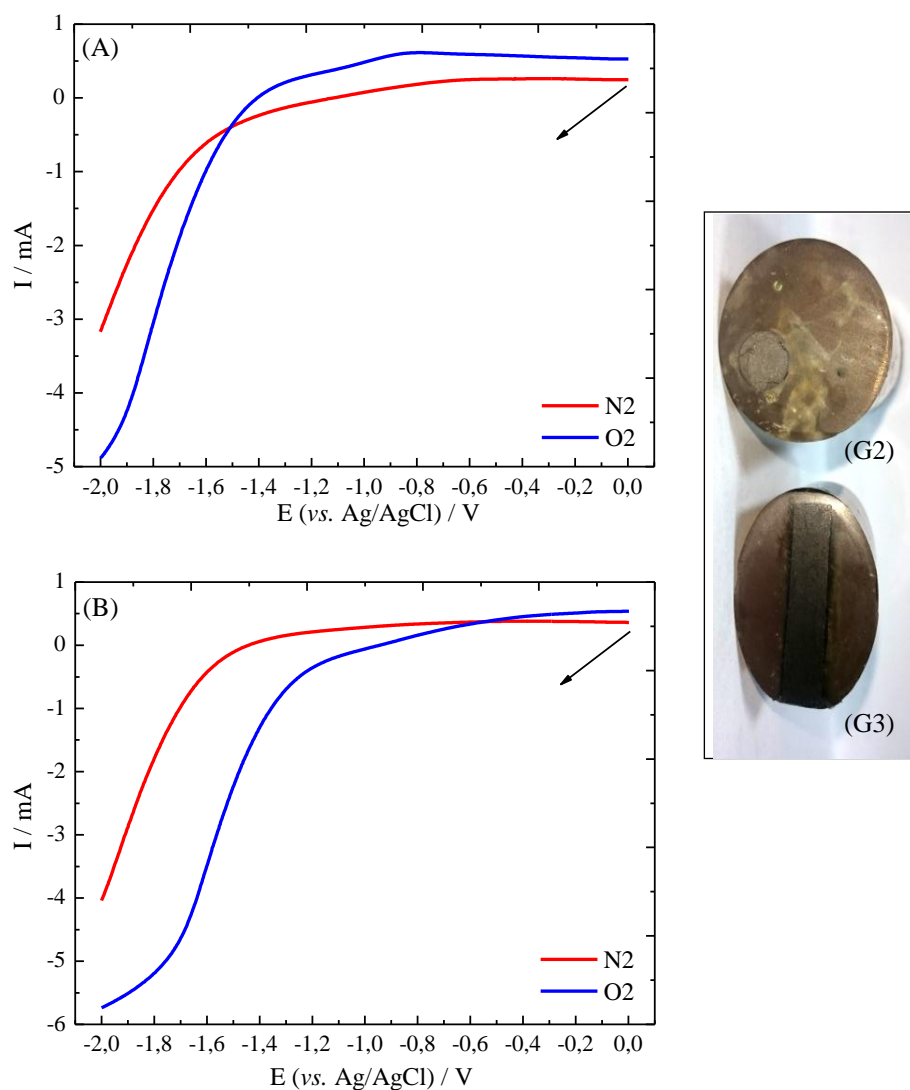


Figura 7: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos (A) G2 e (B) G3 registados a 50 mV/s sob o fluxo de N_2 e $O_{2(g)}$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $N_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$: 0,2 bar.

As correntes observados nos VLs registrados sob fluxo de $N_{2(g)}$ podem estar associadas a reação de redução de H^+ (RRH) presente no meio, como mostra a equação (23)¹⁰.



Com objetivo de desconsiderar as reações paralelas que ocorrem juntamente com a redução do $O_{2(g)}$, principalmente a que diz respeito a RRH, descontou-se as correntes obtidas em $O_{2(g)}$ pelas em $N_{2(g)}$, como mostrado na Figura 8.

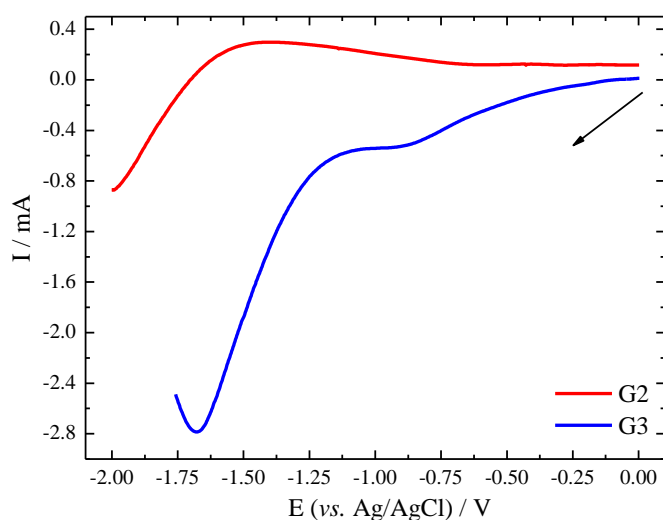


Figura 8: Voltamogramas de varredura linear dos eletrodos de grafite registrados a 50 mV/s sob o fluxo de $O_{2(g)}$ - $N_{2(g)}$. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pressão de $N_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$: 0,2 bar.

Para o eletrodo G3 a banda de redução em $\sim -1,6$ a $-1,75$ V pode está associada à redução de dois átomos de $O_{2(g)}$ para formar H_2O_2 . Para o eletrodo G2, à medida que o potencial se move para valores mais negativos, ocorre um acréscimo na corrente e isto provavelmente está relacionado com a redução de $O_{2(g)}$ para formar H_2O .

4.1.2 Voltametria cíclica (VC)

A fim de verificar algumas informações qualitativas sobre os eletrodos G2 e G3 levando em consideração a RRO, foram realizadas VC em K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0) saturada com $O_{2(g)}$ na faixa de $-1,5$ a $+1,5$ V (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Verifica-se na Figura 9 que na resposta eletroquímica para ambos os eletrodos não houve interferência do meio, ou seja, não há picos inerentes de subprodutos ou reações secundárias e espécies adsorvidas na superfície dos eletrodos. No entanto, nota-se que as correntes obtidas para o eletrodo G2 são significativamente menores do que o G3, isso provavelmente se deve a diferença na área geométrica dos eletrodos. A área correspondente para cada eletrodo é: G2 (0,44 cm²) e G3 (1,7 cm²).

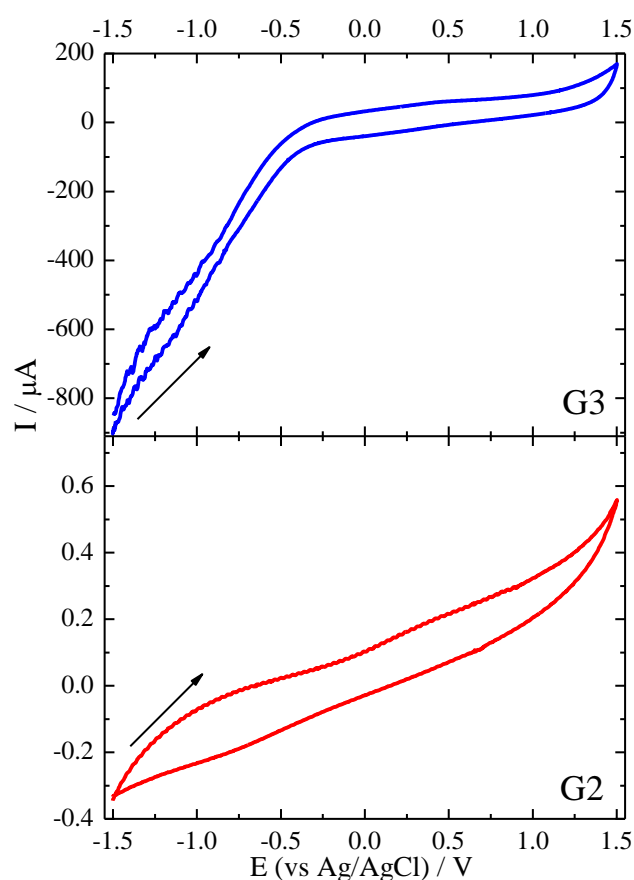


Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de grafite G2 e G3 registados a 50 mV/s. Eletrólito suporte: solução aquosa de K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹, pH 2,0) saturada com O_{2(g)}; temperatura: 20 °C.

4.2 Estudo da eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido

Apesar de que os dados obtidos no estudo da VL para os eletrodos G2 e G3 tenham elucidado a hipótese de que há ocorrência da RRO via mecanismo de 2 elétrons para a formação de H₂O₂, foi realizado um estudo mais amplo para avaliação da produção eletroquímica *in situ* do H₂O₂ em meio ácido. Dessa forma, com o objetivo de

quantificar a quantidade de H_2O_2 , para esse estudo foi aplicado diferentes potencias negativos (-0,4 a -2,0 V (vs. Ag/AgCl)) nos eletrodos de trabalho (G2 e G3) respectivamente.

Como mencionada na seção 2.4, a quantidade real de H_2O_2 produzida no meio ácido foi realizada em uma célula eletroquímica de único compartimento em que o H_2O_2 eletrogerado foi complexado com metavanadato de amônio e analisado por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 450 \text{ nm}$). O H_2O_2 produzido foi quantificado utilizando uma curva analítica (em anexo) construída na faixa de concentração de 1,0 a 1000 mg L^{-1} de H_2O_2 e obteve-se a curva analítica: $\text{Abs} = 4,747 \times 10^{-4} + 6,315 \times 10^{-4} C_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

As Figuras 10 e 11 mostram a quantidade de H_2O_2 produzida em função do tempo de eletrólise e dos diferentes potenciais aplicados para os eletrodos G2 e G3, respectivamente.

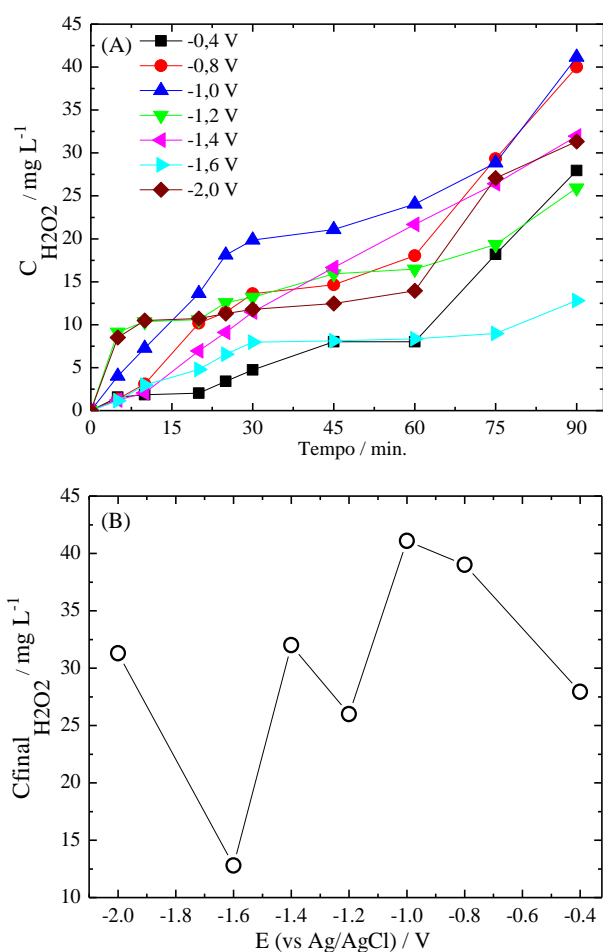


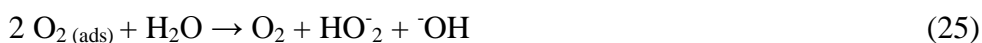
Figura 10: Concentração de H_2O_2 eletrogerado para o eletrodo G2 em função do (A) tempo de eletrólise e do (B) potencial aplicado a 90 min. eletrólise. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0); pressão de $\text{O}_2(\text{g})$: 0,2 bar; temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o eletrodo G2, observa-se que não há tanto a variação da concentração de H₂O₂ em potenciais mais negativos (Figura 10). Para este caso provavelmente houve queda ôhmica no sistema, assim como também pequenas formações de bolhas sobre a superfície do eletrodo. O máximo alcançado na concentração de H₂O₂ eletrogerado foi de 42 mg L⁻¹ em 90 min. de eletrólise quando aplicado o potencial de -1,0 V (vs. Ag/AgCl).

Os valores de concentração muito próximos, ou seja, a tendência de serem constantes a potenciais mais negativos, podem está associados à limitação da solubilidade do O_{2(g)} em soluções aquosas assim como também a formação de outras espécies em solução fazendo com que haja a decomposição do H₂O₂ (equação (26)).

Para o eletrodo G3, o perfil obtido em relação ao H₂O₂ eletrogerado (Figura 11) é diferente do G2. Isto pode ser levado em consideração devido à configuração do eletrodo (área eletroativa) e os altos valores de correntes obtidos. Verifica-se que no potencial de -1,6 V (vs. Ag/AgCl) a concentração do H₂O₂ foi elevada, alcançando 117,4 mg L⁻¹.

No entanto, em potenciais mais negativos que -1,6 V a alta condutividade do eletrólito pode também contribuir para maiores densidades e quantidades de espécies do tipo HO₂⁻ (equação (24) e (25))⁸². Como foi no caso do potencial de -2,0V que o máximo de concentração de H₂O₂ foi 26,5 mg L⁻¹ em 90 min. de eletrólise. Ou seja, houve uma diminuição em termos de concentração de H₂O₂ em relação ao potencial de -2,0 V (vs. Ag/AgCl) e isto pode estar associado também a elevada concentração de H⁺ no meio, fazendo com que haja o aumento catalítico da decomposição do H₂O₂ no meio⁸².



Ressalta-se então, que estes resultados confirmam o estudo das VL e que $O_{2(g)}$ pode ser reduzido na superfície dos eletrodos de grafite, mesmo com a formação de outras espécies que fazem com que o H_2O_2 seja decomposto no ânodo e/ou cátodo.

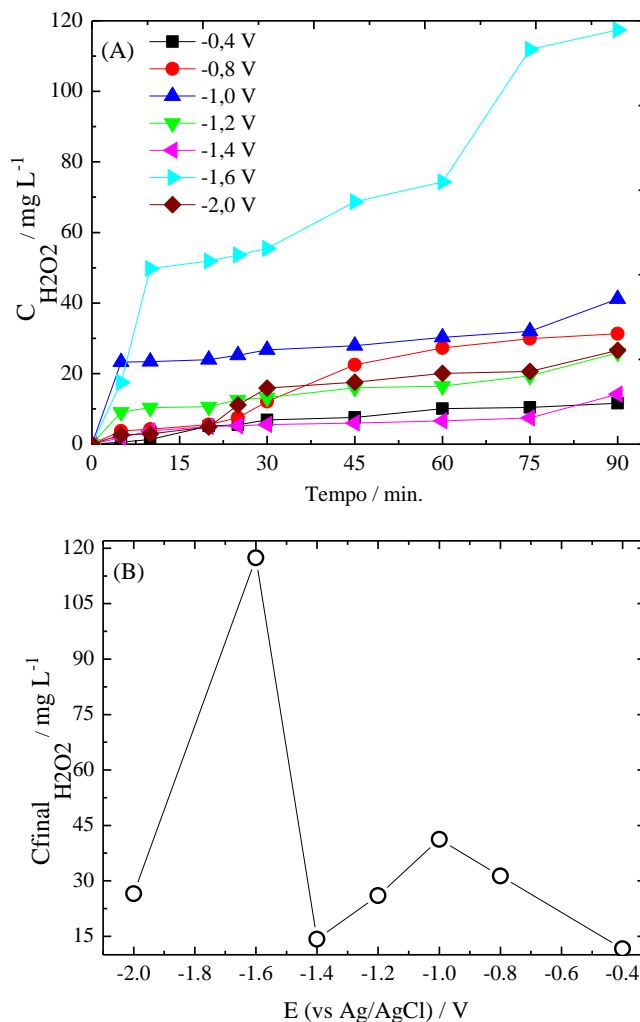


Figura 11: Concentração de H_2O_2 eletrogerado para o eletrodo G3 em função do (A) tempo de eletrólise e do (B) potencial aplicado a 90 min. eletrólise. Eletrólito suporte: solução aquosa de K_2SO_4 ($0,1 mol L^{-1}$, pH 2,0); pressão de $O_{2(g)}$: 0,2 bar; temperatura: $20 ^\circ C$.

4.2.1 Avaliação da cinética de eletrogeração de H_2O_2

Na configuração da célula utilizada neste trabalho, esta possui um único compartimento, como já mencionado anteriormente e o $O_{2(g)}$ é borbulhado em solução fazendo com que as espécies eletroativas alcancem a superfície porosa do eletrodo de grafite. Ou seja, o efeito de transporte de massa não é evitado no meio, onde para esta configuração de célula, a RRO é controlada por este efeito. Dessa forma fez-se o estudo

da cinética de eletrogeração do H₂O₂ levando em consideração o elevado e o baixo efeito do transporte de massa e transferência de carga respectivamente.

Para tanto, verifica-se que o perfil do aumento da concentração do H₂O₂ não apresenta uma tendência linear nos primeiros minutos de experimentos. Nota-se também que, a alteração observada na concentração de H₂O₂ em relação ao tempo provavelmente é determinada pelos efeitos acumulativos de todas as reações que ocorrem em paralelo no cátodo e no ânodo.

Dessa forma, a cinética de formação de H₂O₂ pode ser denotada como pseudo-primeira ordem (equação (26)), uma vez que o fornecimento e a solubilidade de O_{2(g)} na solução são limitados.

$$\ln \frac{C_{(H_2O_2)_t}}{C_{(H_2O_2)_0}} = -k_{app}t \quad (26)$$

Os valores da constante de velocidade cinética aparente (k_{app}) para a formação de H₂O₂ em diferentes potenciais aplicados foram calculados a partir dos coeficientes angulares da relação da concentração de H₂O₂ (mg L⁻¹) vs. tempo (min.), considerando apenas os primeiros 45 min. para cada eletrólise. Os valores de k_{app} são mostrados na Tabela 1.

De acordo com os valores de k_{app} para ambos os eletrodos G2 e G3, observa-se que com o acréscimo na produção de H₂O₂ ocorre o aumento da constante de velocidade aparente. O maior valor de k_{app} alcançado foi 5,14x10⁻² min⁻¹ para o eletrodo G2 e no potencial aplicado de -1,0 V (vs. Ag/AgCl) e para o eletrodo G3 o valor mais elevado de k_{app} foi 7,50x10⁻² min⁻¹ quando aplicado o potencial de -1,6 V (vs. Ag/AgCl). Ou seja, houve um deslocamento de potencial para valor mais negativo (G3) em relação à produção de H₂O₂ quando comparado ao G2.

Vale ressaltar que na obtenção dos valores de k_{app} no estudo de eletrogeração de H₂O₂ utilizando um eletrodo de grafite como cátodo, reforça-se a idéia de que a cinética

da RRO é dependente da concentração de $O_{2(g)}$ e íons H^+ dissolvidos em solução. Sendo assim, este processo difere de sistemas que utilizam $O_{2(g)}$ pressurizado na superfície do eletrodo (eletrodos de difusão gasosa), os quais apresentam comportamento cinético de pseudo-ordem zero e são independentes da concentração de $O_{2(g)}$ na interface eletrodo/solução^{15,20,23,22,24}.

Tabela 1: Constante cinética aparente (k_{app}) obtidos na eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido

Constante cinética aparente (k_{app}) / min^{-1}		
Applied potential (vs. Ag/AgCl)	Eletrodo G2	Eletrodo G3
-0,4	$1,46 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-3}$
-0,8	$3,36 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-2}$
-1,0	$4,42 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$
-1,2	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-2}$
-1,4	$1,81 \times 10^{-2}$	$6,07 \times 10^{-3}$
-1,6	$5,7 \times 10^{-2}$	$7,50 \times 10^{-2}$
-2,0	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$

4.2.2 Consumo energético (CE) no processo de eletrogeração de H_2O_2

Outro parâmetro importante no processo de produção eletroquímica do H_2O_2 é a energia consumida durante a eletrólise. Para a obtenção do CE ($kWh\ kg^{-1}$) de H_2O_2 produzido, foi levado em consideração o potencial de célula (E_{cell}/V) e a corrente obtida (i/A) ao longo do tempo (t/h) de eletrólise. A equação (27) foi utilizada para o cálculo do CE , onde m representa a massa (kg) de H_2O_2 produzida.

$$CE = \frac{i \cdot E_{cell} \cdot t}{m \cdot 1000} \quad (27)$$

O CE obtido no processo de produção do H_2O_2 para os eletrodos G2 e G3 são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Consumo energético ($CE / \text{kWh kg}^{-1}$) da eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido

Potencial aplicado (vs. Ag/AgCl)	E_{cell} (V)	I/(A)	CE (G2)	E_{cell} (V)	I/(A)	CE (G3)
-0,4	-1,003	$-6,6 \times 10^{-5}$	0,18	-1,72	$-1,4 \times 10^{-4}$	0,15
-0,8	-2,07	$-5,3 \times 10^{-5}$	0,20	-2,25	$-1,8 \times 10^{-3}$	0,97
-1,0	-2,32	$-1,6 \times 10^{-3}$	0,67	-2,35	$-9,8 \times 10^{-3}$	4,20
-1,2	-2,62	$-3,8 \times 10^{-3}$	2,90	-2,62	$-3,8 \times 10^{-3}$	2,90
-1,4	-2,56	$-3,0 \times 10^{-4}$	0,18	-7,14	$-1,6 \times 10^{-6}$	0,60
-1,6	-3,18	$-5,3 \times 10^{-3}$	9,91	-11,6	$-3,0 \times 10^{-1}$	223,7
-2,0	-3,36	$-4,5 \times 10^{-3}$	3,60	-7,73	$-1,6 \times 10^{-1}$	360,8

Verifica-se que para o eletrodo G2 há uma tendência no aumento do CE com o aumento no potencial aplicado e o valor obtido em 90 min. de eletrólise foi de (0,67 kWh kg^{-1}) em -1,0 V (vs. Ag/AgCl), potencial este que houve maior produção de H_2O_2 . Para o eletrodo G3 a mesma tendência pode ser observada e o valor obtido do CE para o potencial onde a concentração (-1,0 V (vs. Ag/AgCl)) de H_2O_2 foi maior e alcançou o 223,71 kWh kg^{-1} de CE . Este valor elevado se deve as altas oscilações do E_{cell} e correntes obtidas durante a eletrólise, assim como também uma maior disponibilidade das espécies reacionais do meio na interface eletrodo/solução o que pode levar muitas das vezes a formação de bolhas na superfície do eletrodo.

Esta brusca oscilação provavelmente está relacionada com a resultante do E_{cell} (entre cátodo e ânodo) o que pode ser um indício da variação da condutividade do eletrodo de grafite assim como também a distribuição de canais preferenciais do eletrodo, fazendo com que o $\text{O}_{2(\text{g})}$ borbulhado na solução tenha um acesso irregular a esses canais.

4.3 Eletrodegradação do corante AM

A eletrodegradação do corante AM foi realizada via processo EF heterogêneo em meio ácido utilizando NPs de Fe_3O_4 como catalisador. Para este estudo, levaram-se em consideração os resultados obtidos na etapa da produção eletroquímica de H_2O_2 para o eletrodo G3. A eletrólise foi realizada a potencial constante (-1,0 V (vs. Ag/AgCl)) em virtude do baixo valor de E_{cell} e respectivamente o baixo valor do CE. Vale ressaltar que a concentração máxima de H_2O_2 quando utilizado o eletrodo G3 foi $117,4 \text{ mg L}^{-1}$ em -1,6 V (vs. Ag/AgCl), porém os valores de E_{cell} e I foram elevados, e isto consequentemente pode fazer com que durante o processo de degradação do AM seja obtido um elevado valor de CE.

4.3.1 Estudo da remoção de cor

Com a finalidade de estudar a remoção de cor do corante AM, analisou-se o decaimento das bandas de absorção no UV-vis correspondente ao comprimento de onda característico do corante ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Dessa forma, análise da redução espectral para a determinação da remoção de cor foi utilizada a equação (28). Onde, Abs_0 e Abs_t é a absorbância no tempo inicial e no tempo t respectivamente.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 1 - \left(\frac{Abs(AM)_t}{Abs(AM)_0} \right) \times 100 \quad (28)$$

De acordo com o espectro UV-vis do corante AM, a máxima absorção em 500 nm está associada a sua intensa coloração “alaranjada” e pode ser atribuída ao grupo cromóforo (-N=N-). As bandas menos intensas na faixa de 250-300 nm se referem às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos sistemas aromáticos conjugados.

4.3.1.1 Oxidação anódica

A literatura reporta que corantes sintéticos podem ser facilmente oxidados no ânodo (contra-eletrodo) e/ou reduzidos no cátodo (eletrodo de trabalho). O AM é um corante azoico e a ligação $-N=N-$ é instável e esta é facilmente rompida. Sendo assim, realizou-se um experimento da degradação do corante AM utilizando $N_{2(g)}$ borbulhado em solução, ou seja, levando em consideração que não houvesse a formação de H_2O_2 , e desta forma verificar a oxidação anódica e/ou catódica do corante.

A Figura 12 mostra os espectros UV-vis obtidos durante este processo do corante AM. De acordo com a verificação da redução espectral e da equação (28), a porcentagem de remoção de cor foi de ~15% em 90 min. de eletrólise. Neste caso, a oxidação anódica na superfície do contra-eletrodo alcança baixa eficiência de descoloração, pois este eletrodo quando comparado ao eletrodo G3 apresenta pequena área anódica e dessa forma a densidade de corrente é mínima. Outro fator que pode ser levado em consideração é a área do eletrodo fazendo com que a magnitude da corrente elétrica do processo seja baixa.

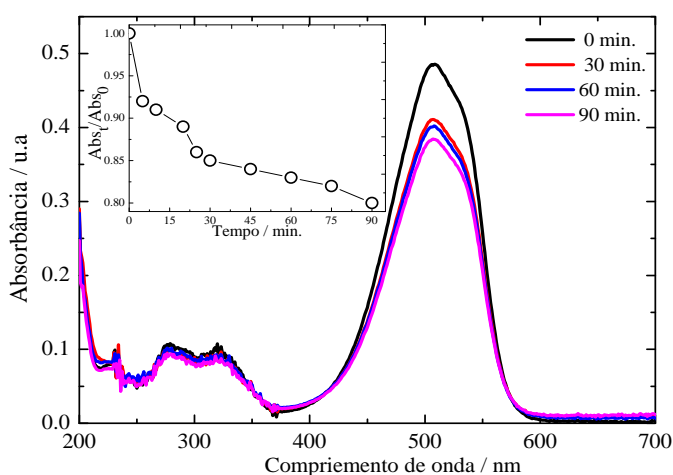


Figura 12: Espectros de absorvância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via oxidação anódica e/ou catódica a potencial constante de -1,0 V (vs. Ag/AgCl). Inset: Abs_t/Abs_0 do corante AM em função do tempo de eletrólise.

4.3.1.2 Efeito do H₂O₂ eletrogerado *in situ*

Na Figura 13 são mostrados os espectros UV-Vis do corante obtidos após 30, 60 e 90 min. do processo de degradação utilizando somente H₂O₂ eletrogerado na ausência de catalisador.

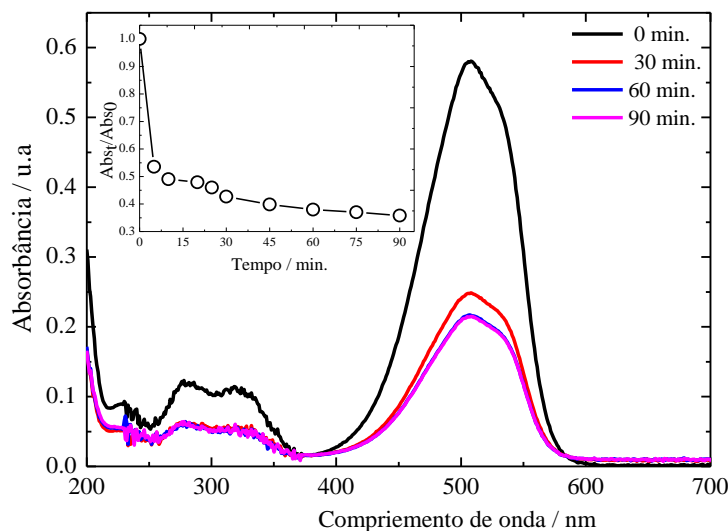


Figura 13: Espectros de absorvância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via H₂O₂ eletrogerado a potencial constante de -1,0 V (vs. Ag/AgCl). Inset: Abs_t/Abs₀ do corante AM em função do tempo de eletrólise.

De acordo com os valores de absorvância obtidos na Figura 14, há uma redução espectral em ~50%, o que indica uma eficiência na remoção de cor do AM relativamente alta (64%). Para este tipo de processo de degradação, a oxidação do corante ocorre diretamente pela ação da molécula do próprio H₂O₂, (equação (29)) já que a cinética de reação é lenta quando comparada com outros processos que utilizam catalisadores a base de íons ferro. Neste caso pode limitar a formação de [•]OH a partir do H₂O₂ eletrogerado.



Este processo é importante na avaliação da viabilidade da oxidação do corante AM utilizando um eletrodo de grafite e que de acordo com um mecanismo eletroquímico/químico o H₂O₂ eletrogerado no cátodo promove esta oxidação no meio reacional. Dessa forma, pode-se dizer que a concentração de H₂O₂ quando analisada

isoladamente influi diretamente no processo de degradação, e que mesmo tendo uma variação mínima a contribuição do H_2O_2 eletrogerado não pode ser desprezada.

4.3.1.3 Efeito da adição das NPs de Fe_3O_4

A eficiência de degradação do AM pode ser significativamente melhorada com a adição de um catalisador no processo. Neste caso, foram adicionados NPs de Fe_3O_4 na solução do corante a fim de aumentar a eficiência do processo, ou seja, fazendo com que haja um aumento substancial de $\bullet\text{OH}$. Deste ponto de vista, contar com um sistema de produção contínua de H_2O_2 representa uma das melhores alternativas de aplicação, desde que a concentração das NPs seja mantida durante o tratamento.

A Figura 14 mostra os espectros UV-vis obtidos do processo EF heterogêneo durante a degradação do corante AM.

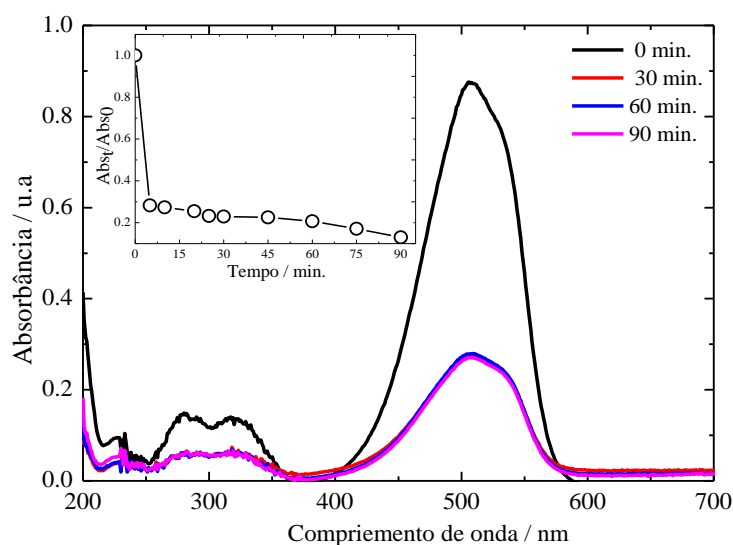
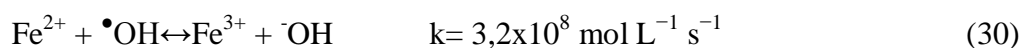


Figura 14: Espectros de absorvância no UV-vis obtidos durante a degradação do corante AM via processo EF heterogêneo (H_2O_2 eletrogerado + NPs de Fe_3O_4) a potencial constante de $-1,0$ V (vs. Ag/AgCl). Inset: $\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ do corante AM em função do tempo de eletrólise.

Observa-se na Figura 14 que houve uma acentuada redução espectral para este processo de degradação as quais foram utilizadas as NPs como catalisador. A primeira etapa do processo de descoloração segue pela eletrogeração de H_2O_2 que reage rapidamente com os íons ferro presentes na estrutura da Fe_3O_4 e resultam em elevadas

quantidades de $\bullet\text{OH}$ (equações (18) e (19)). A remoção de cor do AM foi de 87% em 90 min. de eletrólise.

Pode-se verificar que após 25 min. de reação, a descoloração do AM tende a se tornar constante. Provavelmente isso dá pela formação de subprodutos de degradação, assim como também pelos os íons Fe^{3+} que ao reagir com H_2O_2 produzem $\bullet\text{O}_2\text{H}$, o que resulta em um segundo processo de decomposição mais lento devido às reações paralelas (principalmente a equação (30)) que competem com a molécula do corante para a formação de $\bullet\text{OH}$ e inibindo, portanto a taxa de descoloração⁸³.



A elucidação do mecanismo de decomposição do H_2O_2 eletrogerado no processo que utiliza NPs de Fe_3O_4 como catalisador no processo EF heterogêneo não seja completamente explicado e entendido, uma série de processos eletrocatalíticos ocorrem ao longo da reação. No entanto, levando em consideração o mecanismo do processo Fenton homogêneo, a reação pode ser iniciada por um sitio ativo (íons Fe^{2+} e Fe^{3+}) transferindo um elétron para H_2O_2 para produzir um radical $\bullet\text{OH}$. Tal esquema é mostrado na Figura 16.

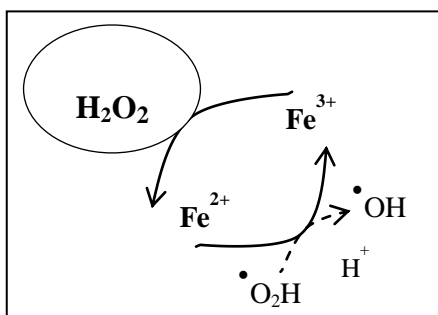


Figura 15: Ativação da molécula de H_2O_2 pelos pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presentes na NP de Fe_3O_4 durante a degradação do corante AM.

A fim de melhor comparar os processos de degradação aos quais o corante AM foi submetido, na Figura 16 é mostrado a porcentagem da remoção de cor em 90 min. de eletrólise. Fica evidente que o processo que utiliza NPs de Fe_3O_4 no processo se mostra eficaz para a oxidação do composto em questão.

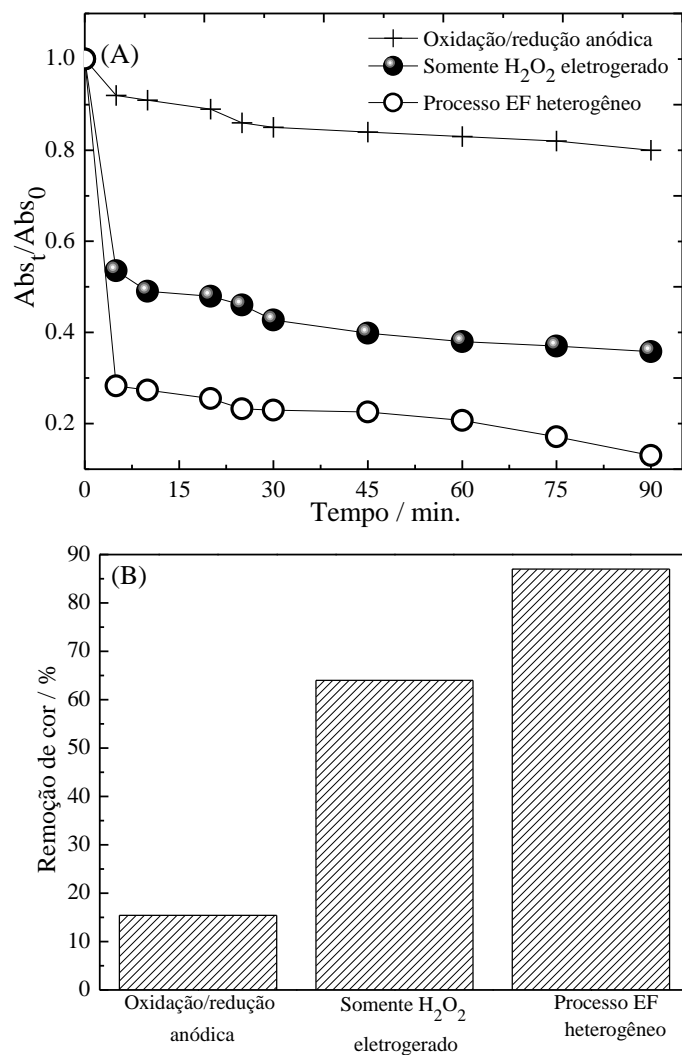


Figura 16: (A) Abs_t/Abs_0 do corante AM em função do tempo de eletrólise e (B) descoloração do corante AM após 90 min. de eletrólise via processos EF, somente H₂O₂ eletrogerado e oxidação anódica/catódica.

Com a finalidade de verificar, a cinética durante o processo de degradação do corante AM, a k_{app} de cada processo foi obtida pela equação (31).

$$\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = -k_{app} t \quad (31)$$

A k_{app} de descoloração do AM foi determinada levando em consideração a cinética de pseudo-primeira ordem e foi obtida a partir do declive da relação $\ln [Abs \text{ do corante}]$ em função do tempo de degradação (*min.*) tal como mostrado na Figura 17.

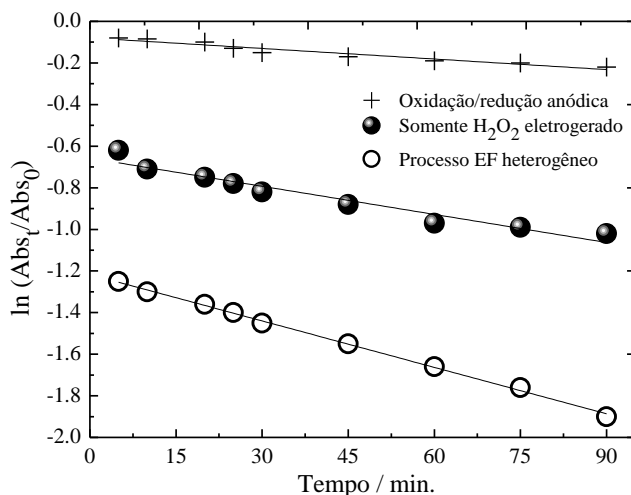


Figura 17: Regressão linear $\ln(Abs_t/Abs_0)$ em função do tempo de eletrolise para os processos de degradação do corante AM a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl).

Os valores de k_{app} de descoloração determinados foram $1,6 \times 10^{-3}$; $4,5 \times 10^{-3}$ e $7,5 \times 10^{-3}\text{ mg L}^{-1}\text{ min}^{-1}$ para os processos de oxidação/redução anódica, somente H_2O_2 eletrogerado e processo EF heterogêneo respectivamente. Estes dados confirmam a maior eficácia do processo EF, ou seja, o efeito catalítico das NPs de Fe_3O_4 na degradação do corante AM.

4.3.2 Estudo da eficiência catalítica das NPs de Fe_3O_4

A fim de averiguar o capacidade/rendimento catalítico da NP de Fe_3O_4 , no processo de degradação, foram realizados experimentos consecutivos de degradação do corante. Ao final de cada processo, as NPs foram lavadas e recuperadas com auxílio de um ímã de neodímio e posteriormente adicionada à solução do corante.

A Figura 18 mostra a porcentagem de remoção de cor obtida em quatro eletrólises consecutivas, ou seja, após quatro utilizações do catalisador. Como pode ser observado ao longo do reaproveitamento das NPs, houve uma pequena diminuição na eficiência catalítica, uma vez que no primeiro ensaio a remoção de cor foi em torno de 87%, no entanto no último, a descoloração alcançou o máximo de 57% em 90 min. de

eletrólise. Vale lembrar que não houve a precipitação ou diluição dos íons de ferro durante o processo.

A redução da atividade do catalisador pode estar relacionada pela perda da NP durante o processo de lavagem, assim como também a diminuição dos sítios ativos catalíticos disponíveis que atuam para que a transferência eletrônica entre os pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ aconteça.

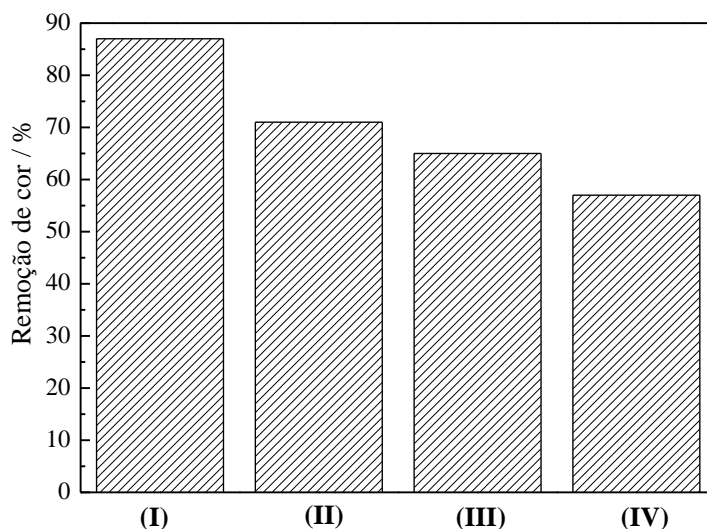


Figura 18: Reaproveitamento das NPs de Fe_3O_4 ao longo da degradação do corante AM via processo EF heterogêneo a potencial constante de $-1,0\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl).

4.4 Estudo da estabilidade do eletrodo G3

A fim de verificar o desempenho do eletrodo G3 após o processo de eletrodegradação do corante AM foi avaliada a sua estabilidade física e electrocatalítica. O ensaio foi realizado nas mesmas condições do processo de eletrogeração do H_2O_2 , ou seja, a potencial constante durante 10h de eletrólise. Em seguida foi registrado uma VL e corrigida para a corrente em 1 mol L^{-1} saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$.

Os voltamogramas lineares registrados para o eletrodo G3 antes e depois do teste de estabilidade são mostrados na Figura 19. Os VLs sobrepõem-se completamente nas regiões de ativação e de controle misto ($-0,2$ a $-0,8\text{ V}$ vs. Ag/AgCl). No entanto, a corrente de limite é ligeiramente menor após o teste de estabilidade.

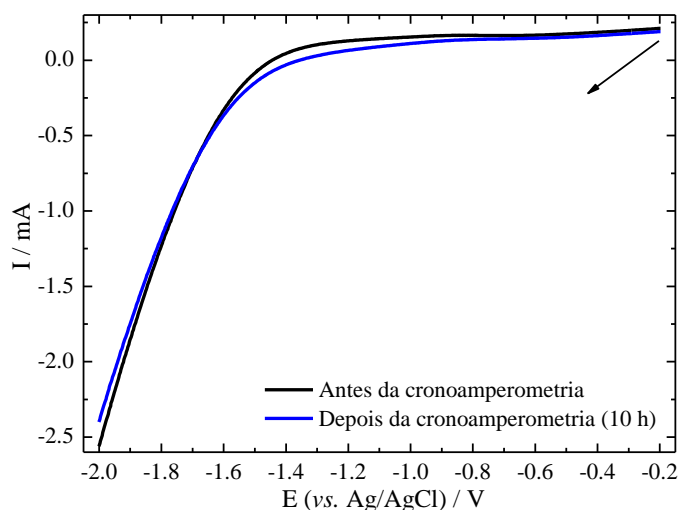


Figura 19: Voltamogramas lineares registrados antes e depois dos ensaios cronoamperométricos para o eletrodo G3.

De acordo com os dados obtidos, fica evidente que estes testes indicam que o eletrodo G3 é promissor para aplicação da RRO, assim como também em termos de maiores correntes e seletividade em relação à eletrogeração de H_2O_2 . A influência de outros parâmetros como a concentração de eletrólito, pH, configuração da célula eletroquímica e diferentes materiais eletródicos serão objetos de estudos futuros.

5. Conclusões

Os eletrodos de grafite construídos se mostraram eficientes para o estudo da RRO via mecanismo de dois elétrons e no eletrodo G3 foi obtida uma resposta eletroquímica mais eficaz. Em relação ao H_2O_2 , este foi produzido de forma eficiente na solução do eletrólito pela redução direta do $\text{O}_{2(\text{g})}$ quando aplicado diferentes potenciais.

Em termos de cinética (pseudo-primeira ordem) da produção de H_2O_2 os valores obtidos da k_{app} aumentaram conforme houve aumento da concentração do H_2O_2 . Em termos de CE , houve um aumento significativo quando utilizado o eletrodo G3 no potencial correspondente a maior concentração de H_2O_2 (-1,6 V vs. Ag/AgCl). Isto se deve aos altos valores de corrente e potencial de célula.

O corante AM quando submetido aos processos de degradação foi oxidado de maneira eficiente, principalmente quando foram utilizadas as NPs de Fe_3O_4 como catalisador heterogêneo com alcance de 87% na remoção de cor em 90 min. de eletrólise. Além que as NPs puderam ser reaproveitadas ao longo de quatro experimentos consecutivos mesmo resultando em uma pequena redução da sua eficiência catalítica.

O eletrodo G3 se mostrou estável eletroquimicamente após 10 h seguidas de eletrólise, o que pode-se afirmar que a grafite presente em pilhas comuns pode ser reaproveitada e utilizada no processo de redução direta do $\text{O}_{2(\text{g})}$ visando a produção do H_2O_2 *in situ* em meio ácido.

6. Referências Bibliográficas

- [1] SHAO, M.; CHANG, Q.; DODELET, J.; CHENITZ, R. **Chemical Reviews**. 2016, 116, 3594–3657
- [2] QU, L.; LIU, Y.; BAEK, J. B.; DAI, L. **ACS Nanotechnology**, v.4, n.3, p.1321-1326, 2010.
- [3] YU, L.; PAN, X.; CAO, X.; HU, P.; BAO, X. **Journal of Catalysis**, v. 282, n.1, p. 193-190, 2011.
- [4] COLÓN-MERCADO, H. R.; POPOV, B. N. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 253-263, 2006.
- [5] MOORE, R. R.; BANKS, C. E.; COMPTON, R.G. **Analyst** 2004, 129, 755.
- [6] HAMAMOTO, O.; AKAHORI, Y.; GOTO, S.; KATO, Y.; ISHII, M.; **Electrochemistry** 2004, 72, 322.
- [7] PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHIMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3787-3798, 2002.
- [8] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B. D.; 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. **Carbon**, v. 49, p. 1842-2851, 2011.
- [9] ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 14, p. 2483-2492, 1999. *Desalination* 2011, 276, 136.
- [10] ALVAREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 5, p. 853-861, 1998.
- [11] BRILLAS, E.; BATISTA, R. M.; LLOSA, E.; CASADO, J. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1733-1741, 1995.
- [12] BRILLAS, E.; MUR, E.; CASADO, J. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 3, p. L49-L53, 1996.
- [13] DE LEON, C. P.; PLETCHER, D. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 4, p. 307-314, 1995.
- [14] OLOMAN, C. **Romsey: Electrochemical Consultancy**, 1996. 244p.
- [15] VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. **Carbon**, v. 61, p. 236-244, 2013.
- [16] SLJUKIC, B.; BANKS, C. E.; MENTUS, S.; COMPTON, R. G. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 5, p. 992-992, 2004.
- [17] RABINOVICH, L.; GLEZER, V.; WU, Z.; LEV, O. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 504, n. 2, p. 146-159, 2001.

- [18] VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 1-5, 2004.
- [19] SARAPUU, A.; VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 542, n. 23-29, 2003.
- [20] BARROS, W. R. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 12-18, 2013.
- [21] REIS, R. M.; VALIM, R. B.; ROCHA, R. S.; LIMA, A. S.; CASTRO, P. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V. **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 1-6, 2014.
- [22] SILVA, F. L.; REIS, R. M.; BARROS, W. R. P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 722-723, p. 32-37, 2014.
- [23] ASSUMPCAO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; LEITE, E. R.; CORDEIRO, M. A. L.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 339-343, 2013.
- [24] MORAES, A.; ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; PAPAI, R.; GAUBEUR, I.; ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, n., p. 127-132, 2014.
- [25] ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; HAMMER, P.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 479-486, 2013.
- [26] ANTONIN, V. S.; ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 245-251, 2013.
- [27] ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; RASCIO, D. C.; LADEIA, J. P. B.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; OLIVEIRA, R. T. S.; GAUBEUR, I.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 5, p. 1586-1596, 2011.
- [28] BARROS, W. R. P.; WEI, Q.; ZHANG, G.; SUN, S.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 263-270, 2015.
- [29] ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 131-136, 2013.
- [30] LI, X.; ZENG, G. M.; HUANG, J. H.; ZHANG, D.; SHI, L. J.; ZHOU, C. F.; NIU, J. **Journal Hazardous Materials** 2011, 185, 1304.
- [31] PANG, Y.; ZENG, G. M.; TANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y. Y.; LEI, X. X. **Desalination** 2011, 281, 278.
- [32] WU, J.; ZHANG, D.; WANG, Y.; WAN, Y.; HOU, B. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 122-126, 2012.
- [33] GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N.; J. **Environmental Management**, v. 33, p 110, 2012.

- [34] ZHANG, G.; YANG, F.; GAO, M.; LIU, L. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8957-8962, 2008.
- [35] YEAGER, E. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.
- [36] KITCHIN, J. R.; NØRSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 10240-10246, 2004.
- [37] NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.
- [38] FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, 2007.
- [39] XU, F.; SONG, T.; XU, Y.; CHEN, Y.; ZHU, S.; SHEN, S. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 1, p. 128-133, 2009.
- [40] MIRKHALAF, F.; TAMMEVESKI, K. SCHIFFRIN, F.J.; **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2004, 6, 1321.
- [41] DONNET, J.B.; BANSAL, R.C.; WANG, M.J. **Carbon black: Science and technology**. Dekker: New York, 1993.
- [42] ADAMS, R. N.; **Analytical Chemistry**, v. 30, p 1576, 1958.
- [43] KINOSHITA, K.; **Carbon: eletrochemical and physicochemical properties**. A Wiley interscience publication, 1988.
- [44] CHU, X.; KINOSHITA, K. **Materials for Advanced Technology**, v 49, p. 53-60, 1997.
- [45] ZAGHIB, K.; SONG, X.; GUERFI, A.; RIOUX, R.; KINOSHITA, K. **Journal of Power Sources**, v. 119-121, p. 8-15, 2003.
- [46] ZAGHIB, K.; NADEAU, G.; KINOSHITA, K. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 2110-2115, 2000.
- [46] ZAGHIB, K.; SONG, X.; KINOSHITA K. **Thermochimica Acta**, v. 371, p. 57-64, 2001.
- [47] KOSTECKI, R.; SONG, X, Y.; KINOSHITA K. **Journal of the Electrochemical Society**, 147, 2000.
- [48] REYNOLDS, W. N. **Physical properties of grafite**, Elsevier materials Science Series, Elsevier Pubpublication 1968.
- [49] BELENKOV, E. A.; ALI-PASHA, V. A. **Crystallography Reports**, v. 56, p. 101, 2011.
- [50] TAYLOR, H. A. **A chapter from mineral facts and problems**, U. S. departmente fo the interior, bureau of mines, 1985 edition.
- [51] Li, X.; ZENG, G. M.; HUANG, J. H.; ZHANG, D.; SHI, L. J.; HE, S. B.; **Desalination**. v. 276, p. 136, 2011
- [52] BRITO, S.M.O.; ANDRADE, H.M.C.; SOARES, L.F. AZEVEDO, R.P. **Journal Hazardous Materials**, v. 174, p. 84, 2010.

- [53] MEHT, R.; BRAHMBHATT, H.; SAHA, N.K.; Bhattacharya. A. **Desalination**, v. 358, p. 69, 2015.
- [54] KIM, T.Y.; PARK, S.S.; CHO, S.S.Y. **Adsorption**, v. 14, p. 611, 2008.
- [55] OTURAN, M.A.. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 475, 2000.
- [56] SIVAGAMI, K.; KRISHNA, R.R.; SWAMINATHAN, T. **Solar Energy**, v. 103 p. 488, 2014.
- [57] BOURGIN, M.; ALBET, J.; VIOLLEAU, F. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p.1004, 2013.
- [58] NEYENS, E.; BAEYENS, J. **Journal Hazardous Materials**, v. 98, p 33–50, 2003.
- [59] GARCÍA, O.; ISARAIN-CHÁVEZ, E.; EL-GHENYMY, A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ J. M.. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 728, p. 1-9, 2014.
- [60] ALVES, S.A.; FERREIRA, T.C.R.; SABATINI, N.S.; TRIENTINI A.C.A.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; LANZA M.R.V. **Chemosphere**, v. 88, p. 155–160, 2012.
- [61] BRILLAS E.; SIREÉS, I.; OTURAN. M.A. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570–6631, 2009.
- [62] BARROS, W.R.P.; FRANCO, P.C.; STETER, J.R.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 722-723, p. 46-53, 2014.
- [63] BRILLAS, E.; BANOS, M.; GARRIDO, J. **Journal Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1697–1705, 2003.
- [64] OTURAN, M.A. **Journal Applied of Electrochemistry**, v. 30, p. 475-482, 2000.
- [65] YATMAZ, H.C.; UZMAN, Y. **International Journal Electrochemical Science**, v. 4, p. 614–626, 2009
- [66] ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A.S.; OTURAN, M.A. **Journal of Applied Environmental Catalysis B**, v. 89, p.620–626, 2009.
- [67] EDELAHI, M.C.; OTURAN, N.; OTURAN, M.A.; PADELLEC, Y.; BERMOND, A.; KACEMI, K.E. **Environmental Chemistry Letters**, v.1, p. 233–236, 2004.
- [68] KAICHOUH, G.; OTURAN, N.; OTURAN, M.A.; KACEMI, K.E.; HOURCH, A.E. **Environmental Chemistry Letters**, v. 2, p. 31–33, 2004.
- [69] ABDESSALEM, A.K.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M.A. **Journal of Applied Environmental Catalysis B**, v. 78, p. 334–341, 2008.
- [70] ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A.S.; OTURAN, M.A. **Journal Hazardous Materials**, v. 153, p. 718–727, 2008.
- [71] ABDESSALEM, A.K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M.A. **Desalination**, v. 250, p. 450–455, 2010.
- [72] NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA H. **Appl. Catal. B: Environ. Journal of Applied Environmental Catalysis B**, v. 99, p. 1–26, 2010.

- [73] HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9002–9017, 2010.
- [74] HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M.A.; MADEIRA, L.M. **Journal of Applied Environmental Catalysis B**, v. 98, p. 10–26, 2010.
- [75] IGLESIAS, O.; FERNÁNDEZ DE DIOS, M.A.; TAVARES, T.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015. doi:10.1016/j.jiec.2014.12.044.
- [76] HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. **Catalysis Communications**, v.9, p. 955–959, 2008.
- [77] TEEL, A.L.; WARBERG, C.R.; ATKINSON, D.A.; WATTS, R.J. **Water Research** v.35, p. 977–984, 2001.
- [78] COKER, V.S.; PEARCE, C.I.; PATTRICK, R.A.D.; VAN DER LAAN, G.; TELLING, N.D.; CHARNOCK, J.M.; ARENHOLZ, E.; LLOYD, J.R. **American Mineralogist**, v.93, p. 1119–1132, 2008.
- [79] REIS, R.M.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. **ECS Transactions**, v. 43, p. 103–109, 2012.
- [80] KINOSHITA, K. **Wiley-Interscience**, New York, pp. 4, 1992.
- [81] YANG, K.S. MUL AND, G. MOULIJN, J.A. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6304–6309, 2007.
- [82] ZHOU, L. HU, Z. ZHANG, C. BI, Z. JIN, F. ZHOU, M. **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 131–136, 2013.
- [83] EL-DESOKY, H. S.; GHONEIM, M. M.; EL-SHEIKH, R.; ZIDAN, N. M. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 858–865, 2010.

Apêndice

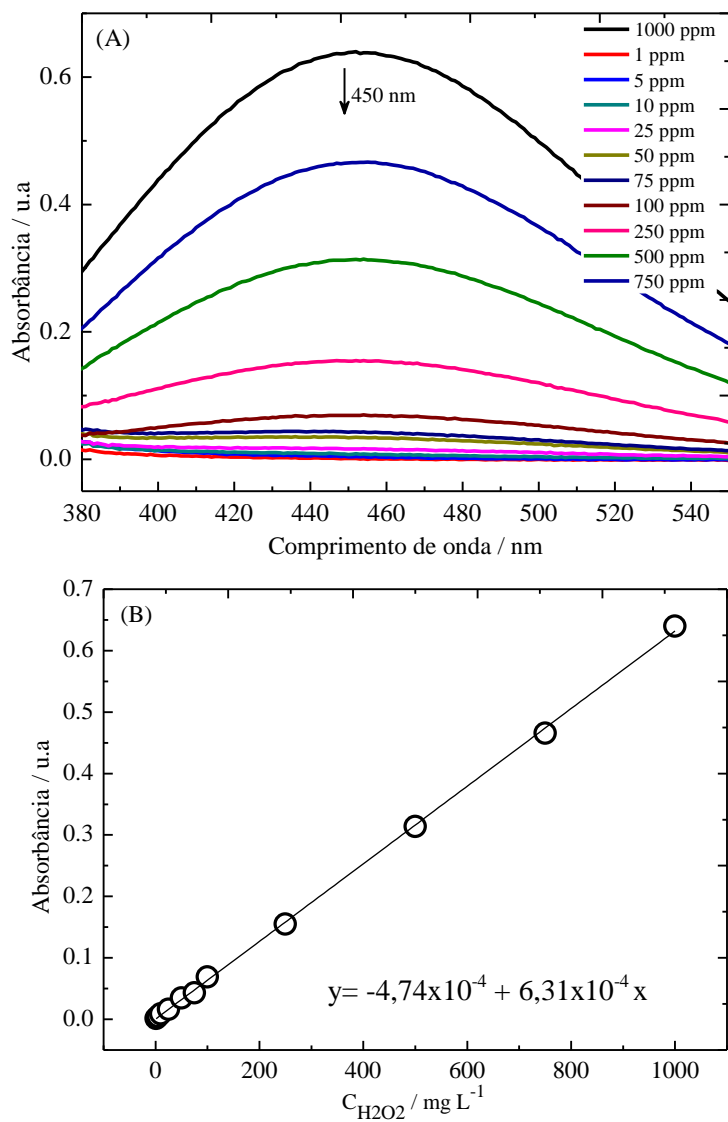


Figura A1: (A) Espectros UV-vis obtidos da solução de H₂O₂ + metavanadato de amônio em diferentes concentrações de H₂O₂. (B) Curva analítica da concentração de H₂O₂ em função da absorbância obtida a partir espectros UV-vis em 450 nm.