



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)
Av. Trabalhador São Carlense, 400
CEP: 13.565-970 – São Carlos - SP



GUILHERME CARLOS MONIS JUNIOR

Estudo de carbono Printex L6 modificado com MOF-Zr e MOF-Ru para a
eletrossíntese de peróxido de hidrogênio

São Carlos
2024

Guilherme Carlos Monis Junior

Estudo de carbono Printex L6 modificado com MOF-Zr e MOF-Ru para a
eletrossíntese de peróxido de hidrogênio

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Ambiental, da Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

M744e	<p>Monis Junior, Guilherme Carlos</p> <p>Estudo de carbono Printex L6 modificado com MOF-2r e MOF-Ru para a eletrossíntese de peróxido de hidrogênio / Guilherme Carlos Monis Junior; orientador Marcos R. V. Lanza. -- São Carlos, 2024.</p> <p>Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2024.</p> <p>1. Reação de redução de oxigênio. 2. Processos oxidativos avançados. 3. MOFs. 4. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio. 5. RRDE. 6. Eletrodo de difusão gasosa. 7. EDG. I. Título.</p>
-------	---

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Guilherme Carlos Monis Junior**

Data da Defesa: 04/06/2024

Comissão Julgadora:

Resultado:

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (Orientador(a))

Aprovado

Géssica de Oliveira Santiago Santos

Aprovado

Lorena Athie Goulart

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

*Aos meus pais e irmãs pelo apoio
durante todos esses anos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Guilherme e Joana, por todo o incentivo ao estudo desde a minha infância, me proporcionando oportunidades que me levaram a Universidade de São Paulo e por todo o apoio dentro da minha jornada universitária mesmo com todos os obstáculos.

Às minhas irmãs, Thais e Thalita, que são minha maior inspiração e sempre estão comigo, cuidando de mim e me apoiando.

Aos meus sobrinhos, Fábio Henrique e Felipe. Cada momento com vocês é um presente em minha vida.

Às Pró-Reitorias de Graduação, Pesquisa e Inovação, e Cultura e Extensão pela concessão de bolsa de pesquisa através do Programa Unificado de Bolsas entre 2020 e 2022, através da qual foi possível aprimorar minha formação acadêmica e profissional.

À minha segunda família, o Vôlei CAASO e a todos os amigos que esse esporte me proporcionou, em especial aos Thiago Kelvin, Tanga, Paulinha, Alface, Créu, Cantor, Fellipe e Plets. Compartilhar todos esses anos com vocês fez da minha graduação uma experiência mais leve e divertida.

À Helô por ter salvado minha vida e me ajudado no momento em que mais precisei. Sempre serei grato a tudo o que você fez por mim.

Aos meus amigos da 019 da Engenharia Ambiental, destacando os que estiveram mais próximos: Crea, Pepper, Euro, Jeri, Paty, Pampers, Cabra, Ju, Danilo, Acerola, Heinz, Smart, Milena e Gisele. Conviver com vocês diariamente foi incrível e espero que possamos estar sempre conectados.

À toda a equipe do Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA), em especial a Taynara, Géssica, Isaac e Lorena. Muito obrigado por todo o auxílio durante meus anos de iniciação científica. Todo o conhecimento que me proporcionaram foi de muita importância no meu crescimento profissional.

Aos técnicos Guto e Benê por todo o auxílio durante meus anos dentro do grupo.

Ao meu orientador Marco Lanza por ter me dado a oportunidade de iniciar na pesquisa e pela orientação durante esses anos.

A todos os professores da USP que foram parte da minha formação. Obrigado por proporcionarem um ensino de qualidade.

A todos que de alguma maneira, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.

“If you say I’ll never reach the moon, I’ll
send you a postcard soon”

Bridgit Mendler

RESUMO

MONIS JUNIOR, G. C. **Estudo de carbono Printex L6 modificado com MOF-Zr e MOF-Ru para a eletrossíntese de peróxido de hidrogênio.** 2024. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

Os processos oxidativos avançados (POA) consistem em um conjunto de tecnologias baseadas no uso de espécies altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) para a oxidação de poluentes orgânicos persistentes. As espécies $\text{HO}\bullet$ podem ser obtidas através da ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual pode ser eletrogerado pela reação de redução do oxigênio (RRO) utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG). Os EDGs possuem vantagens em relação aos eletrodos convencionais, por não haver limitação da transferência de massa do oxigênio do seio da solução para a superfície do eletrodo pelo fato do fornecimento do gás ocorrer na interface eletrodo/solução. Nesse sentido, a busca por modificadores orgânicos ou inorgânicos, que possam levar a melhor eficiência de produção de H_2O_2 é de grande interesse. Estruturas metal-orgânicas (Metal Organic Frameworks - MOFs) são materiais compostos por uma parte metálica e um ligante orgânico, que se auto cristalizam, formando uma rede ordenada, apresentando grande potencial como modificadores buscando maior seletividade e eficiência na eletrogeração do H_2O_2 . Neste trabalho foi feito um estudo eletroquímico do Carbono Printex L6 (CPL6) modificado com proporções variando de 1,0% a 5,0% para o MOF de Rutênio (MOF-Ru) e MOF de Zircônio (MOF-Zr) com a finalidade de avaliar qual a porcentagem mais adequada para obter uma melhoria no CPL6 tanto em termos de eficiência quanto de seletividade na eletrogeração do H_2O_2 . Como resultado, o CPL6 modificado com MOF 1,0% de Zr apresentou seletividade de 94,7% superior à do CPL6 de 93%, por outro lado a modificação com MOF-Ru não levou a melhorias na seletividade. De modo a comprovar o melhor efeito da modificação, o EDG de CPL6 com 1,0% de MOF foi fabricado e sua performance avaliada na produção in situ de H_2O_2 em diferentes condições de densidade de corrente. Como resultado, 25 mA cm^{-2} se mostrou a densidade de corrente mais adequada utilizando o EDG de CPL6 modificado com 1,0% de MOF Zr ($647,38 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 em 90 minutos, eficiência Faradáica de 34,1%) a um menor consumo energético de $16,19 \text{ kWh kg}^{-1}$ comparado ao EDG não modificado, nas mesmas condições.

Palavras-chave: Reação de redução de oxigênio. Processos oxidativos avançados. MOFs. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio. RRDE. Eletrodo de difusão gasosa. EDG.

ABSTRACT

MONIS JUNIOR, G. C. **Study of Printex L6 carbon modified with MOF-Zr and MOF-Ru for the electrosynthesis of hydrogen peroxide.** 2024. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

Advanced oxidative processes (AOP) consist of a set of technologies based on the use of highly oxidizing species, mainly the hydroxyl radical ($\text{HO}\bullet$) for the oxidation of persistent organic pollutants. $\text{HO}\bullet$ species can be obtained through the activation of hydrogen peroxide (H_2O_2), which can be generated by the oxygen reduction reaction (ORR) using gas diffusion electrodes (GDEs). EDGs have advantages over conventional electrodes in that the mass transfer of oxygen from the solution to the electrode surface is not limited by the fact that the gas is supplied at the electrode/solution interface. In this sense, the search for organic or inorganic modifiers that can lead to better H_2O_2 production efficiency is of great interest. Metal Organic Frameworks (MOFs) are materials composed of a metallic part and an organic ligand, which crystallize themselves to form an ordered network. They have great potential as modifiers seeking greater selectivity and efficiency in the electrogeneration of H_2O_2 . In this work, an electrochemical study of Printex Carbon L6 (CPL6) modified with proportions ranging from 1.0% to 5.0% for Ruthenium MOF (MOF-Ru) and Zirconium MOF (MOF-Zr) was carried out in order to assess the most suitable percentage to obtain an improvement in CPL6 both in terms of efficiency and selectivity in the electrogeneration of H_2O_2 . As a result, CPL6 modified with 1.0% Zr MOF showed 94.7% higher selectivity than CPL6's 93%; on the other hand, modification with MOF-Ru did not lead to any improvement in selectivity. In order to prove the best effect of the modification, the EDG of CPL6 with 1.0% MOF was manufactured and its performance evaluated in the in-situ production of H_2O_2 under different current density conditions. As a result, 25 mA cm^{-2} proved to be the most suitable current density using the CPL6 EDG modified with 1.0% Zr MOF (647.38 mg L^{-1} of H_2O_2 in 90 minutes, Faradaic efficiency of 34.1%) at a lower energy consumption of $16.19 \text{ kWh kg}^{-1}$ compared to the unmodified EDG under the same conditions.

Keywords: Oxygen reduction reaction. Advanced oxidative processes. MOFs. Hydrogen peroxide electrogeneration. RRDE. Gas diffusion electrode. GDE.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Possíveis rotas da RRO.....	28
Figura 2 – Estrutura do MOF-Ru.....	31
Figura 3 – Esquema do sistema hidrodinâmico proporcionado pela rotação aplicada ao RRDE	33
Figura 4 – Esquema da estrutura de um EDG.....	34
Figura 5 – Gota depositada sobre o disco.....	40
Figura 6 – Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N.....	40
Figura 7 – Cella eletroquímica contendo o eletrodo de RRDE (a), referência de Ag/AgCl (b) e contra eletrodo de platina (c).....	41
Figura 8 – Molde para confecção de EDGs.....	43
Figura 9 – EDG cortado.....	44
Figura 10 – Eletrodo de trabalho (EDG) fixado na base da célula.....	44
Figura 11 – Célula eletroquímica de bancada de três eletrodos com entrada de gás.....	45
Figura 12 – Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N com Booster 10A.....	46
Figura 13 – (a) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Ru na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com N ₂ . (b) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CP com MOF-Ru na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com O ₂	48
Figura 14 – (a) Voltametria de varredura linear (LSV) em O ₂ , K ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5; eletrodo disco anel rotatório (RRDE), para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Ru. (b) Seletividade do carbono com 1,0%, 3,0% e 5,0% de MOF-Ru modificado e do CPL6 para a eletrogeração de H ₂ O ₂	49

Figura 15 – (a) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Zr na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com N₂. (b) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CP com MOF-Zr na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com O₂.....51

Figura 16 – (a) Voltametria de varredura linear (LSV) em O₂, K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5; eletrodo disco anel rotatório (RRDE), para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Zr. (b) Seletividade do carbono com 1,0%, 3,0% e 5,0% de MOF-Zr modificado e do CPL6 para a eletrogeração de H₂O₂.....52

Figura 17 – Variação da concentração de H₂O₂ eletrogerado em densidades de corrente 25 mA cm⁻², 50 mA cm⁻² e 100 mA cm⁻² em função do tempo para o EDG de CPL6 e EDG de CPL6 + MOF-Zr (CPL6-1% MOF Zr). Eletrólito suporte K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.....54

Figura 18 – (a) Eficiência Faradáica (EF) e (b) consumo de energia (CE) obtidos a partir da eletrogeração de H₂O₂ por CPL6 e CPL6-1% MOF Zr como função de densidade de corrente aplicada. Condições aplicadas - K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes aplicações do H_2O_2	26
Tabela 2 – Classificação reduzida dos POAs.....	27
Tabela 3 – Seletividade, número de elétrons, valores de corrente de anel e de disco utilizando CPL6 e CPL6-MOF Ru.....	50
Tabela 4 – Seletividade, número de elétrons, valores de corrente de anel e de disco utilizando CPL6 e CPL6 - 1% MOF Zr	52
Tabela 5 – Concentração máxima de H_2O_2 , potencial, eficiência Faradáica e consumo energético obtidos para diferentes densidades de corrente utilizando EDG de CPL6 e CPL6 - 1% MOF Zr	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Estrutura química e características da MOF-Zr.....	32
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOP	<i>Advanced Oxidative Processes</i> (inglês)
BTC	Benzeno Tricarboxilato
CPL6	Carbono Printex L6
CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i> , inglês)
DMF	Dimetilformamida
EDG	Eletrodo de Difusão Gasosa
GDE	Gas Diffusion Electrode
GPEA	Grupo de Processos Eletroquímicos Ambientais
LSV	Voltametria Linear de Varredura (Linear sweep voltammetry, inglês)
MOF	Metal-Organic Framework (<i>inglês</i>)
OE	Oxidação Eletroquímica
ORR	Oxygen Reduction Reaction (inglês)
POA	Processos Oxidativos Avançados
POAE	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
PTFE	Politetrafluoretileno
RRDE	Eletrodo de disco-anel rotatório (Rotate Ring–Disk Electrode, inglês)
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
UV	Ultravioleta
UVC	Raio Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Peróxido de Hidrogênio	25
2.1.1. Aplicações	25
2.1.2 Processos Oxidativos Avançados	26
2.2 Reação de Redução do Oxigênio e a eletrogeração de H ₂ O ₂	28
2.2.1 Metal-Organic Frameworks (MOFs)	30
2.2.2 Estudos com o eletrodo disco/anel rotatório (RRDE).....	32
2.3 Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG).....	34
3 OBJETIVOS	37
3.1 Objetivos Gerais	37
3.2 Objetivos Específicos	37
4 METODOLOGIA.....	39
4.1. Fase Experimental.....	39
4.1.1 Síntese dos materiais catalíticos e caracterização por RRDE – Rotating Ring Disk Electrode.....	39
4.1.2 Produção de Eletrodos de Difusão Gasosa.....	42
4.1.3 Eletrogeração de H ₂ O ₂	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Caracterização por RRDE – Rotating Ring Disk Electrode.	47
5.1.1 MOF-Ru	47
5.1.2 MOF-Zr	50
5.2 Produção de Eletrodos de Difusão Gasosa e quantificação de H ₂ O ₂ produzido para EDG modificado e não modificado	53
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	57
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios que a humanidade enfrenta atualmente é a escassez da água, que apesar de ser abundante em todo o planeta apenas 0,65% está disponível para consumo, pois aproximadamente 97% está presente em mares e oceanos (água salgada) e em torno de 2% está nas geleiras (água doce) (DOS SANTOS *et al.*, 2021; DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Outro fator que colabora para essa problemática é o aumento da população, tornando necessário a procura por meios de melhorar a qualidade de vida, fator que impulsiona o avanço industrial e produção em larga escala resultando em um aumento de resíduos de diversos produtos como: fármacos, pesticidas agrotóxicos, plastificantes etc. O aumento de resíduos e a combinação dos mesmos torna o impacto negativo ainda mais severo ao meio ambiente (DOS SANTOS *et al.*, 2021; PINHEIRO *et al.*, 2020).

Esses compostos orgânicos se classificam como poluentes emergentes por causa de seu uso recente e por ainda haver pouca informação sobre sua nocividade, a preocupação ambiental fica ainda mais acentuada. A presença desses poluentes na água se dá pelo despejo industrial e/ou doméstico, e também pelo uso de produtos agrícolas podendo causar danos aos diversos ecossistemas, resistência bacteriana, além do potencial carcinogênico que podem apresentar (PINHEIRO *et al.*, 2020; MOREIRA, 2018).

Entretanto, os métodos convencionais utilizados em estações de tratamento, baseados em tratamentos físicos, químicos e biológicos, como filtração, decantação e desinfecção, apresentam baixa eficiência no tratamento deles devido às suas características recalcitrantes e às baixas concentrações em que são encontrados, que variam entre ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (MOREIRA, 2018; NASCIMENTO, 2017).

Como tratamentos convencionais de água já se mostraram ineficientes para a degradação desses poluentes, há grande procura por processos alternativos eficientes, principalmente os de baixo custo e limpos para serem empregados entre eles há destaques para os processos oxidativos avançados (MOREIRA, 2018; NASCIMENTO, 2017; FLORES, 2008). Dentre os processos alternativos, destaca-se os processos baseados no uso do H_2O_2 , sendo um dos principais precursores do radical hidroxila quando o H_2O_2 é ativado por luz, catalisadores metálicos ou ultrassom (MOREIRA, 2018; SILVA, 2023). Além disso, o H_2O_2 é utilizado em uma série de processos industriais e possui diversos usos, o que demonstra sua importância e relevância do estudo de métodos mais eficientes para sua obtenção. Desta forma, o estudo de novos materiais para serem utilizados em reatores eletroquímicos visando a

eletrogeração de H_2O_2 a uma melhor eficiência e menor consumo é de grande relevância (SILVA, 2023). Nesse sentido o uso de organometálicos, como as MOFs, para atuarem como modificadores do Carbono Printex L6 pode ser uma alternativa promissora devido às propriedades interessantes que estes modificadores possuem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Peróxido de Hidrogênio

Através da reação entre ácido nítrico e peróxido de bário, em 1818, Thenard sintetizou, pela primeira vez, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (HOU; ZENG; ZHANG, 2019). Desde então, esse químico se tornou cada vez mais importante, tornando-se um dos 100 químicos mais importantes do mundo (HOU; ZENG; ZHANG, 2019), com potencial de crescimento de aproximadamente 5,2% entre 2022 e 2031, tendo sido avaliado em 5,4 bilhões em 2021, de acordo com a pesquisa de Mercado do Peróxido de Hidrogênio conduzida por Kumari e Prasad (2022). A importância desse produto químico na indústria se dá pelas suas diferentes utilizações em diferentes mercados.

2.1.1. Aplicações

O H_2O_2 pode ser utilizado em diversos mercados, como na indústria farmacêutica, na indústria da moda, química, alimentícia (desinfecção de alimentos), de papel e no tratamento de águas e efluentes. Ele é um eficiente oxidante, além de ambientalmente correto, sendo que suas reações, apenas H_2O e O_2 são produzidos (BU *et al.*, 2021).

A maior parte do H_2O_2 utilizado mundialmente é produzido através do processo de auto oxidação da antraquinona (processo químico), produzindo H_2O_2 concentrado, posteriormente diluído com água para a concentração desejada. Entretanto, esse processo gera grande quantidade de resíduo, tanto em líquidos quanto em gás e sólidos. Também é um processo que demanda diversas etapas e com altos custos operacionais (PERRY *et al.*, 2021). Além disso, existem os perigos e custos associados ao transporte e armazenamento deste material.

As aplicações do H_2O_2 são muito diversas, como mostrado na Tabela 1, sendo sua principal utilização em processos de desinfecção, descoloração de tecidos e tratamento de água por oxidação (SANTOS *et al.*, 2022).

Tabela 1. Diferentes aplicações do H₂O₂

Aplicações do H₂O₂			
Desinfecção	Aplicações Industriais	Processos Oxidativos Avançados	Síntese e Produção de químicos
Desinfecção Bacteriana	Descoloração de tecidos	Processo UV/H ₂ O ₂	Produção de ClO ₂
Desinfecção de equipamentos de coronavírus	Branqueamento de alimentos	Processo UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Epoxidação
Desinfecção de água	Agricultura	Processo Ultrassom/H ₂ O ₂	Oxidação de álcool
Desinfecção de alimentos	Conversão de biomassa	Fenton e eletro-Fenton	Produção de óxido de propeno
Instrumentação médica	Produção de combustível		

Fonte: Adaptado de Santos (2022)

Dentre os processos presentes na Tabela 1, uma das principais aplicações do H₂O₂ são os processos oxidativos avançados (POAs), por ser o principal precursor do radical hidroxila (HO•) o qual é o principal oxidante dos POAs por seu alto potencial oxidativo.

2.1.2 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são uma tecnologia alternativa aos tratamentos de água convencional baseada em reações utilizando radicais de alto poder oxidante, em especial, o radical hidroxila (HO•) ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), com o objetivo de degradar poluentes orgânicos persistentes de forma eficiente. Nestes processos, pode ocorrer a mineralização do poluente, ocorrendo a transformação dele em CO₂, água e íons inorgânicos, não formando subprodutos (SILVA, 2018; MARTINS, 2013). Além de ter uma alta eficiência na oxidação de compostos orgânicos, outras vantagens dos POA são: a possibilidade do tratamento in situ, menor consumo de energia com relação a outros processos de tratamento eletroquímico e a transformação de compostos recalcitrantes em compostos biodegradáveis (SILVA, 2018; SILVA, 2023). Na Tabela 2 é apresentada uma classificação reduzida dos diferentes tipos de POA. Nessa tabela pode-se perceber a importância do H₂O₂, sendo ele o precursor principal do HO• na maioria dos processos (SILVA, 2023).

Tabela 2. Classificação reduzida dos POAs

Homogêneo	Heterogêneo
Sem Irradiação	
O_3/H_2O_2 Reação de Fenton – H_2O_2/Fe^{2+} O_3/OH^- (em meio básico)	Oxidação eletroquímica – OE Eletro-Fenton – $EO/H_2O_2/Fe^{2+}$
Com Irradiação	
O_3/UVC H_2O_2/UVC Foto Fenton – $H_2O_2/Fe^{2+}/UVC$	$TiO_2/O_3/UVC$ $TiO_2/H_2O_2/UVC$ Fotoeletro-Fenton – $OE/H_2O_2/Fe^{2+}/UVC$

Fonte: Adaptado de Moreira (2018)

Como mostrado na Tabela 2, os POAs podem ser divididos em processos heterogêneos e processos homogêneos. Em sistemas heterogêneos, são utilizados catalisadores sólidos como o dióxido de titânio (TiO_2), em que a reação ocorre principalmente na superfície do catalisador (MOREIRA, 2028; SILVA, 2018). Neste sistema, e para aproveitar a propriedades fotocatalíticas deste semicondutor, se faz necessário acoplar o TiO_2 com fontes de radiação apropriadas (luz UVC), bem como o acoplamento com oxidantes como o ozônio (O_3) e o H_2O_2 (MARTINS, 2013; SILVA 2023).

Já no caso de sistemas homogêneos, a geração do $HO\bullet$ pode ocorrer por meio da ativação de oxidantes com radiação UVC, pela reação de Fenton e até mesmo pela combinação de oxidantes como no caso do H_2O_2 e O_3 (O_3/H_2O_2 , O_3/UVC , H_2O_2/UVC) (LEE *et al.*, 2015; PARK *et al.* 2016).

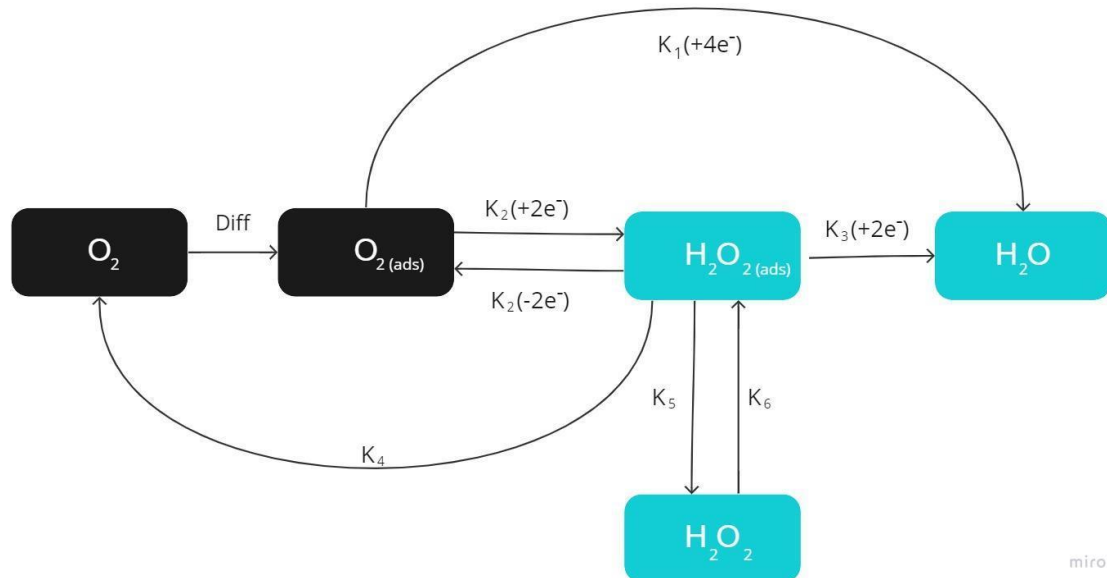
Além disso, existe a possibilidade de acoplar os POAs com sistemas eletroquímicos, os chamados processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA), que tem como principal vantagem, a produção in situ do H_2O_2 , evitando a necessidade de transporte, prevenindo acidentes em estradas, por exemplo, e armazenamento desse material, além de ser potencializado pelo acoplamento da contribuição eletroquímica na geração dos oxidantes e na degradação de compostos, além de apresentam vantagem ambiental por utilizar o elétron, água e oxigênio como principais reagentes (SILVA, 2018; MARTINS, 2013; SILVA 2023; TREVELIN, 2016; SIMAS *et al.* 2017; ARAÚJO *et al.* 2016).

A eletrogeração in situ do H_2O_2 ocorre através da reação de redução do oxigênio (RRO), assim seu estudo torna-se necessário para melhoria do processo de eletrogeração.

2.2 Reação de Redução do Oxigênio e a eletrogeração de H_2O_2

A RRO pode ocorrer através de duas vias principais, como mostrado na Figura 1, em que se pode notar que pela via de 4 elétrons obtêm-se H_2O e pela via de 2 elétrons, ocorre a produção do H_2O_2 , sendo essa segunda via a via de interesse para a eletrogeração de H_2O_2 (TREVELIN, 2016).

Figura 1. Mecanismo da reação de redução de oxigênio



Fonte: Adaptado de Silva (2018)

A RRO ocorre de acordo com as equações 4 a 9. Em meio ácido, primeiramente, o O_2 se adsorve na superfície do eletrodo (O_2^*) (Eq. 1). Após isso, pela ação de um elétron, ocorre a redução do O_2^* , formando a espécie intermediária OOH^* (Eq. 2). A espécie intermediária OOH^* , pela ação de mais um elétron, é reduzida para H_2O_2 (Eq. 3). Outra possibilidade, é que a espécie intermediária OOH^* possa sofrer dissociação (Eq. 4), formando O^* e OH^* , assim obtendo como produto H_2O (Eq. 5 e 6) (TRENCH *et al.*, 2024).





A escolha do material do eletrodo é vital para a produção de H_2O_2 porque relaciona-se com a eficiência de corrente, a seletividade e a energia específica para absorção de O_2 e geração de H_2O_2 . Por exemplo, a presença de grupos funcionais e maior área superficial tende a aumentar a eletrogeração de H_2O_2 tanto pelo aumento da área ativa para as reações ocorrem quanto pela facilitação da RRO pela presença de espécies ácidas oxigenadas e pelos grupos carbonila e carboxil (WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018; CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2020).

Particularmente, o Carbono Printex L6 (CPL6) destaca-se por apresentar elevada área superficial e presença de grupos funcionais oxigenados, como quinonas, antraquinonas e cetonas (CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2020). Em seu estudo, Assumpção *et al.* (2011) fez uma comparação entre o CPL6 e o carbono Vulcan XC-72, demonstrando que o primeiro mostrou maior atividade para a RRO através da via de 2 elétrons, sendo explicado pela maior presença de espécies ácidas oxigenadas, tendo como consequência maior hidrofiliabilidade e, assim, melhor performance da RRO na geração de H_2O_2 . Além disso, esse material possui excelente estabilidade e seletividade de mais de 80% para a produção de H_2O_2 chegando a produzir entre 150 e 350 mg L⁻¹ do agente oxidante (TRENCH *et al.*, 2024).

Matrizes a base de carbonos amorfos ainda possibilitam modificação com diferentes compostos, com o intuito de melhorar a eficiência do processo, diminuir o gasto energético e aumentar a quantidade de peróxido de hidrogênio eletrogerado (SILVA, 2023). Recentemente, diversas pesquisas tiveram como foco a modificação do CPL6 com esses objetivos, utilizando modificadores tanto orgânicos quanto metálicos (SANTOS *et al.*, 2022; TRENCH *et al.*, 2024; CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2020; ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2023; MOREIRA *et al.*, 2019; CARNEIRO *et al.*, 2016).

Como exemplo de estudos com modificadores orgânicos, o estudo de Moreira, *et al* (2019), mostrou um aumento de seletividade na produção de H_2O_2 de 82,8% para 86,2% através

da modificação do CPL6 com corante Vermelho de Sudão 7B. Já o estudo de Silva (2023), apresentou aumento de seletividade na produção de H_2O_2 de 89,5% para 97,7% através da modificação do CPL6 com Benzofenona 3,3',4,4'-tetracarboxílico, BTDA.

Como exemplos de modificadores metálicos, o trabalho de Cordeiro, *et al.* (2016) o CPL6 modificado com 5% de Ta_2O_5 , apresentou seletividade de 83% na geração de H_2O_2 . Já o estudo de Kronka *et al.* (2023) alcançou seletividade de 97% na eletrogeração de H_2O_2 a partir da modificação do CPL6 com Au-ZrO_2 .

Assim, tendo em vista modificadores tanto orgânicos quanto metálicos, um material promissor para a modificação do CPL6 é o Metal Organic Framework (MOFs), materiais constituídos de um ligante orgânico e íons metálicos, material ainda pouco explorado para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

2.2.1 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Metal Organic Framework (MOF) são uma classe de materiais porosos constituídos de um ligante orgânico e íons ou *clusters* metálicos através de ligações fortes. Entre suas características estão a alta porosidade, estabilidade química, e também, a habilidade de projetar diferentes formas entre o arranjo de metal e ligante orgânico, podendo ter adaptadas suas funcionalidades para diferentes processos. Por exemplo, o arranjo pode ser adaptado para obter propriedades físicas, termoquímicas, mecânicas e, inclusive, diferentes texturas desejadas. Assim, apresentam grande potencial para diversas aplicações e variedade de materiais porosos (DANYU *et al.*, 2020; MASOOMI *et al.*, 2019; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020; THIAM *et al.*, 2021; ZHOU; KITAGAWA, 2014; FREM *et al.*, 2018).

Recentemente estudos foram realizados utilizando MOFs como modificadores buscando a maior eficiência na produção de H_2O_2 . Um exemplo desses estudos é de Zhang *et al* (2020), que propuseram a modificação de carbono através de MOF de zinco (piridina 2,6-dicarboxilato de zinco, ZnPDA), obtendo seletividade de 96,4%.

2.2.1.1 MOF $\text{Ru}_3(\text{BTC})_2$

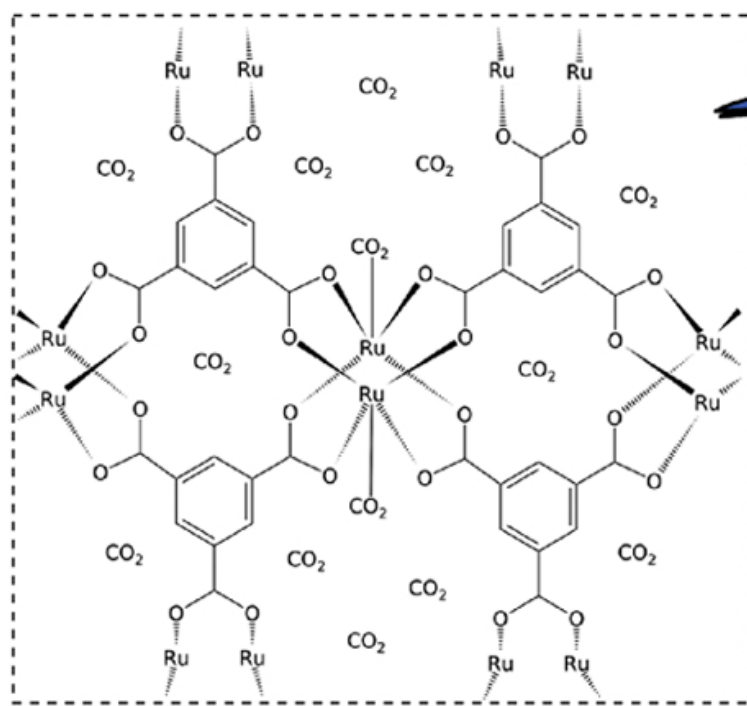
O MOF-Ru é parte de uma série isoestrutural contendo análogos de Fe, Cr, Zn e Cu, comumente chamados por $\text{M}_3(\text{BTC})_2$ (M = metal e BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato) (CHUI *et al.*, 1999).

O principal análogo estudado é o análogo de Cu. HKUST-1 ou Cu-BTC é um MOF caracterizado por um agrupamento de cobre coordenado por grupos carboxílicos. Ele possui volume poroso igual a $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área superficial podendo chegar a $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse MOF possui boa estabilidade térmica e é facilmente preparado (IRIKURA *et al.*, 2021).

A primeira vez que o HKUST-1 foi reportado foi em 1999, no trabalho de Chui *et al.*, tendo como ligante orgânico o 1,3,5 benzeno tricarboxilato (BTC).

Alguns trabalhos recentes reportaram MOFs do tipo M-BTC, sendo M o metal utilizado para a produção do MOF, envolvendo Fe, Mo, Zn e Ru (NOEI *et al.*, 2013; WADE; DINČÁ, 2012). Recentemente também, MOFs mistos foram sintetizados para estudo como o Cu-Zn-BTC e o Cu-Ru-BTC, em que alguns átomos de Cu foram substituídos por Zn e Ru, respectivamente (GUL-E-NOOR *et al.*, 2012; GOTTHARDT *et al.*, 2015). Há poucos estudos sobre esses análogos, sendo o foco o análogo de Rutênio, MOF-Ru, mostrado na Figura 2.

Figura 2. Estrutura do MOF-Ru



Fonte: Irikura *et al.* (2021)

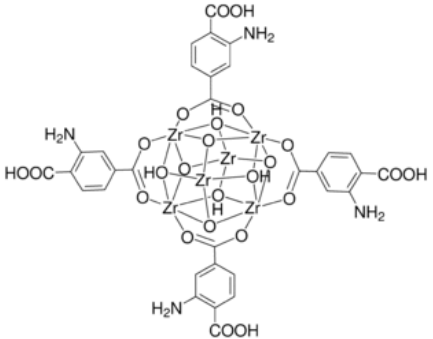
2.2.1.2. MOF Aminobenzenodicarboxilato de zircônio

O UiO-66 é um MOF de zircônio primeiramente reportado por pesquisadores da Universidade de Oslo, dando origem ao seu nome (CAVKA *et al.*, 2008). Esse MOF recebeu

bastante atenção na última década devido a sua facilidade de sintetização e alta estabilidade termodinâmica, mecânica, aquosa, de vapor d'água e ácida (WINARTA *et al.*, 2020).

UiO-66-BDC-NH₂, muitas vezes referido como NH₂-UiO-66 ou UiO-66-NH₂, é uma variante de UiO-66, aqui referenciado como MOF-Zr, sendo ele um MOF composto por nós de zircônio, com fórmula molecular C₄₈H₃₄N₆O₃₂Zr₆, contendo o ligante amino-funcionalizado ácido 2-aminotereftálico. Suas propriedades catalíticas já foram investigadas e provadas (KATZ *et al.*, 2015). Suas características são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1. Estrutura química e características da MOF-Zr

Estrutura química	Características
	<p>Nome: MOF Aminobenzenodicarboxilato de zircônio</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Fórmula molecular: C₄₈H₃₄N₆O₃₂Zr₆ ● Massa molar: 1754.15 ● Volume Poroso: 0,5 cm³/g ● Superfície específica: 650-800 m²/g

Fonte: CD Bioparticles

2.2.2 Estudos com o eletrodo disco/anel rotatório (RRDE)

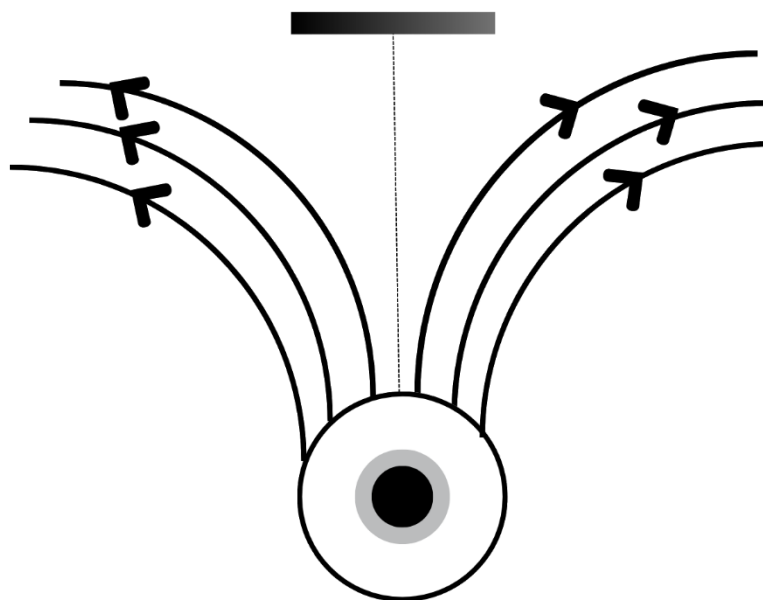
Para estudar os mecanismos da RRO, utiliza-se a técnica eletroquímica do eletrodo disco/anel rotatório ou “rotate ring–disk electrode” (RRDE). Esta é uma técnica muito usada na detecção, através de um eletrodo de platina polarizado em um potencial fixo específico capaz de oxidar o H₂O₂ produzido no disco (SILVA, 2018). Assim, permite observar a RRO e, ambas as rotas, de 2 ou 4 elétrons, dessa forma, compreendendo o material em relação a sua atividade para RRO e sua seletividade para 2 elétrons.

O funcionamento do RRDE se dá por um mecanismo hidrodinâmico, rotação em velocidade constante, em que o O₂, dissolvido na solução, entra em contato com o disco. Essa rotação permite a constante renovação das espécies eletroativas que estão na superfície do eletrodo, levando o produto que foi gerado até o anel, onde ocorre sua detecção (SILVA, 2018).

O O₂, espécie que deve ser reduzida, entra em contato com o disco, onde é feita uma varredura em uma faixa de potencial pré-determinado em que ocorre a redução dele, pela

rotação constante, o produto dessa redução é levado até o anel por convecção ou difusão, mostrado na Figura 3. (SILVA, 2018).

Figura 3. Esquema do sistema hidrodinâmico proporcionado pela rotação aplicada ao RRDE



Fonte: Adaptado de Silva (2018)

Como dito anteriormente, a redução do O_2 pode gerar H_2O ou H_2O_2 , assim o potencial aplicado no anel é suficiente para oxidar o H_2O_2 , sendo que ele não é adequado para a oxidação da água formada e assim, não é possível sua detecção, ou seja, será registrado um valor de corrente proporcional a geração de H_2O_2 (SILVA, 2018; ZHOU *et al.*, 2019; WANG; HU, 2006).

Dessa maneira, ao relacionar as correntes obtidas do disco e do anel, é possível obter uma estimativa da concentração de H_2O_2 produzida e qual etapa do mecanismo da RRO é favorecida (via 2 ou 4 elétrons). O mecanismo via 2 elétrons (k_2) é o caminho preferencial (Figura 1), já que o objetivo é a eletrogeração de H_2O_2 (SILVA, 2018; ZHOU *et al.*, 2019; WANG; HU, 2006).

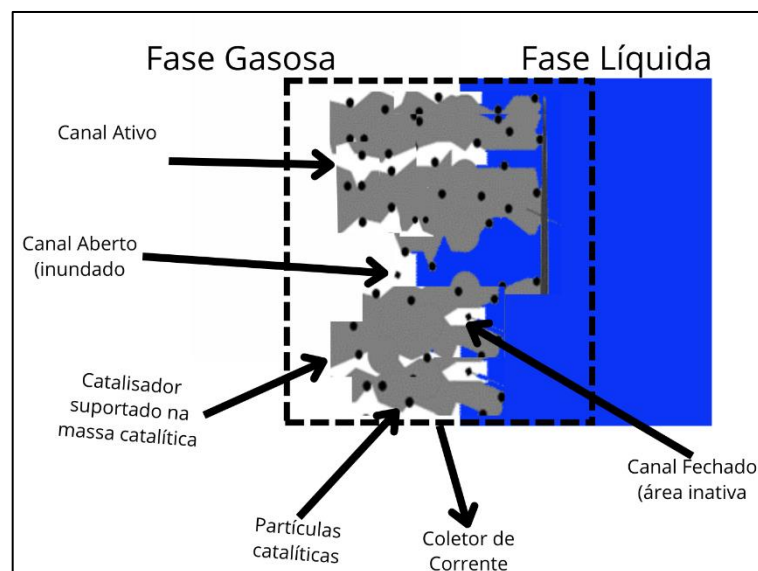
Uma desvantagem a ser superada na eletrogeração de H_2O_2 pela RRO é a baixa solubilidade do O_2 em solução aquosa para melhorar a eficiência do processo. Nesse sentido, a utilização de eletrodo de difusão gasosa (EDG) é promissora para esse processo, por superar os problemas relacionados ao transporte de massa, tornando-se mais adequados do que eletrodos planos (SILVA, 2018; SÁNCHEZ-MONTES *et al.*, 2023).

2.3 Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG)

EDGs são eletrodos de elevada porosidade e compostos por variados canais. Eles são compostos por uma interface trifásica estável (gás-sólido-líquido) e apresenta como principais características: i) uma fase hidrofóbica, impedindo que o eletrodo seja permeado pela solução, ii) uma matriz condutora e iii) um coletor de corrente elétrica, como mostrado na Figura 4. Devido a sua estrutura, eles permitem que o gás percorra seus canais interagindo com partículas catalíticas permitindo a reação de redução do oxigênio (RRO) para favorecer a eletrogeração de H_2O_2 (MOREIRA, 2018; SILVA, 2018; WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018; CORDEIRO-JUNIOR *et al.*, 2020). Além disso, a velocidade global da RRO aumenta devido ao fato de o controle difusivo não agir mais sobre o oxigênio, fazendo com que a transferência de cargas seja a etapa determinante da reação (MOREIRA, 2018).

O que confere o caráter hidrofóbico ao EDG é a confecção da matriz condutora, geralmente de carbono misturado a um componente polimérico, como o politetrafluoretileno (PTFE), levando a maior vida útil e impedindo o vazamento da solução (TREVELIN, 2016).

Figura 4. Esquema da estrutura de um EDG.



Fonte: Adaptado de Trevelin (2016)

O EDG, que atua como cátodo, tem papel essencial na produção de H_2O_2 pois sua performance determina a eficiência da corrente, o rendimento da produção e a energia utilizada. Materiais carbonáceos, como grafite, feltro e fibra de carbono, estão entre os mais utilizados recentemente, devido a boa estabilidade, não toxicidade e condutividade. Além disso,

apresentam grande área superficial, baixo custo e resistência à corrosão (SIMAS *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018).

A utilização de EDGs nestes sistemas tem sido extensivamente investigada para a eletrogeração de H_2O_2 (DOS SANTOS *et al.*, 2021; DOS SANTOS *et al.*, 2021; PINHEIRO *et al.*, 2019; MOREIRA, 2018; MOREIRA, 2018; NASCIMENTO, 2017; FLORES, 2008; BU *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2022; SILVA, 2018; MARTINS, 2013; SILVA, 2023; TREVELIN, 2016), no entanto, o desenvolvimento de EDGs de materiais carbonáceos modificados com diversos materiais para tornar a geração cada vez mais eficiente constitui um tópico de pesquisa de grande interesse pela comunidade científica, sendo também foco desse trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho consistiu em modificar o Carbono Printex L6 utilizando estruturas organometálicas (MOF-Zr e MOF-Ru) e caracterizar eletroquimicamente os catalisadores utilizando a técnica de RRDE para determinar a porcentagem de modificador mais adequada visando obter um material com maior seletividade e atividade para eletrogeração do H_2O_2 e avaliar a performance dos EDGs modificados comparado aos EDGs não modificado para realizar na eletrogeração de H_2O_2 .

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do projeto são

- Avaliar a atuação dos modificadores MOF-Ru e MOF-Zr na matriz de carbono do CPL6 para geração de H_2O_2 e suas respectivas porcentagens de modificação;
- Entender o papel dos modificadores na RRO via 2 elétrons através de análises eletroquímicas por meio das técnicas de voltametria cíclica e voltametria linear;
- Determinar o melhor material e melhor condição de modificação pela seletividade, potencial de reação e número de elétrons trocados na RRO, através da técnica de RRDE;
- Produzir EDG do melhor material para eletrogeração de H_2O_2 ;
- Avaliar a performance dos EDG fabricados para a eletrogeração de H_2O_2 ;
- Determinar a melhor densidade de corrente a partir de cálculos de eficiência Faradáica e consumo energético da eletrogeração de H_2O_2 .

4 METODOLOGIA

4.1. Fase Experimental

4.1.1 Síntese dos materiais catalíticos e caracterização por RRDE – Rotating Ring Disk Electrode

Para obtenção dos materiais catalíticos utilizou-se o método de síntese por dispersão (MOREIRA, 2018). Os compostos usados como modificadores foram o MOF-Ru e o MOF-Zr. Ambos os catalizadores foram adsorvidos fisicamente à massa do CPL6 (da Degussa do Brasil Ltda) em proporções de 1,0%, 3,0% e 5,0% (essas porcentagens são em relação à massa total das MOFs), proporções coerentes com as descritas em literatura para estudos com essa finalidade (MOREIRA, 2018; SILVA, 2023). Assim, adicionou-se a proporção das MOFs com CPL6, totalizando 1,0 g de massa. Em seguida, adicionou-se 10 mL de álcool isopropílico à mistura que foi submetida a agitação magnética por 20 minutos. A massa resultante foi colocada em estufa por 3 horas, sendo as duas primeiras horas a 60 °C e a última a 100 °C. Por fim, a massa seca foi macerada com um almofariz e um pistilo.

A caracterização eletroquímica dos materiais foi realizada a partir de uma microcamada porosa dos materiais previamente preparados, depositada sob a superfície do disco do eletrodo. Utilizou-se dimetilformamida (DMF) como solvente para a deposição de uma camada homogênea sob o eletrodo de RRDE. Assim, as MOF-Ru e MOF-Zr, previamente preparadas, foram solubilizadas em DMF na proporção de 1:1 em um béquer. A solução foi colocada em ultrassom por 15 minutos. Alíquotas de 10 uL dessa dispersão foram depositados sobre o disco de carbono vítreo do RRDE, de modo a evitar que a mesma entre em contato com o anel. Após a dispersão secar, mais 15 uL da dispersão foram depositados, totalizando 25 uL da dispersão depositada sobre o disco, como mostrado na Figura 5.

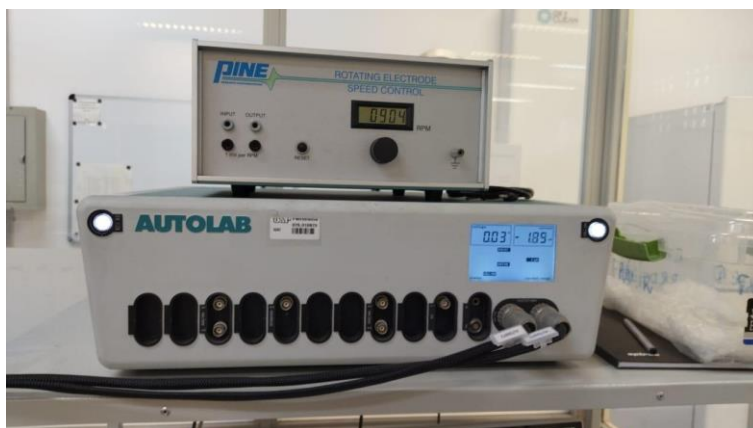
Figura 5. Gota depositada sobre o disco



Fonte: O Autor

Para a análise eletroquímica da microcamada porosa foi utilizado um bipotenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N, um RRDE da marca Pine Instruments composto de um anel de platina (área de $0,1866 \text{ cm}^2$), um disco de carbono vítreo (área de $0,2476 \text{ cm}^2$) com fator de coleção de 0,37 fornecido pelo fabricante, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Esse sistema é mostrado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6. Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N



Fonte: O Autor

Figura 7. Cella eletroquímica contendo o eletrodo de RRDE (a), referência de Ag/AgCl (b) e contra eletrodo de platina (c).



Fonte: O Autor

As medidas em meio ácido foram realizadas utilizando-se 0,150 L de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a pH 2,5, acidificado com H_2SO_4 , como eletrólito suporte. Antes das análises, borbulhou-se N_2 a 1,0 mL min^{-1} por 15 minutos no eletrólito suporte para evitar a presença de O_2 na solução. Em seguida, realizaram-se voltametrias cíclicas (CV) na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} por 5 ciclos. Em seguida, borbulhou-se O_2 por 15 min para uma completa saturação do gás no eletrólito suporte e realizaram-se as voltametrias cíclicas nas mesmas condições utilizadas anteriormente.

Posteriormente, para estudar a RRO foi utilizada a técnica de voltametria de varredura linear (LSV) onde no disco de carbono vítreo foi depositada uma microcamada do material de interesse de estudo. Foi aplicado no disco potencial na faixa de +0,4 a -0,8 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , mantendo o potencial fixo no anel de platina do RRDE em +1,0 V, para a detecção do H_2O_2 formado. Para cada medida da voltametria linear, o eletrodo foi rotacionado em velocidades constantes de 900 rpm. São registrados 2 valores de corrente ao decorrer da medida, uma referentes ao disco e a outra ao anel, no disco os valores de correntes registrados são referentes à RRO e possíveis reações acopladas. Desta forma, os gráficos de voltametria de varredura linear apresentam um perfil dividido em duas partes: a parte superior

a qual é referente aos valores de corrente registradas no anel e a parte inferior, à qual é referente aos valores de correntes registradas no disco.

Com os dados obtidos nas LSVs, foram calculados a seletividade na geração de H_2O_2 e o número de elétrons trocados na reação.

Considerando os valores de corrente do disco (I_d) e do anel (I_a), e N (número de coleção nominal do eletrodo, $N= 0,37$), utilizando a Equação 7 calculou-se a seletividade.

$$H_2O_2\% = \frac{200 * \frac{I_a}{N}}{I_d + \frac{I_a}{N}} \quad (7)$$

O número de elétrons trocados ($n^\circ e^-$) para a reação RRO é calculado pela Equação 8.

$$n^\circ e^- = \frac{4 I_d}{(I_d + I_a)/N} \quad (8)$$

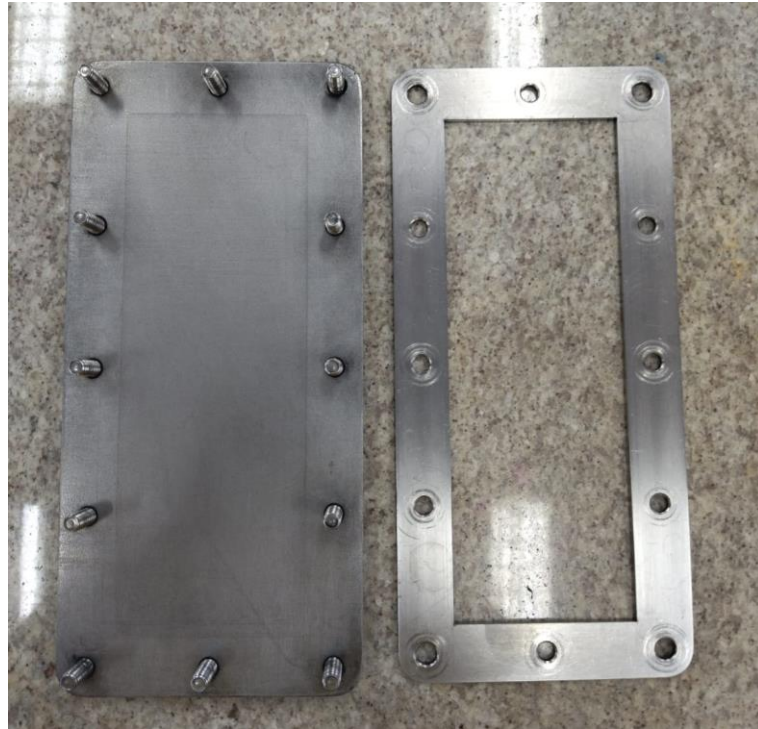
4.1.2 Produção de Eletrodos de Difusão Gasosa

Para construção do EDG de CPL6 e do EDG CPL6–1% MOF-Zr, primeiramente, pesou-se 1,6 g do material, que foi solubilizado com 25 mL de água ultrapura e em seguida homogeneizada com auxílio de um agitador mecânico com rotação fixa de 500 RPM mantida por 10 minutos.

Então foi adicionado PTFE (20% em relação a quantidade de massa final de 2g), que age como aglomerante hidrofóbico, na solução e agitada até completa homogeneização por 45 minutos.

Cortou-se um tecido de carbono nas medidas de 6,5 cm por 18,5 cm e ele foi posicionado no molde, Figura 8.

Figura 8. Molde para confecção de EDGs.



Fonte: O Autor

A tinta de carbono foi colocada sobre o tecido de carbono e espalhada com o auxílio de espátula, de modo a deixar o material bem disperso sob toda a superfície do tecido.

O tecido foi então colocado sobre uma base metálica e sobre ele foi colocado um segundo tecido de carbono de mesmas dimensões. Então uma segunda chapa metálica foi colocada por cima dos tecidos e eles foram levados à prensa a 290 °C por 15 minutos com 0,5 toneladas de pressão.

Decorrido esse tempo, o molde foi retirado da prensa, após resfriar, ele foi cortado em formato esférico como na Figura 9.

Figura 9. EDG cortado.



Fonte: O Autor

4.1.3 Eletrogeração de H_2O_2

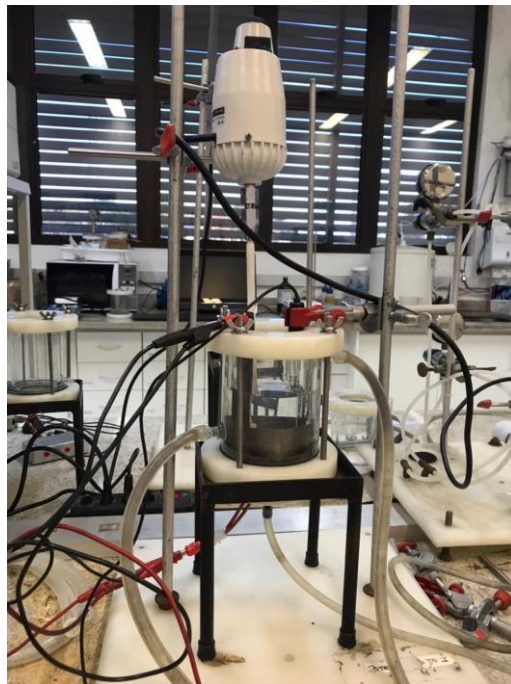
Para realização da eletrossíntese de H_2O_2 foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de compartimento único. Na montagem dela, foram posicionados o eletrodo de trabalho (EDG), fixado na base da célula (vide Figura 10), o contra eletrodo de titânio platinizado, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e um agitador mecânico (vide Figura 11).

Figura 10. Eletrodo de trabalho (EDG) fixado na base da célula.



Fonte: O Autor

Figura 11. Célula eletroquímica de bancada de três eletrodos com entrada de gás.



Fonte: O Autor

Primeiramente, os EDGs foram ativados através de cronopotenciometria, aplicando 2 A de corrente durante 15 minutos em 250 mL de solução eletrolítica, K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH 2,5).

Foi então realizada a cronopotenciometria em 250 mL de solução eletrolítica, K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH 2,5), durante o período de 90 minutos para ambos os EDGs aplicando densidades de corrente de 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} .

Os ensaios utilizaram um sistema potenciostato PGSTAT-302N com amplificador de corrente (Booster 10A) da Autolab/Metrohm, mostrados na Figura 12. Para realização das análises, em cada ensaio foram retiradas alíquotas de 0,2 mL da solução reacional nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos, a concentração de H_2O_2 em cada ponto foi determinada espectrofotometricamente (Varian Cary 50® UV-Vis) a 350 nm após a adição de 0,2 mL de amostra a 4 mL de molibdato de amônio 2,4 mmol L^{-1} .

Figura 12. Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N com Booster 10A



Fonte: O Autor

Com os dados obtidos nas eletrogerações, foram calculadas as eficiências Faradáica (EF) e o consumo de energético (CE) utilizando as equações 9 e 10.

Considerando os valores de massa de H_2O_2 (90 min de eletrólise) em g ($m_{H_2O_2}$), corrente aplicada em A (I), tempo de eletrólise (t) em s, 2 é o número estequiométrico de elétrons transferidos no processo, a constante de Faraday (F) (96486 mol^{-1}) e o potencial eletroquímico na célula (E_{cel}), as equações são dadas a seguir.

$$EF (\%) = \frac{m_{H_2O_2}}{m_{H_2O_2} \text{ Teórico}} * 100\% = \frac{m_{H_2O_2}}{I * t * \frac{34}{2F}} * 100\% \quad (9)$$

$$CE (kWh \text{ kg}^{-1}) = \frac{E_{\text{cel}} * I * t}{m_{H_2O_2}} \quad (10)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização por RRDE – Rotating Ring Disk Electrode.

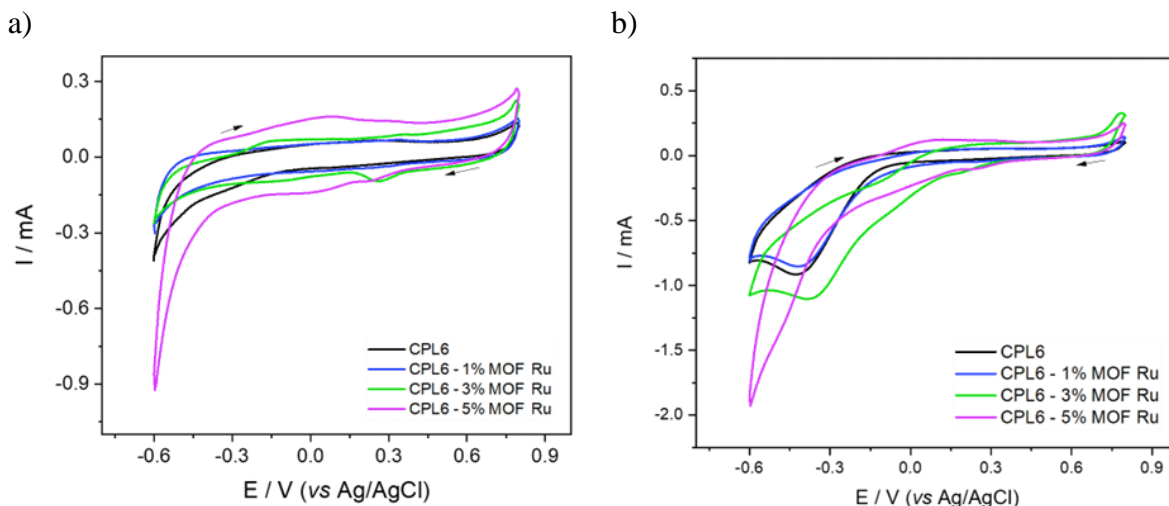
5.1.1 MOF-Ru

A Figura 13 mostra os resultados obtidos a partir das voltametrias cíclicas em N_2 (Figura 13 a) e em O_2 (Figura 13 b).

A voltametria cíclica em meio saturado com N_2 é feita para garantir que não há O_2 solubilizado na solução. Observa-se que em potenciais mais negativos do que -0,6 V não ocorre aumento de corrente e em potencial de 0,8 V, ocorre a reação de oxidação do H_2O gerando O_2 . Observa-se também um pico em 0,3 V pela modificação de 3%, indicando par redox atribuídos ao material modificador, MOF-Ru, provavelmente pela oxidação e redução dos grupos -C-O, assim como no trabalho de Moreira (2018). Em menor porcentagem de modificação, esse mesmo pico pode não ser observado devido à baixa concentração de MOF-Ru.

Observando a voltametria cíclica saturada com O_2 (Figura 13 b), observa-se também o pico em 0,3 V já vistos na voltametria em meio saturado com N_2 , sendo então gerados por pares redox presentes no modificador. Pode-se perceber também que para as modificações em 1% e 3% não houve mudança no perfil da voltametria cíclica em relação a do CPL6, indicando que a modificação não causou alteração nas propriedades do carbono, assim permanecendo com suas propriedades eletroquímicas. Um pico em -0,4V é observado em todas as modificações e no carbono não modificado. esse pico está relacionado a RRO via $2e^-$. Nota-se a presença de um pico em +0,2V provavelmente referente à adsorção do O_2 nos sítios ativos do carbono (SILVA, 2023; TREVELIN, 2016).

Figura 13. (a) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Ru na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com N₂. (b) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CP com MOF-Ru na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com O₂.



Fonte: O Autor

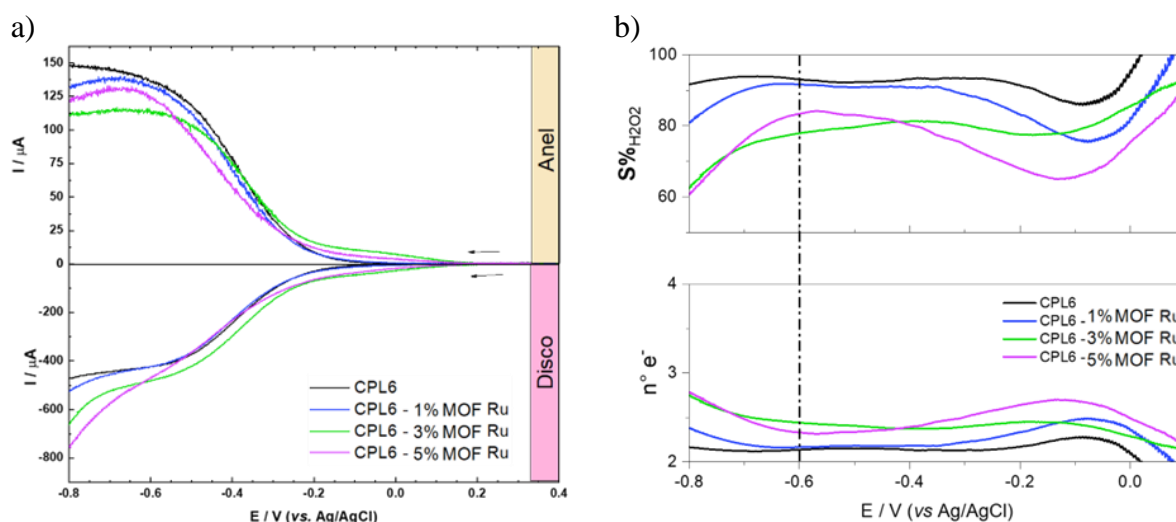
Voltametrias de varredura linear (LSV), foram obtidas no intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs. Ag/AgCl) aplicados no disco do RRDE (Figura 14 a). Essa figura se refere à LSV conduzida com rotação de 900 rpm. É importante notar que são registradas duas curvas, as quais são referentes ao disco e ao anel. No disco, os valores de correntes registrados são referentes à reação de redução do oxigênio (RRO) e possíveis reações acopladas; enquanto no anel do RRDE, um potencial constante de +1 V (vs. Ag/AgCl) é aplicado, onde os valores de correntes detectados são referentes a oxidação do H₂O₂. Desta forma, os gráficos de voltametria de varredura linear, apresentam um perfil dividido em duas partes: a superior referente a corrente do anel e a inferior referente a corrente do disco.

No potencial de aproximadamente -0,3 V (vs Ag/AgCl) há a redução do oxigênio no disco e assim há geração de H₂O₂, o CPL6 dentre os materiais estudados foi o que apresentou maior valor de corrente obtido no anel, que indicam maior eficiência na geração de H₂O₂ e maiores quantidades de H₂O₂ detectado. Além disso, no anel, a partir de aproximadamente -0,6 V (vs Ag/AgCl), nota-se uma tendência para a queda nos valores de corrente do material modificado em todas as porcentagens, isso acontece, pois, a partir desse potencial a RRO tende a acontecer via 4e⁻.

Para avaliar a performance dos materiais, as respectivas seletividades foram calculadas, e estão apresentadas na Figura 14 b, juntamente com o número de elétrons envolvido na reação

para cada material. Como resultado, a seletividade do CPL6 calculado foi de 93,0%, sendo próxima do CPL6-1% MOF Ru, sendo de 91,5%. Entretanto com o aumento na porcentagem de modificação nota-se a tendência da diminuição de seletividade para H_2O_2 , corroborando com os dados obtidos pela LSV (Figura 13 a). Os resultados de seletividade e número de elétrons também foram compilados na Tabela 3.

Figura 14. (a) Voltametria de varredura linear (LSV) em O_2 , K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , pH 2,5; eletrodo disco anel rotatório (RRDE), para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Ru. (b) Seletividade do carbono com 1,0%, 3,0% e 5,0% de MOF-Ru modificado e do CPL6 para a eletrogeração de H_2O_2 .



Fonte: O Autor

Os resultados de número de elétrons envolvidos na reação estão coerentes com os resultados de seletividade obtidos. O CPL6 apresenta número de elétrons envolvidos mais próximo de $2e^-$, que é a reação de interesse, do que qualquer modificação com MOF-Ru, assim mostrando que a modificação do CPL6 pelo MOF-Ru é ineficiente para aumento de eficiência e seletividade na eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Tabela 3. Seletividade, número de elétrons, valores de corrente de anel e de disco utilizando CPL6 e CPL6-MOF Ru.

	S (%)	nº e ⁻	I _{anel} (µA)	I _{disco} (µA)
CPL6	93,0	2,1	150	470
CPL6-1% MOF Ru	91,5	2,2	131	524
CPL6-3% MOF Ru	77,7	2,4	111	653
CPL6-5% MOF Ru	83,4	2,3	122	755

Fonte: O Autor

5.1.2 MOF-Zr

A Figura 15 mostra os resultados obtidos a partir das voltametrias cíclicas em N₂ (Figura 15 a) e em O₂ (Figura 15 b).

A voltametria cíclica em meio saturado com N₂ (Figura 15 a) é feita para garantir que não há O₂ solubilizado na solução. Observa-se que em potenciais mais negativos do que -0,6 V não ocorre aumento de corrente e em potencial de 0,8 V, ocorre a reação de oxidação do H₂O gerando O₂. Observa-se também 2 picos em 0,3 V, um de oxidação e um de redução, pela modificação de 1 e 3%, provavelmente pela presença de grupos oxigenados atribuídos ao material modificador, MOF-Zr. Esses mesmos picos não aparecem para a modificação de 5%, provavelmente porque a maior concentração do modificador pode ter levado a aglomeração do mesmo devido a parte orgânica do material, esse comportamento já foi registrado na literatura para materiais orgânicos (MOREIRA, 2018).

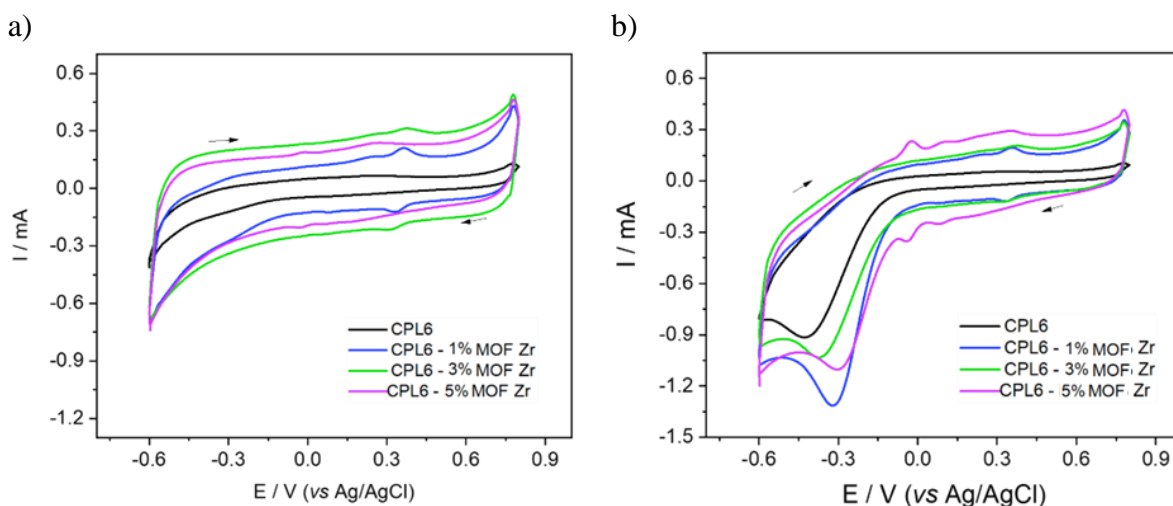
Observa-se que em meio saturado com O₂, há picos de pares redox pela presença de O₂ no meio. Além disso, nota-se a presença de picos de oxidação e redução em todas as amostras modificadas com diferentes porcentagens de MOF-Zr.

Além disso, os picos presentes entre aproximadamente -0,4 V e -0,3 V na Figura 15 b são relativos à ocorrência da RRO. A modificação do CPL6 pelo MOF-Zr levou ao deslocamento deste pico para valores mais positivos por causa da modificação no material com MOF-Zr.

Através da modificação de 5%, nota-se (Figura 15b) a presença de dois picos em 0 V que não estão presentes na voltametria em meio saturado com N₂. Existem duas explicações para isso, esses podem estar relacionados a oxidação e redução do Zr do modificador, que, pela presença em menor quantidade no MOF-Zr, só se torna visível na maior modificação. Outra

possibilidade é a adsorção de O_2 em sítios ativos do material modificado devido ao sinergismo do MOF-Zr com a matriz de carbono.

Figura 15. (a) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Zr na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com N_2 . (b) Voltametrias cíclicas para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Zr na faixa de potencial de +0,8 a -0,6 V vs Ag/AgCl em meio saturado com O_2 .



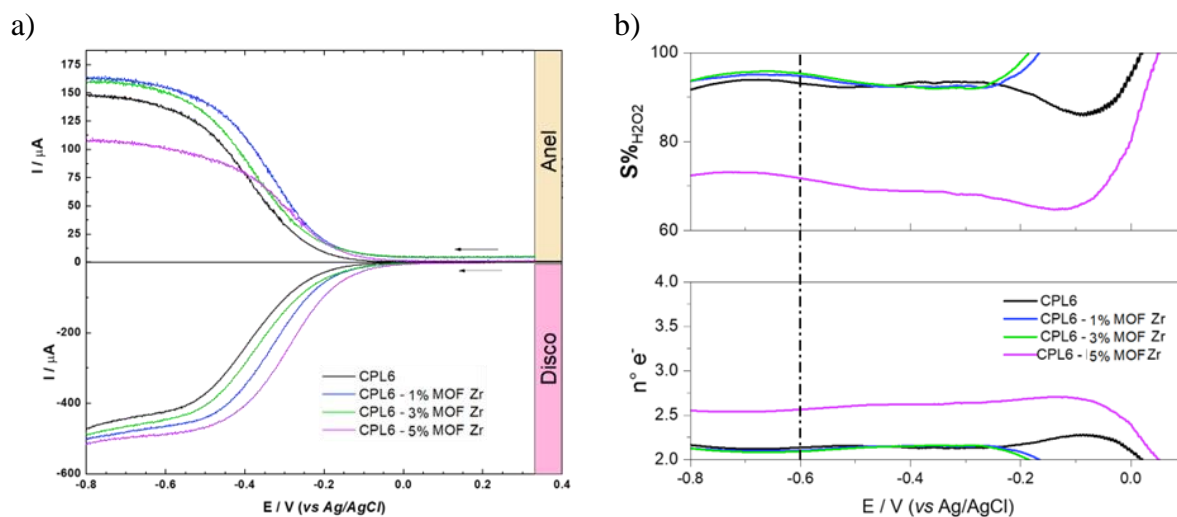
Fonte: O Autor

LSVs foram obtidas no intervalo de potencial de +0,4 a -0,8 V (vs. Ag/AgCl) aplicados no disco do RRDE (Figura 16 a). No potencial de aproximadamente -0,3 V (vs Ag/AgCl) há a geração de peróxido de hidrogênio no disco e a sua redução no anel para o CPL6. Nos materiais modificados esse início é deslocado para valores mais positivos. Os valores registrados no anel se referem a H_2O_2 gerado no disco que é oxidado. A corrente máxima de anel obtida pelo carbono não modificado foi de 150 μA , enquanto a máxima corrente obtida foi através da modificação de 1,0%, sendo de 160 μA .

Como resultado, nota-se que houve maior corrente no anel para o CPL6-1,0% e 3,0% MOF Zr do que com o CPL6 (Figura 16 a), mostrando melhora no efeito catalítico do material.

Assim, foram calculadas a seletividade do material modificado e do CP puro (Figura 16 b). Como resultado, a seletividade do CPL6 é de 93%, sendo próxima da eficiência do carbono modificado com 1,0% e 3,0% que foram de 94,7% e 95,5% respectivamente. Apenas a modificação com 5,0% de MOF-Zr mostrou seletividade bastante abaixo dos outros casos com 71,8%. Os resultados de seletividade e número de elétrons também foram compilados na Tabela 4.

Figura 16. (a) Voltametria de varredura linear (LSV) em O_2 , K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , pH 2,5; eletrodo disco anel rotatório (RRDE), para as diferentes porcentagens de modificação do CPL6 com MOF-Zr. (b) Seletividade do carbono com 1,0%, 3,0% e 5,0% de MOF-Zr modificado e do CPL6 para a eletrogeração de H_2O_2 .



Fonte: O Autor

Os resultados de número de elétrons envolvidos na reação estão coerentes com os resultados de seletividade obtidos. O CPL6 e o CPL6-1% e 3% MOF Zr apresentam número de elétrons envolvidos mais próximo de $2e^-$, que é a reação de interesse, do que o CPL6-5% MOF Zr.

Tabela 4. Seletividade, número de elétrons, valores de corrente de anel e de disco utilizando CPL6 e CPL6-MOF Zr.

	S (%)	N	$I_{\text{anel}} (\mu A)$	$I_{\text{disco}} (\mu A)$
CPL6	93,0	2,1	150	470
CPL6 -1% MOF Zr	94,7	2,1	160	501
CPL6 -3% MOF Zr	95,5	2,1	160	488
CPL6 -5% MOF Zr	71,8	2,6	110	513

Fonte: O Autor

Analisando os resultados da voltametria linear e do cálculo de seletividade, tendo em vista a alta seletividade para H_2O_2 e, principalmente, o ganho energético, ou seja, menor demanda de energia para a eletrogeração do oxidante de interesse, a modificação com 1,0% e

3% de MOF-Zr mostraram-se interessantes para a próxima etapa, confecção de EDG para ser aplicado em célula de bancada. Assim, como ambas as porcentagens de modificação demonstraram mesma seletividade e performance muito similares, a modificação com 1% de MOF-Zr se mostra mais promissora entre ambos, por ser utilizar menor quantidade de modificador.

Comparando com resultados da literatura, a modificação do CPL6 com MOF-Zr, mostra-se eficaz, sendo um material promissor para modificação de EDGs. Além disso, MOFs, como já explicitado, são muito versáteis de acordo com seus metais e ligantes orgânicos, sendo assim, outros dessa categoria podem ser utilizados para tal finalidade.

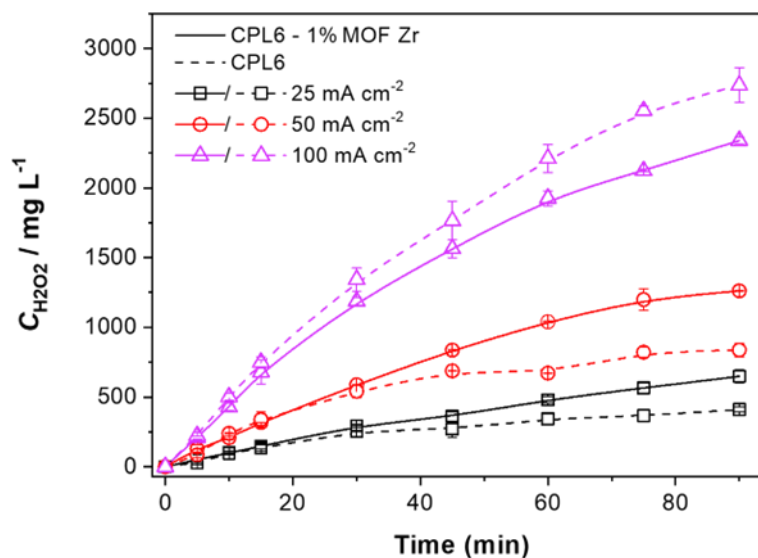
Assim, a partir do estudo eletroquímico da RRO utilizando um eletrodo disco/anel rotatório (RRDE), que mostraram que o material favorece a RRO via $2e^-$, tem-se como próximo passo a realização da confecção do EDG para o estudo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio usando o modificador catalítico MOF-Zr 1,0%.

5.2 Produção de Eletrodos de Difusão Gasosa e quantificação de H_2O_2 produzido para EDG modificado e não modificado

A Figura 17, mostra a eletrogeração de H_2O_2 dos EDGs CPL6 e CPL6-1% MOF Zr aplicando densidades de corrente de 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} .

Os resultados obtidos, demonstram que a modificação do CPL6 com 1,0% MOF Zr levou ao aumento da eletrogeração de H_2O_2 em 34,1%, para densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} e 30,8% para densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . Contudo o aumento da densidade de corrente para 100 mA cm^{-2} levou a menor geração de H_2O_2 através do CPL6-1% MOF Zr em relação ao CPL6.

Figura 17. Variação da concentração de H_2O_2 eletrogerado em densidades de corrente 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} em função do tempo para o EDG de CPL6 e EDG de CPL6 + MOF-Zr (CPL6-1% MOF Zr). Eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



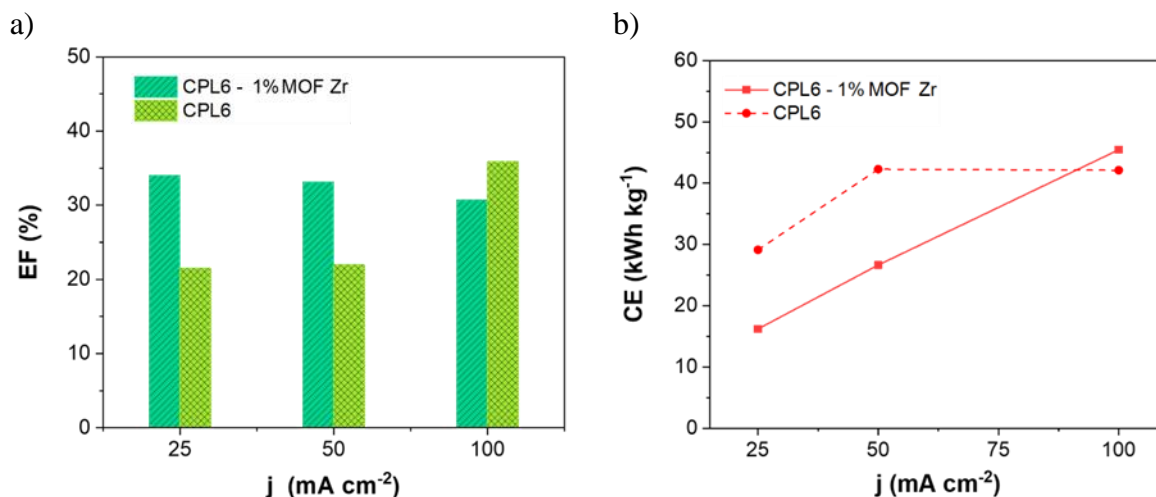
Fonte: O Autor

A Figura 18 (a) indica a eficiência Faradáica para eletrogeração de H_2O_2 nas diferentes densidades de corrente. Nota-se que o CPL6-1 % MOF Zr obteve maior eficiência para 25 e 50 mA cm^{-2} , 34,07% e 33,14% respectivamente. Já o CPL6 obteve 35% de eficiência para densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , um pouco maior em relação a do CPL6-1% MOF Zr nas menores densidades.

A Figura 18 (b) indica o consumo de energia demandado para a eletrogeração em cada densidade de corrente. Nota-se o menor consumo energético para o CPL6-1% MOF Zr em relação ao CPL6 para as duas menores densidades de corrente, o que é relacionado com a maior produção de H_2O_2 por esse material nessas densidades de corrente em relação ao material não modificado. Já para 100 mA cm^{-2} há uma mudança no comportamento e o CPL6 consome menos energia para o processo, afinal nessa densidade de corrente há maior geração através do CPL6 em relação ao material modificado.

Além disso, percebe-se que o aumento de densidade de corrente levou ao maior consumo energético para o CPL6-1% MOF Zr. Entretanto, em 100 mA cm^{-2} o CPL6 apresentou menor consumo energético em relação a densidade anterior.

Figura 18. (a) Eficiência Faradáica (EF) e (b) consumo de energia (CE) obtidos a partir da eletrogeração de H_2O_2 por CPL6 e CPL6-1% MOF Zr como função de densidade de corrente aplicada. Condições aplicadas - K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5



Fonte: O Autor

Como pode ser observado na Figura 18 e nos valores compilados na Tabela 5, foi possível obter eficiências Faradáica próximas para o CPL6 (35,93%) e para o CPL6-MOF 1% Zr (34,07%). Entretanto, essa eficiência para o CPL6-1% MOF Zr foi obtida em 25 mA cm^{-2} , enquanto para o CPL6 foi necessário aplicar 100 mA cm^{-2} , quatro vezes mais do que para o CPL6-1% MOF Zr, demonstrando ganho energético em relação ao material não modificado.

Tabela 5. Concentração máxima de H_2O_2 , potencial, eficiência Faradáica e consumo energético obtidos para diferentes densidades de corrente utilizando EDG de CPL6 e CPL6-1% MOF Zr.

	(mA cm^{-2})	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{90\text{min}} \pm s$ (mg L^{-1})	$E_{90 \text{ min}}$ (V)	EF (%)	C.E. (kWh kg^{-1})
CPL6	25	$410,0 \pm 18,5$	3,654	21,54	29,12
	50	$837,3 \pm 49,8$	5,913	21,99	42,28
	100	$2736,29 \pm 125,12$	9,372	35,93	42,1
CPL6-1% MOF Zr	25	$647,38 \pm 44,56$	3,764	34,07	16,19
	50	$1261,59 \pm 1,13$	5,602	33,14	26,63
	100	$2339,67 \pm 25,55$	8,864	30,72	45,44

s = desvio padrão

Fonte: O Autor

Silva *et al.* (2023) modificaram CPL6 com 2,0% de BTDA e conduziu eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino, obtendo melhores resultados a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} em termos de concentração de H_2O_2 após 90 minutos de eletrólise ($275,8 \text{ mg L}^{-1}$), eficiência de corrente de 14,4% e consumo energético de $47,85 \text{ kWh kg}^{-1}$. O aumento de densidade de corrente levou a menor geração de H_2O_2 e menores eficiências Faradáica. Já Valim *et al.* (2021) estudaram a modificação de carbono com óxidos de rutênio e nióbio. A eletrogeração em meio ácido através de carbono modificado com 5% de $\text{Ru}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$ obteve melhores resultados em densidade de 100 mA cm^{-2} em termos de concentração de H_2O_2 após 120 minutos de eletrólise ($281,6 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, nota-se que o CPL6-MOF 1% Zr obteve melhores resultados tanto em termos de concentração final de H_2O_2 , quanto em eficiência de corrente e consumo energético.

Assim, a modificação do CPL6 com 1,0% MOF-Zr mostrou-se promissora para a eletrogeração de H_2O_2 ao obter eficiência de corrente próxima ao CPL6, porém com melhor eficiência de corrente e menor consumo energético, o que é coerente com o estudo inicial do material pelo RRDE, onde a maior vantagem analisada pela modificação do material foi o ganho energético que ele proporcionou.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos estudos caracterização eletroquímica com eletrodo de disco – anel rotatório (RRDE) do Carbono Printex modificado com MOF-Ru em porcentagens de 1,0%, 3,0% e 5,0%, pode-se observar menores valores de corrente no anel para todas as porcentagens de modificação, indicando menor atividade para a RRO via $2e^-$. Além disso, a seletividade do material modificado foi menor do que o material não modificado, mostrando-se, assim, ineficiente para a eletrogeração de H_2O_2 . Já a partir dos estudos de caracterização eletroquímica do Carbono Printex modificado com MOF-Zr em porcentagens de 1,0%, 3,0% e 5,0%, foram obtidos maiores valores de corrente para a modificação com 1,0% e 3,0%, indicando sua maior atividade para a RRO via $2e^-$. Em termos de seletividade para H_2O_2 a partir dessas modificações foram obtidos valores de 94,7% e 95,5% respectivamente, em comparação ao carbono Printex sem modificação que foi de 93,0%. Assim, mesmo com a alta seletividade do CPL6, a modificação dele com MOF-Zr possibilitou o aumento da seletividade do material.

A partir do estudo da eletrogeração de H_2O_2 através de EDG modificado com MOF-Zr (CPL6-1% MOF Zr) obteve-se eficiência Faradáica de 34,1% e consumo de $16,19 \text{ kWh kg}^{-1}$ em densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} enquanto apenas em 100 mA cm^{-2} foi possível obter eficiência Faradáica de 35,93%, ou seja, a uma densidade de corrente quatro vezes maior, demonstrando o ganho energético que a modificação ocasionou.

Assim fica claro que o CPL6-1% MOF Zr é um material catódico promissor para a aplicação na produção de EDG com o objetivo de produzir H_2O_2 *in situ*. Sugere-se para futuros trabalhos a aplicação desse EDG CPL6-1% MOF Zr na degradação de poluentes através de processos eletroquímicos oxidativos avançados.

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, A. J.; FAJARDO, A. S.; KRONKA, M. S.; GARCIA-SEGURA, S.; LANZA, M. R. V. Effect of electrochemically-driven technologies on the treatment of endocrine disruptors in synthetic and real urban wastewater. **Electrochimica Acta**, v. 376, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138034>
- [2] SANTOS, A. J.; KRONKA, M. S.; FORTUNATO, G. V.; LANZA, M. R. V. Recent advances in electrochemical water technologies for the treatment of antibiotics: a short review. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, 2021. DOI: [10.1016/j.coelec.2020.100674](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100674).
- [3] PINHEIRO, A. C. N.; BERNARDINO, T. S.; BIMBI JUNIOR, F. E.; LANZA, M. R. V.; BARROS, W. R. P. Enhanced electrodegradation of the sunset yellow dye in acid media by heterogeneous photoelectro-fenton process using Fe₃O₄ nanoparticles as a catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, Feb. 2020. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103621](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103621).
- [4] MOREIRA, J. **Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com quinonas (metil-p-benzoquinona, antraquinona-2-ácido carboxílico e ácido antraflávic) e azocomposto (Sudan Red 7B)**. 2018. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI: [10.11606/T.75.2019.tde-14032019-100953](https://doi.org/10.11606/T.75.2019.tde-14032019-100953).
- [5] NASCIMENTO, R. F. et al. (Org.). **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 03 abr. 2021.
- [6] FLORES, R. G. **Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008. Acesso em: 03 abr. 2021.
- [7] SILVA, T. O. **Estudo da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio em reatores eletroquímicos utilizando eletrodo de difusão gasosa de carbono amorfo com benzofenona**. 2023. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023. DOI: [10.11606/T.75.2023.tde-10112023-161432](https://doi.org/10.11606/T.75.2023.tde-10112023-161432).
- [8] HOU, H.; ZENG, X.; ZHANG, X. Production of hydrogen peroxide through photocatalytic processes: a critical review of recent advances. **Angewandte Chemie: international edition**. V. 59, n. 40, p. 17356-17376, Sept. 2020. DOI: [10.1002/anie.201911609](https://doi.org/10.1002/anie.201911609).

- [9] HYDROGEN peroxide market research, 2031. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/hydrogen-peroxide-market-A09665>. Acesso em: 24 de abril de 2024.
- [10] BU, Y.; WANG, Y.; HAN, G.; ZHAO, Y.; GE, X.; LI, F.; ZHANG, Z.; ZHONG, Q.; BAEK, J. Carbon-based electrocatalysts for efficient hydrogen peroxide production. **Advanced Materials**, v. 33, n. 49, Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.2021>.
- [11] PERRY, S. C.; MAVRIKIS, S.; WANG, L.; PONCE DE LEÓN, C. Future perspectives for the advancement of electrochemical hydrogen peroxide production. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 30, Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100792>
- [12] SANTOS, G. O. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MONTES, I. S.; SOUTO, R. S.; KRONKA, M. S.; LANZA, M. R. V. Recent advances in H₂O₂ electrosynthesis based on the application of gas diffusion electrodes: challenges and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 36, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101124>.
- [13] SILVA, F. L. **Estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos de difusão gasosa modificados com 9,10-fenantraquinona para aplicação no tratamento de efluentes contendo os antibióticos amoxicilina e ampicilina**. 2018. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI: 10.11606/T.75.2018.tde-22102018-175317.
- [14] MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-Fenton**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. DOI: 10.11606/D.75.2013.tde-23042013-112727.
- [15] LEE, O.-M.; KIM, H. Y.; PARK, W.; KIM, T.-H.; YU, S. A Comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 201-208, 2015.
- [16] PARK, K.-Y.; CHOI, S.-Y.; LEE, S.-H.; KWEON, J.-H.; SONG, J.-H. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna*. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 314–321, Aug. 2016.
- [17] TREVELIN, L. C. **Síntese de óxidos metálicos binários suportados em carbono amorfo (printex 6L) para a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016. DOI: 10.11606/D.75.2016.tde-23052016-103235.
- [18] SIMAS, P. S.; ANTONIN, V. S.; PARREIRA, L. S.; HAMMER, P.; SILVA, F. L.; KRONKA, M. S.; VALIM, R. B.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Carbon

modified with vanadium nanoparticles for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**, v. 8, p. 311-320, 2017.

- [19] ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua** - an interdisciplinary journal of applied science, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016. DOI: 10.4136/ambi-agua.1862
- [20] TRENCH, A. B.; FERNANDES, C. M.; MOURA, J. P. C.; LUCCHETTI, L. E. B.; LIMA, T. S.; ANTONIN, V. S.; ALMEIDA, J. M.; AUTRETO, P.; ROBLES, I.; MOTHEO, A. J.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Hydrogen peroxide electrogeneration from O₂ electroreduction: a review focusing on carbon electrocatalysts and environmental applications. **Chemosphere**, v. 352, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.141456>.
- [21] WANG, J.; LI, C.; RAUF, M.; LUO, H.; SUN, X.; JIANG, Y. Gas diffusion electrodes for H₂O₂ production and their applications for electrochemical degradation of organic pollutants in water: a review. **Science of The Total Environment**, v. 759, Mar. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.1434.
- [22] ZHANG, Z.; MENG, H.; WANG, Y.; SHI, L.; WANG, X.; CHAI, S. Fabrication of graphene@graphite-based gas diffusion electrode for improving H₂O₂ generation in electro-fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 112-120, Jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.048>.
- [23] CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; GONÇALVES, R.; GUARALDO, T. T.; PAIVA, R. S.; PEREIRA, E. C.; LANZA, M. R. V. Oxygen reduction reaction: semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black. **Carbon**, v. 156, Jan. 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.036.
- [24] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A Comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon**, v.49, n. 8, p. 2842-2851, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.014>.
- [25] SILVA, T. O.; GOULART, L. A.; SÁNCHEZ-MONTES, I.; SANTOS, G. O. S.; SANTOS, R. B.; COLOMBO, R.; LANZA, M. R. V. Using a novel gas diffusion electrode based on PL6 carbon modified with benzophenone for efficient H₂O₂ electrogeneration and degradation of ciprofloxacin. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, Jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.140697>.
- [26] MOREIRA, J.; BOCALON LIMA, V.; ATHIE GOULART, L.; LANZA, M. R. V. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: Quinones and azo compounds employed as redox modifiers. **Applied Catalysis B: environment and energy**, v. 248, p. 95–107, July 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.01.071>.

- [27] CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta₂O₅. **Applied Catalysis A: general**, v. 517, p. 161–167, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2016.03.013>.
- [28] KRONKA, M. S.; FORTUNATO, G. V.; MIRA, L.; SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Using Au NPs anchored on ZrO₂/carbon black toward more efficient H₂O₂ electrogeneration in flow-by reactor for carbaryl removal in real wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, pt. 4, Jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139598>
- [29] DANYU, Z.; LIU, T.; KASI, Y.; LIU, C.; YUANFENG, W. Selective H₂O₂ production on N-doped porous carbon from direct carbonization of metal organic frameworks for electro-Fenton mineralization of antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, V. 383, Mar. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123184.
- [30] MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCÍA, H. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework functionality and design. **Angewandte Chemie: international edition**. Apr. 2019. DOI: 10.1002/anie.201902229.
- [31] MESHKAT, S.; KALIAGUINE, S.; RODRIGUE, D. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation. **Separation and Purification Technology**, v. 235, Mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116150>.
- [32] THIAM, A.; LOPEZ-RUIZ, J.A.; BARPAGA, D.; GARCIA-SEGURA, S. The Surge of metal–organic-framework (MOFs)-based electrodes as key elements in electrochemically driven processes for the environment. **Molecules**, v. 26, n. 18, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26185713>.
- [33] ZHANG, D., LIU, T., YIN, K., LIU, C., & WEI, Y. (2019). Selective H₂O₂ production on N-doped porous carbon from direct carbonization of metal organic frameworks for electro-Fenton mineralization of antibiotics. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, 2020. DOI:10.1016/j.cej.2019.123184
- [34] FREM, R.; ARROYOS, G.; FLOR, J.; ALVES, R.; LUCENA, G.; SILVA, C.; COURA, M. MOFs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 10, dez. 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170285.
- [35] IRIKURA, K.; PERINI, J. A. L.; FLOR, J. B. S.; FREM, R. C. G.; ZANONI, M. V. B. Direct synthesis of Ru₃(BTC)₂ metal-organic framework on a Ti/TiO₂NT platform for improved performance in the photoelectroreduction of CO₂. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 43, Jan. 2021. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101364.
- [36] CHUI, S. S.-Y.; LO, S. M.-F.; CHARMANT, J. P.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. A Chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA)₂ (H₂O)₃]_n. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150. DOI: 10.1126/science.283.5405.1148.

- [37] NOEI, H.; KOZACHUK, O.; AMIRJALAYER, S.; BUREEKAEW, S.; KAUER, M.; SCHMID, R.; MARLER, B.; MUHLER, M.; FISHER, R. A.; WANG, Y. CO adsorption on a mixed-valence ruthenium metal–organic framework studied by UHV-FTIR spectroscopy and DFT calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5658–5666. DOI: 10.1021/jp3056366.
- [38] WADE, C. R.; DINCĂ, M. Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO₂ adsorption of the isostructural series of metal–organic frameworks M₃(BTC)₂ (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). **Dalton Transactions**, v. 41, n. 26, p. 7931–7938, 2012. DOI: 10.1039/c2dt30372h.
- [39] GUL-E-NOOR, F.; JEE, B.; MENDT, M.; HIMSL, D.; PÖPPL, A.; HARTMANN, M.; JÜRGEN, H.; KRAUTSCHEID, H.; BERTMER, M. Formation of mixed metal Cu₃–xZn_x(btc)₂ frameworks with different zinc contents: incorporation of Zn²⁺ into the metal–organic framework structure as studied by solid-state NMR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 20866–20873. DOI: 10.1021/jp3054857.
- [40] GOTTHARDT, M. A.; SCHOCH, R.; WOLF, S.; BAUER, M.; KLEIST, W. Synthesis and characterization of bimetallic metal–organic framework Cu–Ru-BTC with HKUST-1 structure. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 2052–2056, 2015. DOI: 10.1039/c4dt02491e.
- [41] CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. A New zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.
- [42] WINARTA, J.; SHAN, B.; MCINTYRE, S. M.; YE, L.; WANG, C.; LIU, J.; MU, B. A Decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal MOF. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 2, p. 137–1362, Dec. 2019. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00955.
- [43] KATZ, M. J.; MOON, S.-Y.; MONDLOCH, J. E.; BEYZAVI, M. H.; STEPHENSON, C. J.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Exploiting parameter space in MOFs: A 20-fold enhancement of phosphate-ester hydrolysis with UiO-66-NH₂. **Chemical Science**, v. 6, p. 2286–2291, 2015.
- [44] ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A.N. Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review. **Chemosphere**, v. 225, p. 588–607, June 2019.
- [45] WANG, F.; HU, S. Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, p. 4228–4235, 2006.
- [46] SÁNCHEZ-MONTES, I.; SANTOS, G. O. S.; SILVA, T. O.; COLOMBO, R.; LANZA, M. R. V. An Innovative approach to the application of electrochemical processes based

on the in-situ generation of H₂O₂ for water treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 392, n. 11, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136242>.

- [47] VALIM, R. B.; TREVELIN, L. C.; SPERANDIO, D. C.; CARNEIRO, J. F.; SANTOS, M. C.; RODRIGUES, L. A.; LANZA, M. R. Using carbon black modified with Nb₂O₅ and RuO₂ for enhancing selectivity toward H₂O₂ electrogeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, Dec. 2021.