

Efeito da razão água/ácido sulfúrico na eletroquímica de superfícies de diamante.

Karla C. de Freitas Araújo (IC),¹ Hamilton Varela (PQ),² Djalma R. da Silva (PQ),¹ Carlos A. Martínez-Huitle (PQ)^{1,*}.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Instituto de Química - IQ/UFRN Campus Universitário - Lagoa Nova - CEP 59.072-970, Natal, RN.

Palavras Chave: eletrodo de diamante, persulfato, efeito da água, ácido sulfúrico.

Introdução

Em diferentes aplicações eletroquímicas, é o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), o que mais se destaca; já que este material tem boa condutividade, possui fracas propriedades de adsorção e é considerado um eletrodo não ativo ideal, pois apresenta alto sobrepotencial de desprendimento de oxigênio. O DDB possui uma alta estabilidade em meios aquosos fortemente ácidos, produzindo radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) durante a oxidação da água e estes não são adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo.¹

Processo semelhante ocorre para formação de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na superfície do DDB. Em uma solução aquosa $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}$ além da formação de $\cdot\text{OH}$, há formação de persulfato. Os sulfatos presentes em solução (SO_4^{2-}) são oxidados, na superfície do eletrodo, em persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).¹ Entretanto, um segundo mecanismo pode ser hipotetizado, este propõe que os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) gerados pela oxidação da água, podem reagir com o sulfato já presente em solução para produzir persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Assim, motivados pela pesquisa desenvolvida referente ao efeito da água em ácido concentrado usando o eletrodo de Pt,² este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da água, através de técnicas eletroquímicas, quando adicionada ao H_2SO_4 concentrado, a fim de verificar a possível ocorrência do segundo mecanismo na produção de persulfato. Foram realizados estudos de voltametria cíclica e curvas de polarização para entender os comportamentos do eletrodo de DDB quando H_2SO_4 concentrado é usado, bem como, quando são desenvolvidas adições de água nesse ácido.

Resultados e Discussão

Como mostra a Figura 1, não existe sinal referente a processos eletroquímicos quando o H_2SO_4 concentrado foi avaliado (curva tracejada). Entretanto, à medida que diferentes concentrações de água são investigadas, dois efeitos foram observados: (i) Nas três primeiras adições de água

um sinal é produzido a 0,9V; e o mesmo desaparece com o aumento da concentração de água no ácido concentrado. No entanto, um novo sinal é produzido a 1,1V, e continua aumentando até a última adição. (ii) O potencial de desprendimento do oxigênio se desloca a potenciais mais positivos conforme as adições de água no H_2SO_4 concentrado.

Assim, o primeiro efeito pode ser atribuído a produção de $\cdot\text{OH}$,¹ devido ao aumento da concentração de água no H_2SO_4 concentrado. Nas adições sucessivas, a produção de O_2 foi deslocada, pois a água oxidou-se rapidamente, produzindo uma maior quantidade de $\cdot\text{OH}$. Entretanto, acompanhando a adição de água, apareceu um novo sinal (segundo efeito). Esse sinal foi atribuído à produção de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

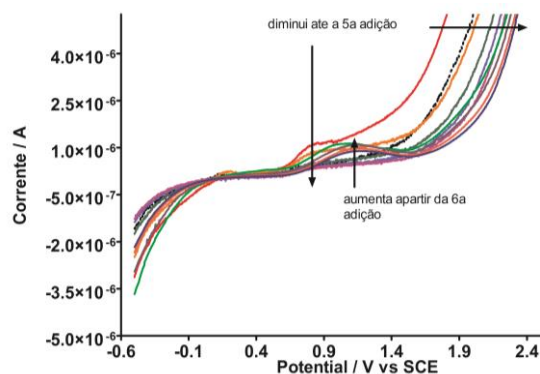


Figura 1. Curvas de polarização durante as adições de água em H_2SO_4 concentrado usando DDB.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a produção de persulfato é factível a partir da reação entre os radicais $\cdot\text{OH}$ e os SO_4^{2-} em solução.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP.

¹ Brillas, E. e Martínez-Huitle, C. A. (Eds); *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*, Wiley, New York, 2011.

² Camargo, A.P.M.; Previdello, B.A.F.; Varela, H. e Gonzalez, E.R.; *Electrochem. Comm.* 2010, 12, 140.