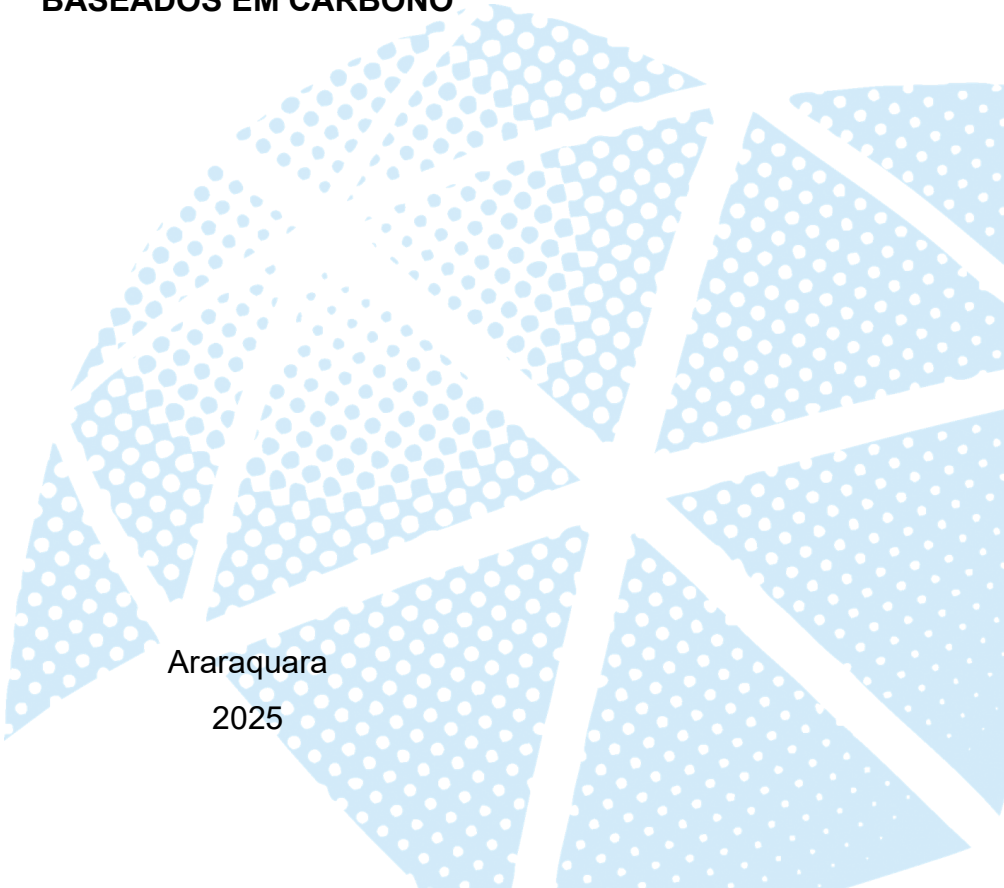


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

JOÃO VITOR PERUCCI STURARO

**ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE SO₂ SOBRE ELETRO-CATALISADORES
BASEADOS EM CARBONO**

Araraquara
2025



JOÃO VITOR PERUCCI STURARO

**ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE SO₂ SOBRE ELETRO-CATALISADORES
BASEADOS EM CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. André Henrique
Baraldi Dourado

Araraquara

2025

S935e	Sturaro, João Vitor Perucci Estudo da Eletrooxidação de SO₂ sobre Eletro-Catalisadores Baseados em Carbono / João Vitor Perucci Sturaro. -- Araraquara, 2025 42 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientador: André Henrique Baraldi Dourado 1. Eletrocatalise. 2. Energia limpa. 3. Poluentes. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Dados fornecidos pelo autor(a).

JOÃO VITOR PERUCCI STURARO

**ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE SO₂ SOBRE ELETRO-CATALISADORES
BASEADOS EM CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Data da defesa: 08/12/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Dedico este trabalho à minha família em especial aos meus pais, cujo apoio incondicional, incentivo constante e crença em mim foram os pilares que me sustentaram em cada etapa desta jornada. Sem o sacrifício e o amor de vocês, eu não estaria aqui hoje realizando esse sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado, meu orientador, pelo apoio, incentivo e por sempre acreditar em mim. Ele me guiou com paciência, clareza e muita dedicação, e foi essencial para que este trabalho acontecesse.

Sou muito grato ao Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi e ao Marco Roberto Guerreiro Júnior pela parceria entre os laboratórios e pelo fornecimento dos materiais de grafeno. Além disso, agradeço especialmente ao Marco por ter me ensinado, com muita calma e disposição, como preparar os materiais.

Aos meus colegas de laboratório, pela parceria nas longas horas de pesquisa, pelo apoio mútuo e por tornarem a jornada mais leve e divertida, tanto no dia a dia quanto em congressos.

Um agradecimento especial aos moradores da República Caverna, que se tornaram uma verdadeira família e transformaram meus anos de graduação nos mais incríveis, felizes e memoráveis da minha vida. Levarei essas lembranças e amizades para sempre.

Ao meu amor, por ser o ponto de equilíbrio e fonte de alegria desde o início da graduação. Seu apoio não só me ajudou a concluir este curso, mas também a me transformar em uma pessoa melhor.

Por fim, agradeço a Deus, pela saúde, pela força e pelas oportunidades que me foram concedidas; e à minha família, pelo amor incondicional, pelo incentivo constante e, sobretudo, por nunca deixarem de acreditar em mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº 2022/06405-1.

“No passado eu não fazia segredo quanto ao meu desdenho pelo famoso lema do Chef Gusteau: “Qualquer um pode cozinhar”. Mas eu percebo que só agora, compreendo realmente o que ele queria dizer. Nem todos podem se tornar grandes artistas, mas um grande artista pode vir de qualquer lugar.”

(Anton Ego (*Ratatouille*))

RESUMO

A produção de hidrogênio verde (H₂V) por eletrólise da água é uma estratégia central para a transição energética, porém enfrenta desafios de viabilidade econômica devido à cinética desfavorável da Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) e ao alto custo dos eletrocatalisadores baseados em metais nobres. Este trabalho investigou uma rota alternativa, substituindo a RDO pela reação de eletrooxidação do dióxido de enxofre (ROSO₂), um poluente atmosférico, utilizando materiais carbonáceos de baixo custo. O objetivo principal foi avaliar o comportamento eletroquímico do óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e do carbono vítreo como catalisadores para a ROSO₂ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). A metodologia empregou técnicas de voltametria cíclica (VC) em diferentes velocidades de varredura (5 a 700 mV s⁻¹) e varredura linear de potencial (LSV) em regime quase-estacionário (0,5 mV s⁻¹). Contrariamente à expectativa inicial, os eletrodos modificados com GO e rGO não apresentaram atividade eletrocatalítica significativa, exibindo majoritariamente comportamento capacitivo. Contudo, o eletrodo de carbono vítreo não modificado demonstrou reatividade relevante, permitindo a proposta do mecanismo reacional. Os voltamogramas cíclicos revelaram, em baixas velocidades de varredura, dois picos anódicos distintos (Pico 1 em ~0,8 V e Pico 2 em ~1,6 V vs. RHE). O desaparecimento do Pico 2 em altas velocidades, ao mesmo tempo do surgimento de um pico catódico (Pico 3), sugerindo um mecanismo do tipo Eletroquímico-Químico-Eletroquímico (EQE). A análise cinética via LSV (gráfico de Tafel) e a dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura (tipo-Tafel) confirmaram esta hipótese. O Pico 1 apresentou um coeficiente de Tafel de 130 mV, característico de um processo monoeletrônico irreversível (oxidação de SO₂ a um intermediário A). O Pico 2 e o Pico 3 apresentaram coeficientes de 68 mV e -68 mV, respectivamente, consistentes com um processo bieletrônico. Conclui-se que o Pico 2 corresponde à oxidação de um segundo intermediário (Composto B), formado a partir de uma etapa química do Composto A, e o Pico 3 corresponde à redução reversa deste mesmo Composto B.

Palavras-chave: eletrocatalise; energia limpa; poluentes.

ABSTRACT

Green hydrogen (H₂V) production by water electrolysis is a central strategy for the energy transition, however, it faces challenges of economic viability due to the unfavorable kinetics of the Oxygen Evolution Reaction (OER) and the high cost of electrocatalysts based on noble metals. This work investigated an alternative route, replacing the OER with the sulfur dioxide electrooxidation reaction (SO₂ER), an atmospheric pollutant, using low-cost carbonaceous materials. The main objective was to evaluate the electrochemical behavior of graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and glassy carbon as catalysts for the SO₂ER in acidic medium (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄). The methodology employed cyclic voltammetry (CV) techniques at different scan rates (5 to 700 mV s⁻¹) and linear sweep voltammetry (LSV) in a quasi-steady-state regime (0.5 mV s⁻¹). Contrary to initial expectations, the GO- and rGO-modified electrodes did not show significant electrocatalytic activity, exhibiting mainly capacitive behavior. However, the unmodified glassy carbon electrode demonstrated relevant reactivity, allowing the proposal of the reaction mechanism. The cyclic voltammograms revealed, at low scan rates, two distinct anodic peaks (Peak 1 at ~0.8 V and Peak 2 at ~1.6 V vs. RHE). The disappearance of Peak 2 at high scan rates, at the same time as the emergence of a cathodic peak (Peak 3), suggested an Electrochemical-Chemical-Electrochemical (ECE) type mechanism. The kinetic analysis via LSV (Tafel plot) and the dependence of peak potential on the logarithm of the scan rate (Tafel-like plot) confirmed this hypothesis. Peak 1 presented a Tafel slope of 130 mV, characteristic of an irreversible single-electron process (oxidation of SO₂ to an intermediate A). Peak 2 and Peak 3 presented slopes of 68 mV and -68 mV, respectively, consistent with a two-electron process. It is concluded that Peak 2 corresponds to the oxidation of a second intermediate (Compound B), formed from a chemical step of Compound A, and Peak 3 corresponds to the reverse reduction of this same Compound B.

Keywords: electrocatalysis; clean energy; pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Crescimento mensal da temperatura da superfície da terra acima do nível pré-industrial.....	11
Figura 2 – Evolução da geração de energia por fonte desde 2007 na matriz energética Brasileira.	13
Figura 3 – Evolução da geração de eletricidade (GWh) das fontes Eólica, Biomassa, Nuclear e Solar Fotovoltaica no Brasil (2007-2024).	14
Figura 4 – Classificação do hidrogênio por cores de acordo com sua rota de produção.	15
Figura 5 – Suspensão de rGO submetido a 130°C durante o período de 4h.	22
Figura 6 – Processo de deposição das suspensões de GO e rGO sob o eletrodo de trabalho utilizando uma microseringa.	23
Figura 7 - Voltamogramas dos compostos carbonáceos a velocidade de 50 mV s ⁻¹	27
Figura 8 – Voltamograma de varredura linear (LSV) em eletrodo de carbono vítreo (CV) com velocidade de varredura de 0,5 mVs ⁻¹	28
Figura 9 – Curva de Tafel obtida a partir dos dados de LSV para a oxidação do SO ₂ em eletrodo de carbono vítreo.....	29
Figura 10 – Voltamograma em eletrodo de carbono vítreo (CV) com os picos enumerados.	30
Figura 11 – Esquema visual do mecanismo EQE (Eletroquímico – Químico – Eletroquímico) proposto pelo resultado voltamograma da oxidação de SO ₂	31
Figura 12 – Gráfico Corrente por Velocidade de Varredura da região de oxidação.	32
Figura 13 – Gráfico Potenciais de pico pelo logaritmo da Velocidade de Varredura da região de oxidação.	33
Figura 14 – Gráfico Corrente por Velocidade de Varredura da região de redução... ..	35
Figura 15 – Gráfico Potenciais de pico pelo logaritmo da Velocidade de Varredura da região de redução.	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEN	Balanço de Energia Nacional
CCUS	Carbon Capture Utilization and Storage
EPE	Empresa de Pesquisa em Energia
H2V	Hidrogênio Verde
MME	Ministério de Minas e Energia
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
RHE	Eletrodo Reversível de Hidrogênio

SUMÁRIO

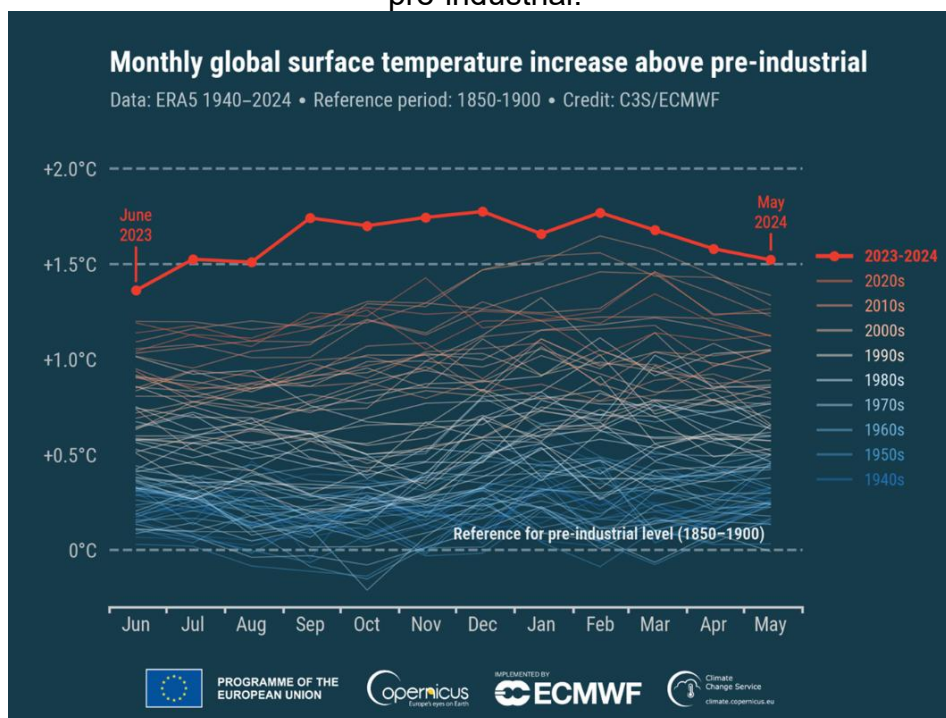
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 O problema efeito estufa.....	11
1.2 O Contexto Brasileiro: Uma Matriz Energética Privilegiada	12
1.3 O Hidrogênio como Vetor Energético e as "Cores" do Hidrogênio	14
1.4 Desafios da Eletrólise da Água e Rota Eletroquímica Alternativa	16
2 OBJETIVOS.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Reagentes e soluções.....	20
3.2 Equipamentos e materiais	20
3.3 metodologia	20
3.3.1 Montagem Eletrodo de Referência	20
3.3.2 Preparo do eletrodo de trabalho de carbono vítreo	21
3.3.3 Preparo de suspensão de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	21
3.3.4 Montagem da célula eletrolítica	23
3.3.5 Procedimentos experimentais	24
3.3.5.1 Voltametria Cíclica (VC)	24
3.3.5.2 Varredura Linear de Potencial (LSV).....	25
3.3.5.3 Curva de Polarização – Tafel	25
4 RESULTADOS.....	27
4.1 Voltametria Cíclica dos materiais carbonáceos	27
4.2 Voltametria de varredura linear (LSV) do eletrodo de carbono vítreo	28
4.3. Comportamento do eletrodo de Carbono Vítreo em função da velocidade de varredura	30
4.3.1 Região de Oxidação	32
4.3.1.1 Corrente de pico contra velocidade de varredura.....	32
4.3.1.2 Potencial de pico versus logaritmo da velocidade de varredura.....	33
4.3.2 Região de Redução.....	34
4.3.2.1 Corrente de pico versus velocidade de varredura	34
4.3.2.2 Potencial de pico versus logaritmo da velocidade de varredura.....	35
5 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

1.1 O problema efeito estufa

As emissões de gases de efeito estufa (GEE) têm aumentado significativamente nas últimas décadas, intensificando o aquecimento global e provocando mudanças climáticas em escala global. De acordo com o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), a temperatura média global já está 1,1°C mais alta em relação aos níveis pré-industriais. Além disso, há uma probabilidade de 80% de que essa temperatura exceda temporariamente 1,5°C durante pelo menos um dos próximos cinco anos (Ministério da Ciência, 2024). Essas previsões são baseadas, principalmente, no acompanhamento da temperatura da superfície do planeta (Figura 1).

Figura 1 – Crescimento mensal da temperatura da superfície da terra acima do nível pré-industrial.



Fonte: Ministério da Ciência (2024).

A Figura 1 demonstra a progressão do aquecimento global, mostrando o aumento da temperatura da superfície em relação aos níveis pré-industriais (1850-1900). Observa-se uma clara tendência de aquecimento década a década desde 1940. O dado mais alarmante, referente ao período de 2023-2024 (linha vermelha), indica uma

aceleração sem precedentes, com recordes de temperatura em todos os meses consecutivos e a ultrapassagem sustentada do limite de +1.5°C.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), as principais fontes dessas emissões incluem a queima de combustíveis fósseis para geração de energia, transporte, processos industriais e atividades agrícolas. O dióxido de carbono (CO₂) é o principal GEE, seguido pelo metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O). Estima-se que, se as emissões continuarem no ritmo atual, a temperatura média global poderá aumentar em até 4°C até o final deste século (Empresa de Pesquisa Energética, 2025)

Além dos principais GEE, outros poluentes atmosféricos também desempenham um papel crítico na degradação ambiental e na saúde pública. O dióxido de enxofre (SO₂), por exemplo, é um gás altamente tóxico gerado principalmente pela combustão de combustíveis fósseis contendo enxofre. O SO₂ tem um impacto ambiental direto, pois reage na atmosfera dissolvidos em partículas de água que contribuem para a formação da chuva ácida, um fenômeno responsável pela acidificação de solos e corpos d'água, prejudicando ecossistemas terrestres e aquáticos (CETESB, 2024)

A crescente intensificação das mudanças climáticas, impulsionada pelas emissões de gases de efeito estufa, destaca a urgência de uma transição energética global. Essa transição visa substituir fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis por alternativas renováveis e sustentáveis, reduzindo significativamente as emissões de carbono e os impactos ambientais adversos (Ministério de Minas e Energia, 2023).

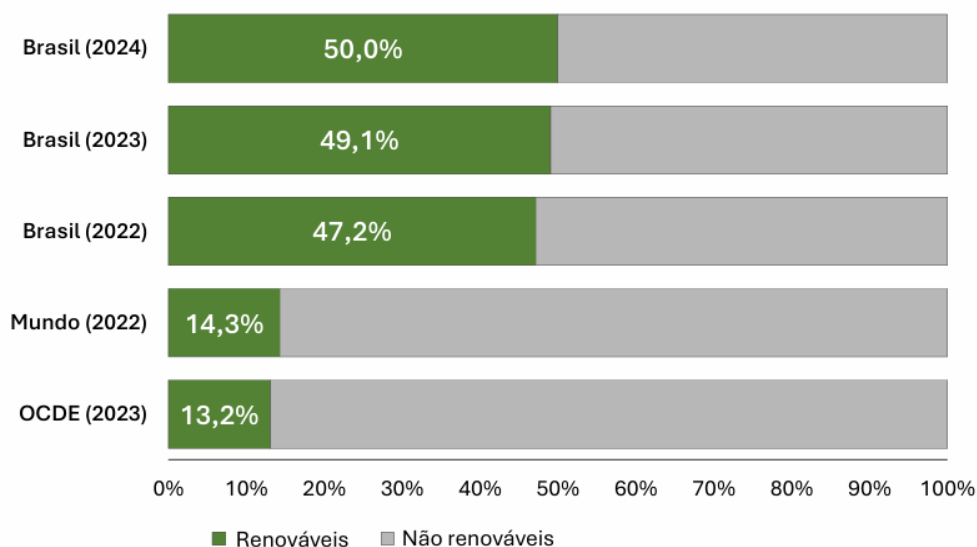
1.2 O Contexto Brasileiro: Uma Matriz Energética Privilegiada

No cenário da transição energética global, o Brasil se encontra em uma posição de destaque. Enquanto a maior parte do mundo depende majoritariamente de combustíveis fósseis, a matriz energética brasileira (que inclui todas as fontes, como combustíveis para transporte) atingiu um patamar de 50,0% de renovabilidade em 2024, um marco histórico. Este valor é consideravelmente superior à média mundial, que foi de 14,3% em 2022, e à dos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) com 13,2% em 2023, como ilustrado na Figura 2 (Empresa de Pesquisa Energética, 2022).

Figura 2 – Evolução da geração de energia por fonte desde 2007 na matriz energética Brasileira.

Participação das renováveis na OIE

Fonte: Agência Internacional de Energia (AIE) e EPE para o Brasil. Elaboração: EPE

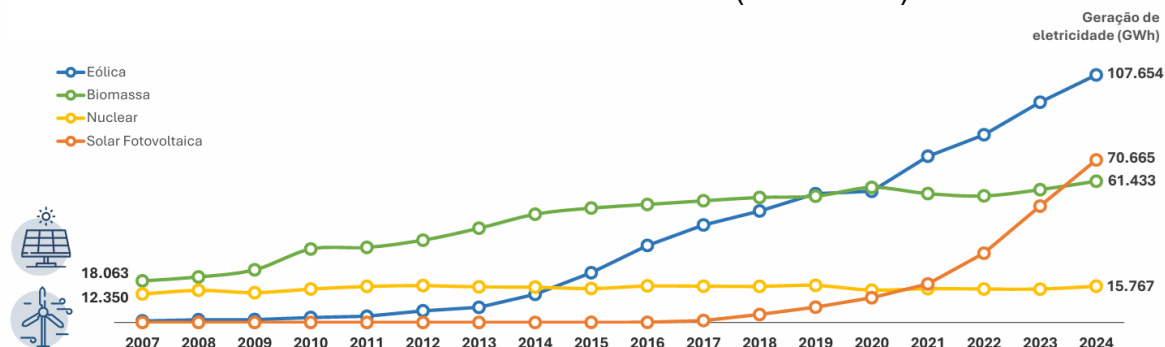


Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2025).

Esse cenário é ainda mais pronunciado na matriz elétrica, onde a participação de fontes renováveis no Brasil atingiu 88,2% em 2024. Em comparação, a média mundial (2022) foi de apenas 29,9%. Essa matriz limpa é historicamente liderada pela fonte hidráulica (55,3%), mas as fontes que demonstram a mais rápida expansão foram, a geração solar fotovoltaica (9,3%) e a eólica (14,1%) (Empresa de Pesquisa Energética, 2025), além da biomassa (8,1% da matriz elétrica), oriunda principalmente pela queima do bagaço de cana, coproduto abundante da indústria sucroalcooleira nacional.

O ano de 2024 representou um marco na diversificação da matriz energética nacional, sinalizando uma nova direção na expansão renovável do país, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Evolução da geração de eletricidade (GWh) das fontes Eólica, Biomassa, Nuclear e Solar Fotovoltaica no Brasil (2007-2024).



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2025).

A Figura 3 mostra que, pela primeira vez, a geração de energia solar fotovoltaica (70.665 GWh) ultrapassou a geração total por biomassa (61.433 GWh). Esse evento é notável: mesmo em um país com uma das maiores produções de biomassa do mundo, a capacidade de geração de energia solar cresceu de forma tão acelerada, um aumento de 39,6% em apenas um ano, que superou essa fonte tradicional.

Contudo, essa rápida e massiva expansão das fontes solar e eólica, fundamentais para a descarbonização, introduz um desafio técnico significativo: a intermitência. A geração solar atinge seu pico ao meio-dia e a eólica flutua com os padrões de vento, criando períodos de alta produção que, nem sempre, coincidem com os maior demanda da rede elétrica. Isso resulta em um excedente de geração que, na maioria dos casos, é desperdiçado.

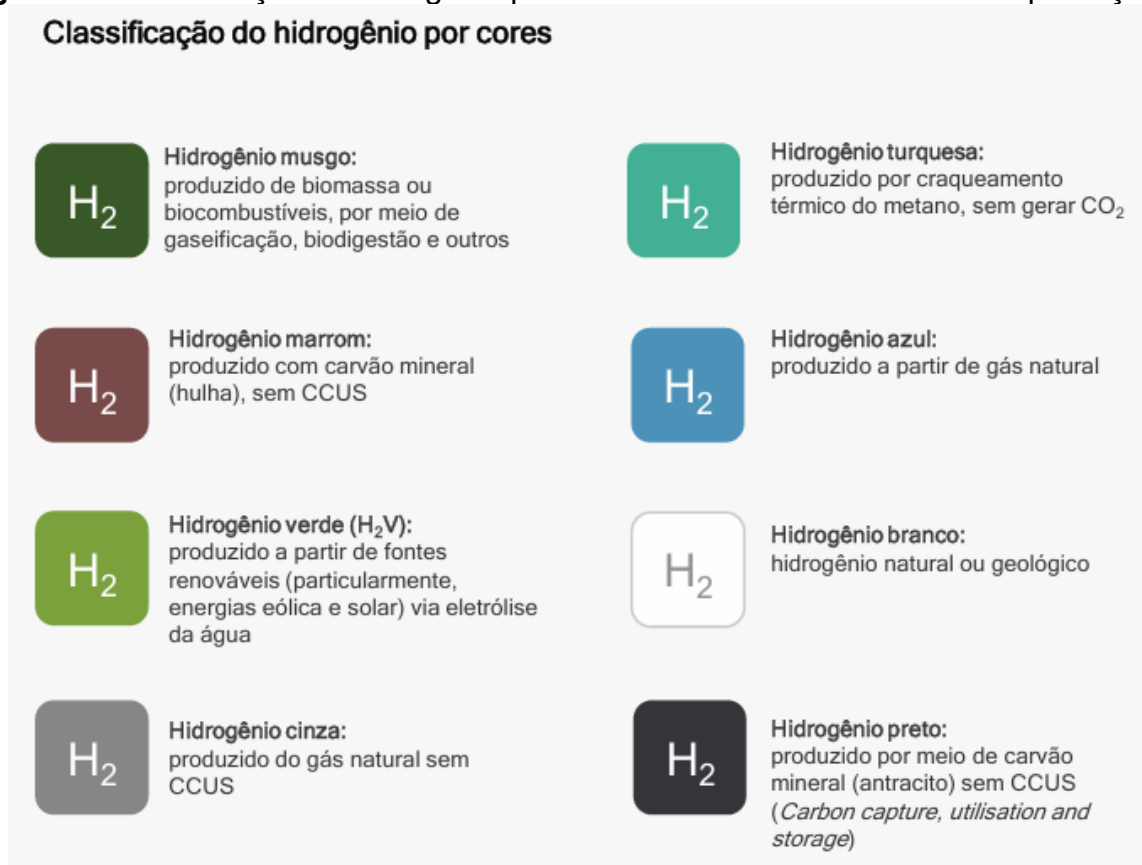
É precisamente nesse desafio que o hidrogênio verde (H2V) surge como um vetor energético estratégico. O H2V é considerado uma das soluções mais promissoras para o armazenamento de energia renovável em larga escala.

1.3 O Hidrogênio como Vetor Energético e as "Cores" do Hidrogênio

As principais fontes de energia renovável incluem a fotovoltaica, que aproveita a radiação do sol; a eólica, força dos ventos e a hidráulica, o fluxo de rios e quedas d'água. Embora essas fontes sejam sustentáveis, muitas delas são intermitentes, dependendo de condições climáticas e geográficas. Essa variabilidade ressalta a necessidade de soluções eficazes para o armazenamento de energia, garantindo um fornecimento contínuo e estável (Centro Brasileiro de Infraestrutura, 2023).

Nesse cenário, o hidrogênio é visto globalmente como o principal vetor energético para esse armazenamento. Contudo, o método de produção desse hidrogênio é o que define seu impacto ambiental, sendo comumente classificado por "cores" (Figura 4).

Figura 4 – Classificação do hidrogênio por cores de acordo com sua rota de produção.



Fonte: Thymos Energia (2023)

Como ilustrado na Figura 4, existem diversas rotas de produção, como o hidrogênio musgo (de biomassa), o turquesa (de craqueamento térmico do metano) ou o marrom (de carvão mineral). Para o contexto da transição energética global, no entanto, a distinção mais crítica se dá entre as rotas baseadas em combustíveis fósseis e a rota totalmente renovável.

Atualmente, a rota fóssil dominante é o Hidrogênio Cinza, produzido a partir do gás natural sem captura e armazenamento de carbono (CCUS). Este processo é responsável por 62% totalidade do hidrogênio consumido hoje, mas libera grandes volumes de CO₂ na atmosfera, indo na contramão dos esforços globais de descarbonização (International Energy Agency, 2023).

Nesse contexto, a eletrocatalise aparece como um método eficiente para a conversão de energia elétrica em química, através de processos eletroquímicos como a geração do H₂V (Figura 4), que não emite gases poluentes durante sua produção e uso. Além disso, possui alta densidade energética e pode ser armazenado por longos períodos sem perdas significativas, facilitando o balanceamento entre oferta e demanda energética (Iberdrola, 2025)

A adoção do hidrogênio verde como vetor energético não apenas é uma alternativa interessante para o armazenamento de energia renovável, como também oferece uma solução viável para descarbonizar setores industriais e de transporte. Dessa forma, ele desempenha um papel crucial na promoção de uma matriz energética mais limpa e sustentável, alinhada aos objetivos globais de redução de emissões e combate às mudanças climáticas (Thomson Reuters, 2023).

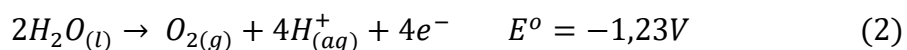
1.4 Desafios da Eletrólise da Água e Rota Eletroquímica Alternativa

O H₂V tem sido amplamente estudado como alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, visto que sua combustão não gera emissões de carbono. No entanto, sua produção enfrenta desafios significativos que impactam sua viabilidade econômica e técnica (Oliveira, 2022). Atualmente, a produção dedicada de hidrogênio por eletrólise da água demandaria aproximadamente 3.600 TWh de eletricidade anualmente, mais do que toda a geração de eletricidade da União Europeia, além de um consumo hídrico estimado em 617 milhões de metros cúbicos (Oliveira, 2022).

Entre os principais obstáculos para a ampliação do uso do H₂V, destacam-se o alto custo dos eletrolisadores e o elevado consumo energético do processo de eletrólise da água. Os eletrolisadores atuais utilizam eletrodos feitos de metais nobres, que são custosos e raros, contribuindo para o elevado custo de produção. Apesar da expectativa de que a expansão do mercado possa reduzir os custos e aumentar sua eficiência, atualmente a participação na produção global de hidrogênio verde é inferior a 5%, indicando um mercado ainda incipiente (Oliveira, 2022). Para que o custo de produção do H₂V atinja um patamar competitivo de 2 USD/kg, é necessária uma redução de cerca de 50% no custo da energia elétrica e de 75% no custo dos eletrolisadores (Thymos Energia, 2023).

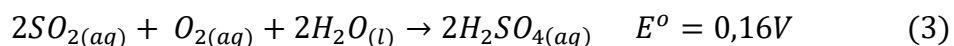
Do ponto de vista eletroquímico, a eletrólise da água é um processo desfavorável termodinamicamente, apresentando um potencial padrão de 1,229 V (vs. EPH) a 25°C

(Chatenet *et al.*, 2022). As semi-reações da reação de eletrólise da água estão representadas nas Equações 1 e 2.



Esse valor elevado se deve principalmente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) no ânodo, além de ser uma reação com alto sobrepotencial, consequência de sua cinética desfavorável, acarretando em dispositivos com voltagens de até 1,8 V, limitando sua viabilidade econômica (Chatenet *et al.*, 2022).

Uma alternativa promissora para mitigar esse problema é a substituição da reação de oxidação, RDO, por outro processo que apresente menores diferenças de potencial padrão e sobretensão. Neste contexto, o uso do SO₂ se apresenta como uma solução vantajosa, pois seu potencial padrão de oxidação é 0,16V (Equação 3), significativamente menor que o da oxidação da água (Dourado *et al.*, 2022).



Dessa forma, é possível reduzir a energia necessária para a eletrólise, aumentando a eficiência energética do processo. Além disso, essa abordagem contribui para a sustentabilidade, pois permite o aproveitamento de um poluente atmosférico na geração de hidrogênio verde.

Outro aspecto essencial para a viabilidade econômica do processo é a redução dos custos associados aos eletrodos. Atualmente, os sistemas de eletrólise dependem fortemente de eletrocatalisadores à base de metais nobres, como a platina, cujo alto custo e escassez limitam sua aplicabilidade em larga escala. Neste estudo, investigou-se a utilização de materiais carbonáceos alternativos, como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e carbono vítreo como possíveis substitutos para a reação de oxidação do SO₂.

Os materiais à base de carbono foram selecionados com base em suas propriedades eletroquímicas complementares e ajustáveis. O GO, embora apresente baixa condutividade elétrica devido à interrupção da rede sp² por grupos oxigenados (epóxido, hidroxila, carboxila), possui alta afinidade por moléculas polares e ácidas,

como o SO_2 , graças à sua superfície funcionalizada. Esses grupos podem atuar como sítios de adsorção, facilitando a interação com o SO_2 dissolvido em meio ácido (Ambrosi *et al.*, 2014).

Já o rGO, obtido por redução parcial do GO, combina melhor condutividade elétrica com uma alta densidade de defeitos e sítios tipo borda, que são conhecidos por promover taxas rápidas de transferência de elétrons. Embora ainda retenha alguns grupos oxigenados residuais, o que pode contribuir para a ancoragem de espécies reativas, o rGO forma uma interface eletroquímica ativa, sendo um possível catalisador para reações de oxidação sem o uso de metais nobres (Ambrosi *et al.*, 2014) (Huang *et al.*, 2020).

O carbono vítreo foi escolhido devido à sua alta estabilidade eletroquímica em meio ácido, baixa reatividade parasitária e estrutura tridimensional robusta, composta por domínios grafíticos curvos entrelaçados em uma matriz amorfa, o que confere maior resistência à degradação oxidativa em comparação com outras formas de carbono (Choudhury *et al.*, 2022).

Apesar desta proposta ser promissora, sua viabilidade depende de um estudo fundamental do processo. Primeiramente, é necessário validar se os materiais carbonáceos selecionados de fato apresentam reatividade eletrocatalítica para a oxidação do SO_2 . Em caso afirmativo, deve-se investigar se o potencial aplicado para esta reação é significativamente menor que o da oxidação da água, de modo a comprovar a vantagem energética da substituição. Por fim, é crucial elucidar o mecanismo reacional da oxidação de SO_2 sobre esses compostos de carbono, que ainda permanece pouco compreendido. Este trabalho propõe-se, portanto, a investigar a cinética e as etapas fundamentais deste processo, preenchendo esta lacuna de conhecimento.

2 OBJETIVOS

Investigar o comportamento eletroquímico de materiais carbonáceos, carbono vítreo, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), na reação de oxidação do dióxido de enxofre (ROSO_2) em meio ácido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Os experimentos foram realizados empregando reagentes de grau analítico. O eletrólito foi uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para atingir uma concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de SO_2 em solução, adicionou-se 0,38 g de sulfito de sódio (Na_2SO_3) diretamente na célula eletroquímica contendo 30 mL do eletrólito.

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura, Millipore Milli-Q (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Os ensaios eletroquímicos foram realizados sob condições de temperatura ambiente e sob borbulhamento de argônio.

3.2 Equipamentos e materiais

Todos os experimentos foram realizados em célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o de trabalho um disco de carbono vítreo, modificado com suspensão de material carbonáceo, quando necessário; o auxiliar uma rede de Ti(Pt) e o referência um reversível de hidrogênio (RHE), contra o qual todos os potenciais são retratados nesse trabalho.

As voltametrias cíclicas e varreduras lineares de potencial (LSV) foram conduzidas em um potenciostato Solartron, modelo 1287, com rampa analógica, conectado a um computador para registro dos dados.

3.3 metodologia

3.3.1 Montagem Eletrodo de Referência

Antes da montagem, todas as partes de vidro do eletrodo foram submetidas a um processo de limpeza profunda, para remoção de contaminantes.

A limpeza consiste na imersão das peças de vidro em uma solução sulfonítrica, composta por uma mistura 1:1 (v/v) de ácido sulfúrico e ácido nítrico, ambos em alta concentração, por um período de 3 horas. Posteriormente, as peças foram submersas em água destilada e aquecidas à ebulição por 30 minutos, sendo esse último

procedimento repetido duas vezes para garantir a completa remoção de resíduos iônicos e orgânicos adsorvidos nas superfícies.

O par redox no RHE é H^+/H_2 , cujo potencial padrão de reação é zero. Uma vantagem desse eletrodo é o fato de ser montado dependendo da concentração de H^+ , ou seja, é um eletrodo de referência com escala independente do pH. Para a geração da bolha de H_2 , utilizou-se uma fonte de tensão, aplicando uma corrente controlada. O terminal negativo (catodo) foi conectado ao fio de platina interno do eletrodo de referência, enquanto o terminal positivo (anodo) foi ligado a uma placa de Ti platinizada funcionando como contra-eletrodo.

O processo foi monitorado visualmente até a formação de uma coluna estável de gás com aproximadamente 0,5 cm de altura no interior da câmara do eletrodo.

3.3.2 Preparo do eletrodo de trabalho de carbono vítreo

O eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos foi um disco de carbono vítreo, polido fisicamente usando lixa com granulometria 4000. Esse procedimento foi repetido até que a face do eletrodo apresentasse um acabamento espelhado e isento de riscos visíveis ao olho nu.

Após o polimento, o eletrodo foi enxaguado abundantemente com água destilada para remoção de partículas residuais de abrasivo e em seguida secado com jato suave de ar livre de umidade e óleo.

Finalmente, o eletrodo foi polido eletroquimicamente por ciclos voltamétricos, conforme descrito na sessão 3.3.4.

3.3.3 Preparo de suspensão de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

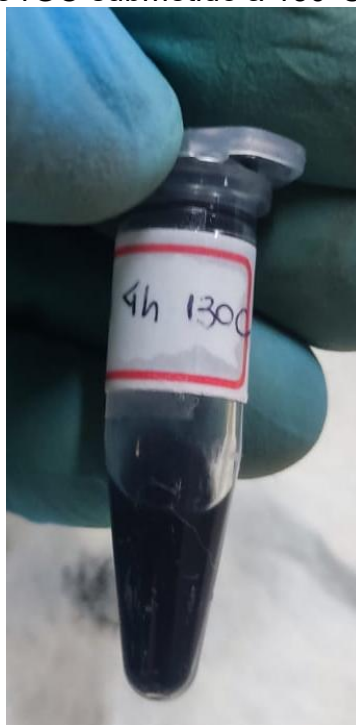
Os materiais óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) utilizados neste trabalho foram preparados por Marco Roberto Guerreiro Júnior durante seu mestrado sob orientação do Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi. A síntese do GO seguiu o método de Hummers modificado (Marcano *et al.*, 2010), sendo posteriormente convertido em rGO por redução química em meio de etilenoglicol sob fluxo de argônio, com controle sistemático de temperatura e tempo de reação, conforme descrito em sua dissertação (Guerreiro Júnior, 2024). Esse protocolo permite controlar o grau de redução e, conseqüentemente, quais serão os grupos

oxigenados remanescentes. Esses materiais foram disponibilizados para a presente pesquisa no âmbito de uma colaboração entre os grupos de pesquisa envolvidos.

Foram recebidas amostras de óxido de grafeno (GO) e duas amostras de óxido de grafeno reduzido (rGO) obtido a diferentes condições de redução, obtidos a partir do mesmo material precursor. Os rGOs foram produzidos mediante tratamento térmico do GO em condições distintas: um foi submetido a 80 °C por 0,5 h, e o outro a 130 °C por 4 h.

Para a preparação das suspensões, utilizou-se 6,0 mg de cada material, dispersos individualmente em 500 μ L de isopropanol. Em seguida, adicionaram-se 15 μ L de solução aquosa de Nafion® 5% (m/m) como agente ligante. Cada suspensão foi inicialmente homogeneizada manualmente e, posteriormente, submetida a 5 minutos de banho ultrassônico para garantir dispersão adequada. É possível visualizar a suspensão pronta na Figura 5.

Figura 5 – Suspensão de rGO submetido a 130°C durante o período de 4h.



Fonte: Próprio Autor.

Cada suspensão (GO, rGO 0,5h e rGO 4h) foi utilizada imediatamente para o depósito no eletrodo de trabalho. Utilizando uma microseringa de 100 μ L, foram aplicados 20 μ L da suspensão sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, em cinco gotas sucessivas de 4 μ L cada, com intervalos de 1 minuto entre elas, permitindo

a evaporação parcial do solvente e garantindo uma cobertura uniforme da área do eletrodo de trabalho, Figura 6.

Figura 6 – Processo de deposição das suspensões de GO e rGO sob o eletrodo de trabalho utilizando uma microseringa.



Fonte: Próprio Autor.

3.3.4 Montagem da célula eletrolítica

A célula utilizada é do tipo célula de vidro com tampa de politetrafluoretileno (teflon), dotada de furos para inserção dos três eletrodos, além de outros dois menores para a entrada e saída de gases. Em um desses últimos foi inserido um borbulhador, e argônio foi purgado na célula previamente a realização dos experimentos.

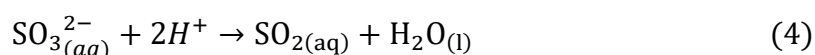
Antes da montagem inicial, todas as partes da célula foram submetidas ao mesmo procedimento de limpeza empregado no eletrodo de referência.

Após a limpeza, a célula foi montada sobre um suporte universal, utilizando 30 mL de solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Em seguida, os três eletrodos foram inseridos e o sistema foi purgado.

Após a purga, o borbulhador foi elevado e um fluxo de gás foi mantido no “head space”, para garantir uma atmosfera inerte durante todo o experimento. Em seguida

foi realizada uma voltametria cíclica de limpeza entre os potenciais de -0,2 V e +2 V vs. RHE, por 10 ciclos, com taxa de varredura de 100 mVs⁻¹, para estabilizar a superfície do eletrodo de trabalho e remover possíveis impurezas remanescentes.

Para a introdução da espécie eletroquimicamente ativa (SO₂), utilizou-se sulfito de sódio anidro (Na₂SO₃) como precursor, devido à sua capacidade de liberar SO₂ em meio ácido pela Equação 4:



Com o objetivo de obter uma concentração final de 0,1 mol L⁻¹ de SO₂ na solução, foi calculada e pesada uma massa de 0,38 g de Na₂SO₃. A pesagem foi realizada em uma balança analítica, precisão de ±0,05 mg, utilizando um vidro de relógio previamente limpo e seco, conforme o procedimento de limpeza da própria célula eletroquímica.

Após a abertura temporária da célula para adição do soluto, o argônio foi borbulhado novamente por 30 minutos. Essa etapa teve como objetivo recriar uma atmosfera inerte livre de ar, além de garantir a solubilização completa do sulfito de sódio e a homogeneização da solução, promovendo a liberação e dissolução efetiva do SO₂ gerado *in situ*. Em seguida, o borbulhador foi novamente elevado, garantindo a atmosfera inerte no “headspace”.

3.3.5 Procedimentos experimentais

3.3.5.1 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica foi empregada para avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais modificados (GO, rGO 0,5 h e rGO 4 h) frente à oxidação do SO₂. A faixa de potencial aplicada variou de -0,2 V a +2,3 V vs. RHE, com taxa de varredura variando entre 5 mV s⁻¹ e 700 mVs⁻¹. Para cada taxa de varredura, foram realizados cinco ciclos consecutivos, sendo analisado o sempre o mesmo ciclo para cada velocidade para uma comparação fidedigna. O programa de perturbação de potencial foi controlado por um potenciostato Solartron, modelo 1287.

Todos os experimentos foram realizados com presença de SO₂ na solução, conforme preparo descrito na Seção 3.3.4, e foram feitas em duplicata com eletrodos recém preparados, para garantir reprodutibilidade dos resultados.

3.3.5.2 Varredura Linear de Potencial (LSV)

Para obter a curva de polarização anódica, foi realizada uma varredura linear de potencial (LSV, em inglês) com faixa de potencial de +0,3 V a +2,3 V vs. RHE a uma taxa de varredura de 0,5 mV s⁻¹. Essa taxa extremamente baixa foi escolhida para aproximar condições de regime quase-estacionário, permitindo a obtenção de correntes controladas principalmente pelo processo de transferência de carga e difusão. O sentido da varredura foi o positivo.

A LSV foi utilizada como base para a construção da curva de polarização, com o objetivo de determinar o coeficiente de Tafel associado à reação de oxidação do SO₂.

3.3.5.3 Curva de Polarização – Tafel

A curva de Tafel é uma representação da dependência entre o sobrepotencial, η , e a densidade de corrente, j , empregada para investigações sobre a cinética de reações eletroquímicas. A formulação fundamental parte da equação de Butler–Volmer, que relaciona a corrente líquida ao η (Bard; Faulkner, 2001):

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right) \right] \quad (5)$$

onde j_0 é a densidade de corrente de troca, α o coeficiente de simetria, no número de elétrons, F a constante de Faraday, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. A dedução e o contexto desta equação encontram-se discutidos de forma abrangente em Bard e Faulkner (2001).

No regime de altos sobrepotenciais, regime de Tafel, um dos termos exponenciais domina e a reação inversa torna-se insignificante; assim, para $\eta \gg 0$, ramo anódico e $\eta \ll 0$, ramo catódico, a expressão acima reduz-se a formas

exponenciais simples que, ao serem escritas em escala logarítmica, conduzem à equação de Tafel na forma prática (Equação 6):

$$\eta = a + b * \log_{10}|i| \quad (6)$$

onde b é o coeficiente de Tafel e a o termo independente. A relação entre b (Equação 6) e os parâmetros cinéticos do modelo de Butler-Volmer (Equação 5) é mostrada nas Equações 7 e 8 para o ramo anódico.

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log j_0 \quad (7)$$

$$b = \frac{-2,303RT}{\alpha F} \quad (8)$$

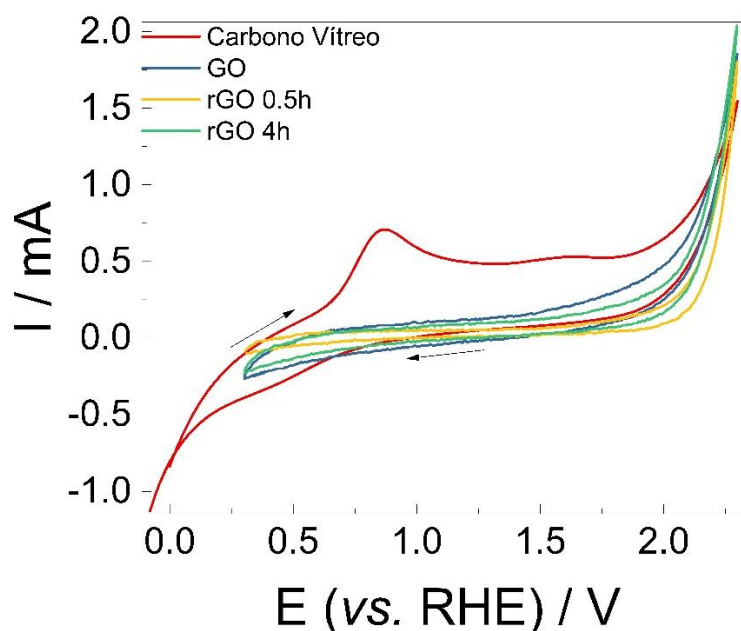
4 RESULTADOS

4.1 Voltametria Cíclica dos materiais carbonáceos

A voltametria cíclica (VC) foi empregada como técnica principal para investigar o comportamento eletroquímico dos diferentes materiais testados: eletrodo de carbono vítreo puro, e modificado, conforme indicado na sessão 3.3.3.

Inicialmente, avaliou-se a atividade dos eletrodos em uma taxa de varredura de 50 mVs^{-1} , entre $-0,2 \text{ V}$ e $+2,3 \text{ V}$ vs. RHE. O perfil I-E obtido (Figura 7) revelou comportamentos distintos entre os materiais.

Figura 7 - Voltamogramas dos compostos carbonáceos a velocidade de 50 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 7, observa-se que o perfil referente ao eletrodo de carbono vítreo não modificado apresentou dois picos anódicos bem definidos, localizados em torno de $+0,8$ e $+1,6 \text{ V}$ vs. RHE, indicativos de processos de oxidação. Esses picos são atribuídos à oxidação do SO_2 e/ou de seus intermediários formados na superfície do catalisador.

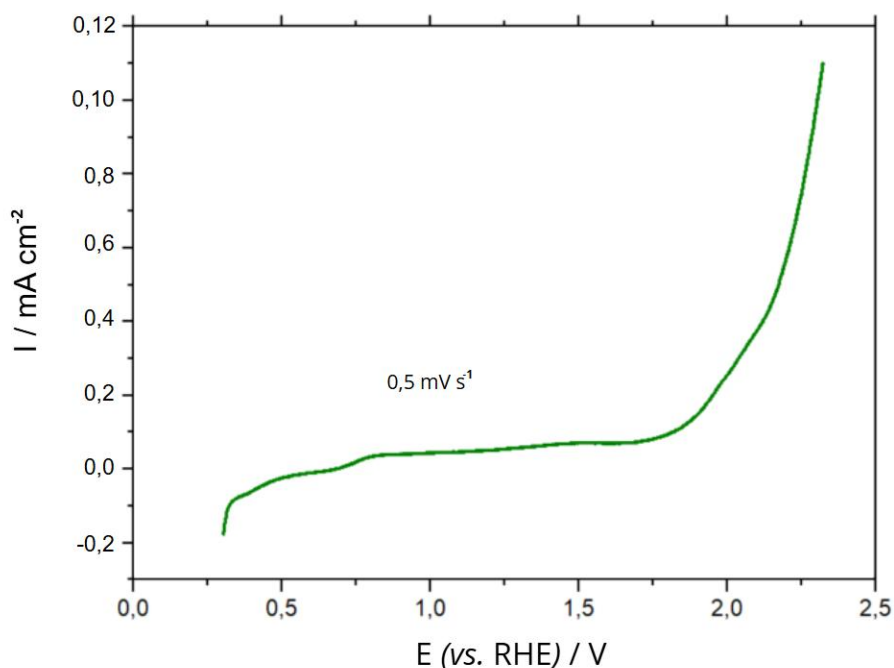
Por conterem grupos oxigenados reativos, e uma maior densidade de área superficial, os materiais gráfiticos eram esperados como mais ativos que o eletrodo de carbono vítreo não modificado. Em contraste, os eletrodos modificados não exibiram sinais significativos de corrente no mesmo intervalo de potencial, com perfis

mostrando apenas comportamentos capacitivos, indicando que a atividade catalítica desses materiais não é expressiva e motivo pelo qual os experimentos seguintes foram focados apenas no eletrodo de carbono vítreo não modificado.

4.2 Voltametria de varredura linear (LSV) do eletrodo de carbono vítreo

A análise de Tafel foi realizada a partir dos dados obtidos pela voltametria de varredura linear (LSV), Figura 8, com o objetivo de investigar a cinética da reação de oxidação do SO_2 no eletrodo de carbono vítreo.

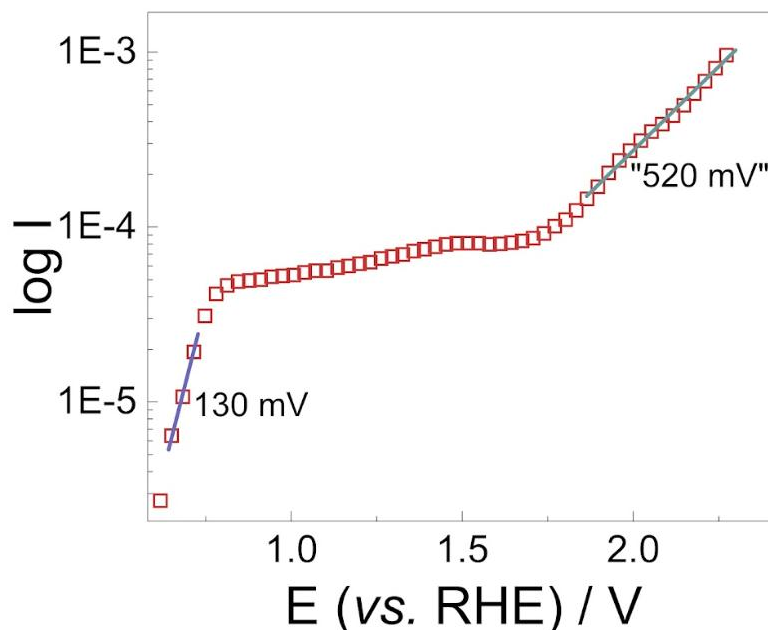
Figura 8 – Voltamograma de varredura linear (LSV) em eletrodo de carbono vítreo (CV) com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

Tomando o logaritmo da corrente ($\log|i|$) em função do potencial aplicado (E vs. RHE), obtém-se a curva de polarização, Figura 9. O comportamento observado revelou dois trechos lineares distintos, indicando a presença de duas reações anódicas distintas.

Figura 9 – Curva de Tafel obtida a partir dos dados de LSV para a oxidação do SO_2 em eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: Próprio autor

O primeiro trecho linear, localizado entre aproximadamente 0,2 V e 0,6 V vs. RHE, apresentou um coeficiente de Tafel de 130 mV. Esse valor é característico de reações eletroquímicas irreversíveis (Shinagawa; Garcia-Esparza; Takanabe, 2015). Em particular, um coeficiente de 130 mV sugere que a reação envolve um processo monoeletrônico, com um único passo de transferência de elétron sendo determinante para a velocidade da reação (Van der Heijden *et al.*, 2024).

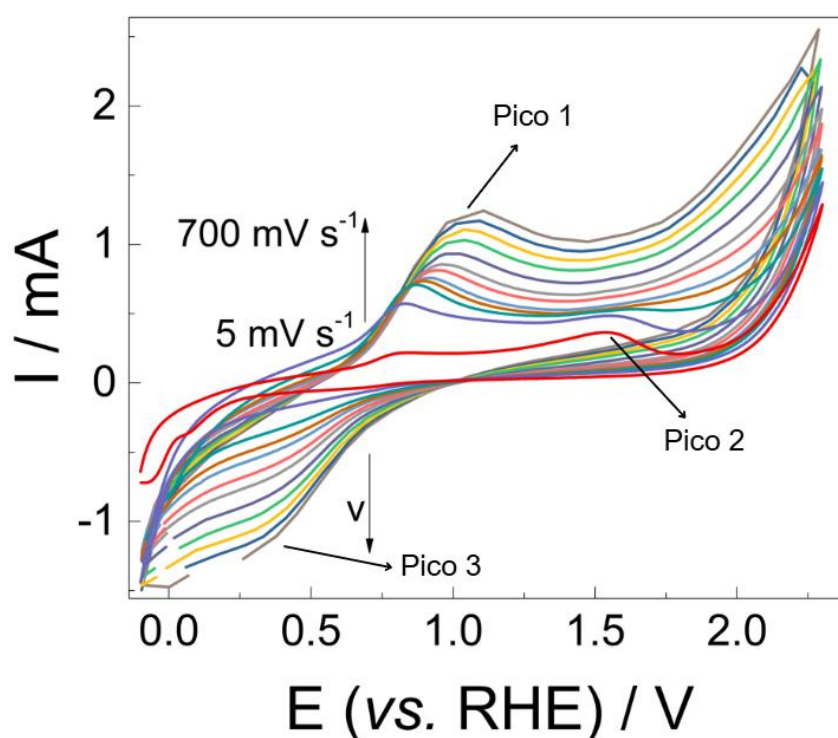
Um segundo trecho linear foi observado entre 1,8 V e 2,3 V vs. RHE, com um coeficiente de Tafel de 520 mV. Este valor é significativamente maior que o esperado para processos eletroquímicos típicos, tornando-o irreal sob a perspectiva de uma simples reação eletroquímica. Isso indica que, nessa região de potencial, pode estar ocorrendo diversas reações de oxidação: como do próprio eletrodo; da água; de um intermediário ou até mesmo o SO_2 .

Portanto, a interpretação do segundo trecho linear como um processo cinético real é inválida. O gráfico de Tafel, nesse caso, deve ser interpretado com cuidado, pois o segundo trecho não representa um mecanismo eletroquímico.

4.3. Comportamento do eletrodo de Carbono Vítreo em função da velocidade de varredura

Após a verificação de uma região de Tafel com inclinação irreal, decidiu-se variar a taxa de varredura, entre 5 mVs^{-1} e 700 mVs^{-1} , para maior detalhamento do processo. Os perfis I-E são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Voltamograma em eletrodo de carbono vítreo (CV) com os picos enumerados.



Fonte: Próprio autor.

Além dos picos ao redor de +0,8 e +1,6 V vs. RHE, apresentados na Figura 7, na Figura 10 também se observa um pico catódico que surge em potenciais negativos durante a varredura reversa quando maiores velocidades de varredura são aplicadas. Os picos foram enumerados para facilitar a discussão dos resultados.

Com o aumento da taxa de varredura, observa-se um claro deslocamento do pico 1 para potenciais mais positivos. Esse comportamento é característico de processos eletroquímicos controlados por cinética de transferência de carga, onde o tempo disponível para a reação ocorrer é limitado pela velocidade de aplicação do potencial (Srinivasan; Gileadi, 1966)

Quando a taxa de varredura aumenta, o sistema não tem tempo suficiente para atingir o equilíbrio cinético antes de passar para o próximo potencial. Isso resulta em um atraso no tempo de resposta, fazendo com que o pico de corrente ocorra em um potencial mais positivo.

O segundo pico anódico, bem definido a taxas mais baixas, apresenta uma intensidade decrescente com o aumento da velocidade de varredura, desaparecendo completamente acima de 75 mVs^{-1} . Esse fenômeno sugere que o processo associado ao pico 2 envolve uma etapa química intermediária subsequente à primeira oxidação (pico 1).

Um mecanismo possível consiste em uma sequência do tipo Eletroquímico-Químico-Eletroquímico (EQE): A oxidação inicial do SO_2 no pico 1 gera um intermediário na superfície do eletrodo (composto A), o qual reage quimicamente com outra espécie formar um segundo intermediário (composto B), sendo posteriormente oxidado no pico 2, formando uma última espécie química (composto C), conforme esquematizado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema visual do mecanismo EQE (Eletroquímico – Químico – Eletroquímico) proposto pelo resultado voltamograma da oxidação de SO_2 .



Fonte: Próprio autor.

Paralelamente ao desaparecimento do pico 2, observa-se o surgimento de um pico catódico (denominado pico 3), cuja intensidade aumenta com a velocidade de

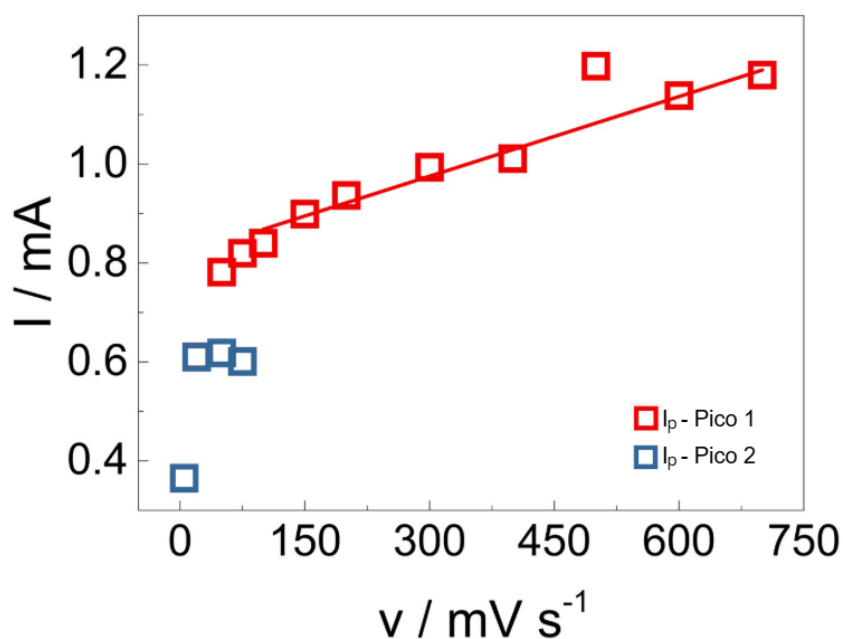
varredura. Esse pico é atribuído à redução do intermediário gerado quimicamente após a primeira oxidação (composto B), ou até mesmo, a redução do composto gerado no pico 1 (composto A) revertendo-o para SO_2 .

4.3.1 Região de Oxidação

4.3.1.1 Corrente de pico contra velocidade de varredura

Baseando-se nos perfis I-E a diferentes velocidades de varredura, Figura 10, obteve-se o gráfico de corrente anódica de pico em função da velocidade de varredura e foi observado um comportamento linear com inclinação positiva (Figura 12).

Figura 12 – Gráfico Corrente por Velocidade de Varredura da região de oxidação.



Fonte: Próprio autor

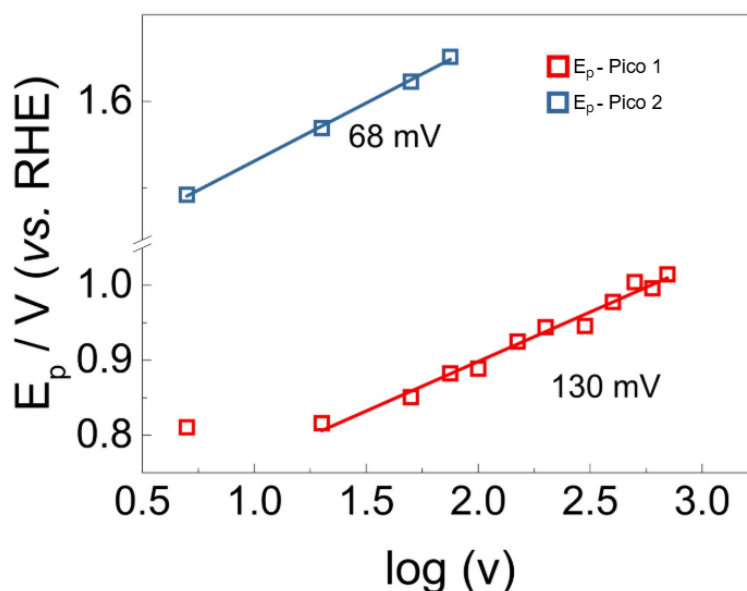
A unidade da inclinação é expressa em faraday (F), equivalente a coulomb por volt (C.V^{-1}), ou seja, uma capacitância. Esse comportamento é característico de processos pseudo-capacitivos, nos quais existe a capacitância da dupla camada, e uma contribuição faradaica associada à formação ou transformação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. (Bard; Faulkner, 2001)

A linearidade observada confirma que a reação de oxidação do SO_2 envolve a geração de intermediários fortemente adsorvidos gerados no pico 1, como apresentado no esquema da Figura 11.

4.3.1.2 Potencial de pico versus logaritmo da velocidade de varredura

Outro gráfico possível é o de potencial do pico em função do logaritmo da velocidade de varredura, um gráfico conhecido como tipo-Tafel e que revela uma relação linear com inclinação positiva (Figura 13).

Figura 13 – Gráfico Potenciais de pico pelo logaritmo da Velocidade de Varredura da região de oxidação.



Fonte: Próprio autor

Para o pico 1 obteve-se uma inclinação de 130 mV, (Figura 13) o mesmo valor obtido pela curva de polarização mostrada na Figura 9, compatível com um processo monoeletrônico controlado por transferência de carga (Van der Heijden *et al.*, 2024).

Para o segundo pico, obteve-se também um perfil linear (Figura 13), com inclinação de 68 mV para o Pico 2. Em termos de cinética, esse valor está próximo da metade do esperado para uma reação monoeletrônica, indicando que o processo associado ao Pico 2 envolve a transferência simultânea de dois elétrons, um coeficiente de transferência maior do que 0,5.

A diferença observada entre os coeficientes de Tafel, constitui evidência fundamental para a validação do mecanismo do tipo EQE. O primeiro pico, que apresenta coeficiente de 130 mV, está associado à etapa eletroquímica inicial (E), na qual o dióxido de enxofre (SO_2) é oxidado, originando um intermediário adsorvido. O segundo pico, caracterizado por um coeficiente de 68 mV, manifesta-se apenas em velocidades de varredura mais baixas, condição que permite tempo suficiente para que o intermediário formado no primeiro pico reaja quimicamente com a solução (Q), resultando na formação de um novo composto (composto B).

Considerando os estados de oxidação do enxofre, sabe-se que, inicialmente, está no estado IV. Ao sofrer uma oxidação monoeletrônica, espera-se que o Composto A seja de valência V. O produto final, sulfato, apresenta um átomo de enxofre de valência VI, sendo assim, o Composto A só necessitaria de uma oxidação monoeletrônica para gerar o produto final. Os dados apresentados na Figura 13 sugerem que essa segunda oxidação envolva dois elétrons.

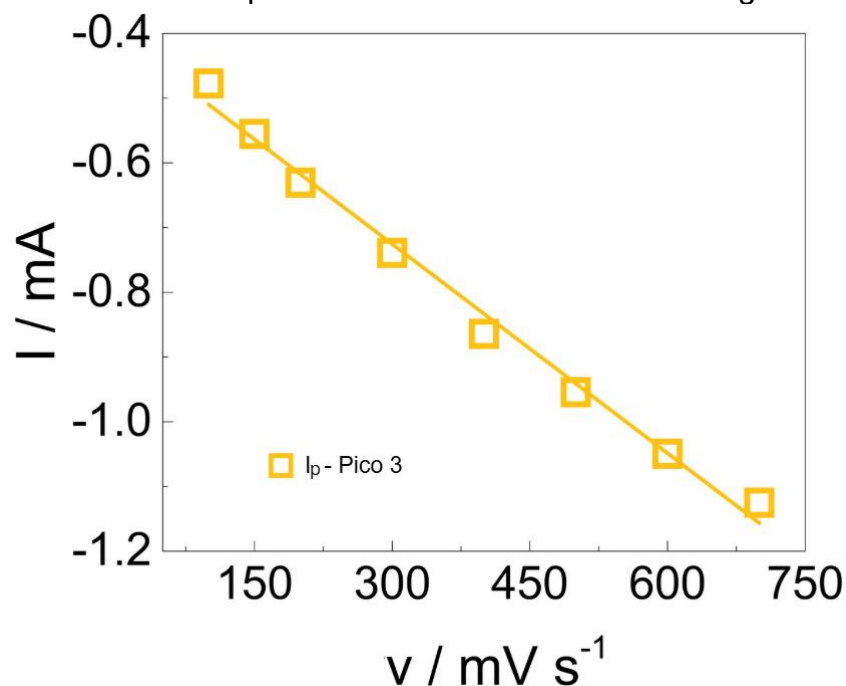
Espécies de enxofre com estados de oxidação entre IV e VI são instáveis, como já discutido na literatura (Dourado *et al.*, 2019, 2020; Dourado; Córdoba de Torresi, 2023), portanto a etapa química entre os dois processos eletroquímicos pode ser uma etapa de desproporcionamento, na qual dois intermediários A interagem gerando um Composto B com dois núcleos de S, um com valência VI e outro com valência IV. Essas espécies são mais estáveis que as de valência V e justificam uma oxidação bieletrônica para a geração do produto final.

4.3.2 Região de Redução

4.3.2.1 Corrente de pico versus velocidade de varredura

Na região catódica, foi observado o surgimento de um terceiro pico (Pico 3, Figura 10) em taxas de varredura maiores que 75 mV.s^{-1} . Ao plotar a corrente desse pico em função da velocidade de varredura, obteve-se novamente uma relação linear, mas desta vez com inclinação negativa (Figura 14).

Figura 14 – Gráfico Corrente por Velocidade de Varredura da região de redução.



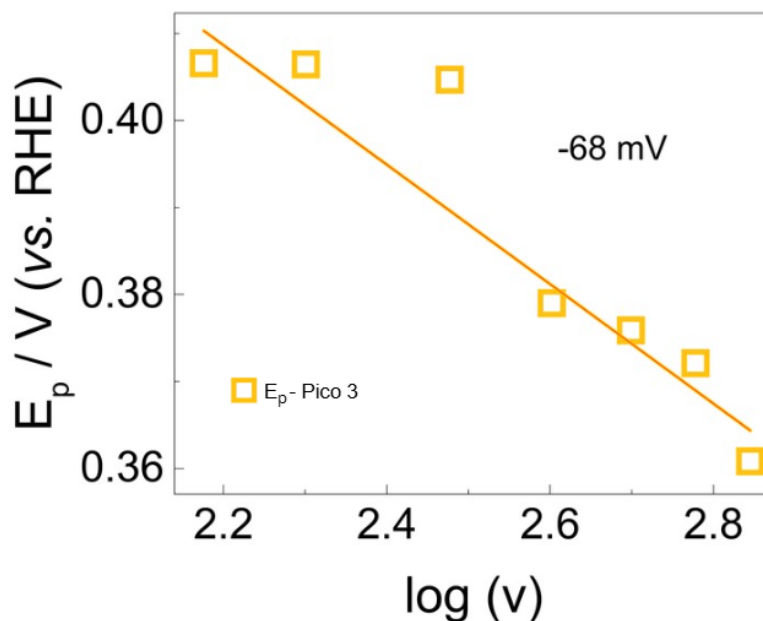
Fonte: Próprio autor

Essa inclinação negativa também indica a presença de um processo faradaico com formação de espécies adsorvidas durante a etapa redutora. A diferença de sinal em relação ao pico de oxidação reflete a direção oposta do fluxo de elétrons, mas a natureza capacitiva da resposta permanece, reforçando que há adsorção significativa de espécies reativas na superfície do eletrodo.

4.3.2.2 Potencial de pico versus logaritmo da velocidade de varredura

O tipo-Tafel para o pico 3 mostra uma dependência linear com coeficiente angular de aproximadamente -68 mV(Figura 15), idêntico ao valor obtido para o Pico 2 (Figura 13).

Figura 15 – Gráfico Potenciais de pico pelo logaritmo da Velocidade de Varredura da região de redução.



Fonte: Próprio autor

Esse resultado é fundamental para o entendimento do mecanismo de reação. Caso o Pico 3 correspondesse à redução direta do Composto 1, formado inicialmente no Pico 1, seria esperado um coeficiente de Tafel próximo de 130 mV, valor característico de um processo monoeletrônico.

Entretanto, o valor experimental obtido foi de 68 mV, compatível com uma reação bieletônica, exatamente como a oxidação do Composto B. Assim, conclui-se que o Pico 3 corresponde à redução do Composto B, e não do Composto A.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a influência das funcionalidades oxigenadas de materiais grafíticos na reação de oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) em meio ácido, com vistas à aplicação em processos eletroquímicos alternativos para a produção de hidrogênio verde.

Embora os materiais modificados com óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), preparados sob diferentes condições térmicas, não tenham demonstrado atividade eletrocatalítica significativa frente à oxidação do SO_2 quando depositados sobre eletrodo de carbono vítreo, os resultados obtidos com o próprio eletrodo de carbono vítreo revelaram um comportamento eletroquímico relevante, fundamental para a compreensão do mecanismo reacional envolvido.

Através da voltametria cíclica realizada em diferentes velocidades de varredura, foram identificados dois picos anódicos distintos em baixas taxas (5 até 75 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), localizados em torno de 0,8 V e 1,6 V vs. RHE, cujo comportamento em função da velocidade de varredura permitiu propor um mecanismo do tipo EQE (eletroquímica-química-eletroquímica).

O primeiro pico é atribuído à oxidação monoeletrônica do SO_2 , gerando um intermediário adsorvido (composto A), que posteriormente sofre uma transformação química com a solução para formar um segundo intermediário (composto B), o qual é oxidado no segundo pico. A ausência deste último pico em altas velocidades de varredura confirma sua dependência cinética com o tempo disponível para a etapa química intermediária.

Paralelamente, o surgimento de um pico catódico (pico 3) em altas velocidades indica a possibilidade de redução reversa de um dos intermediários formados. A análise cinética, por meio da construção da curva de Tafel a partir da voltametria de varredura linear (LSV), forneceu um coeficiente de 130 mV para a primeira etapa, compatível com um processo monoeletrônico controlado por transferência de carga.

Já a análise da dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura revelou um coeficiente de aproximadamente 68 mV para o segundo pico de oxidação, valor consistente com uma reação bieletrônica. Dado que esse mesmo coeficiente foi observado para o pico de redução (pico 3), conclui-se que este corresponde à redução do composto B, e não do composto A, solucionando a

dúvida sobre o intermediário envolvido, ajudando a propor um esquema do mecanismo de reação.

Do ponto de vista mais amplo, esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de conversão energética, ao explorar a possibilidade de substituir a reação anódica de oxidação da água, que é energeticamente desfavorável, pela oxidação do SO_2 , um poluente atmosférico, em processos de eletrólise. Além disso, comprova que é possível utilizar materiais mais baratos, como o carbono vítreo, para construção do eletrodo de trabalho, substituindo metais caros como platina, viabilizando a construção de eletrolisadores em escala industrial, por conta da diminuição do custo de produção.

REFERÊNCIAS

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY(IEA). **Global Hydrogen Review 2023**. Disponível em: <www.iea.org>.

AMBROSI, Adriano *et al.* Electrochemistry of graphene and related materials. **Chemical Reviews**, 23 jul. 2014.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA. **Fontes de Energia Renovável**. Disponível em: <<https://cbie.com.br/fontes-de-energia-renovavel/>>. Acesso em: 23 out. 2025.

CETESB. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. **Dióxido de enxofre**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Dio%CC%81xido-de-enxofre.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2025.

CHATENET, Marian *et al.* Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry. 16 maio 2022.

CHOUDHURY, Sakeb Hasan *et al.* Oxidation Behavior of Glassy Carbon in Acidic Electrolyte. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 20, 26 out. 2022.

DOURADO, André H. B. *et al.* Opportunities and Knowledge Gaps of SO₂ Electrocatalytic Oxidation for H₂ Electrochemical Generation. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 9, p. 8136–8143, 6 set. 2019.

DOURADO, André H. B. *et al.* SO₂ electrooxidation reaction on Pt single crystal surfaces in acidic media: Electrochemical and in situ FTIR studies. **Electrochimica Acta**, v. 403, 20 jan. 2022.

DOURADO, André H. B.; CÓRDOBA DE TORRESI, Susana I. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the SO₂ electrocatalytic oxidation on Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 446, 1 abr. 2023.

DOURADO, André Henrique Baraldi *et al.* Influence of Anion Chaotropicity on the SO₂ Oxidation Reaction: when spectator species determine the reaction pathway. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 8, p. 1843–1850, 17 abr. 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional (BEN) - Relatório Síntese 2025**.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Mudanças climáticas e transição energética**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/clima-e-energia>>. Acesso em: 23 out. 2022.

HUANG, Biyi *et al.* High-Performance Pt Catalyst with Graphene/Carbon Black as a Hybrid Support for SO₂ Electrocatalytic Oxidation. **Langmuir**, v. 36, n. 1, p. 20–27, 14 jan. 2020.

IBERDROLA. **O que é Hidrogênio Verde e sua importância**. Disponível em: <<https://www.iberdrola.com/sustentabilidade/hidrogenio-verde>>. Acesso em: 23 out. 2025.

MARCANO, Daniela C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 24 ago. 2010.

GUERREIRO JÚNIOR, Marco Roberto. *Eletrocatalise sobre nanopontos de molibdênio ancorados em óxido de grafeno com propriedades seletivamente controladas*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2024.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, Tecnologia e Inovação. **Planeta pode ultrapassar 1,5°C nos próximos cinco anos, diz relatório da Organização Meteorológica Mundial**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/noticias/2024/06/planeta-pode-ultrapassar-1-5oc-nos-proximos-cinco-anos-diz-relatorio-da-organizacao-meteorologica-mundial>>. Acesso em: 23 out. 2025.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Transição energética**: a mudança de energia que o planeta precisa. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/transicao-energetica-a-mudanca-de-energia-que-o-planeta-precisa>>. Acesso em: 23 out. 2025.

OLIVEIRA, Rosana Cavalcante de. Panorama do hidrogênio no Brasil. **Texto para Discussão**, p. 1–59, 4 ago. 2022.

SHINAGAWA, Tatsuya; GARCIA-ESPARZA, Angel T.; TAKANABE, Kazuhiro. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. **Scientific Reports**, v. 5, 8 set. 2015.

SRINIVASAN, S.; GILEADI, E. The potential-sweep method: a theoretical analysis. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 3, p. 321–335, mar. 1966.

THOMSON REUTERS. **Hidrogênio Verde**: O Combustível do Futuro e seus Desafios. Disponível em: <<https://www.thomsonreuters.com.br/pt/tax-accounting/comercio-exterior/blog/hidrogenio-verde-o-combustivel-do-futuro-e-seus-desafios.html>>. Acesso em: 23 out. 2025.

THYMOS ENERGIA. **Hidrogênio verde**: a nova fronteira dos mercados de energia. São Paulo (2023).

VAN DER HEIJDEN, Onno *et al* Tafel slope plot as a tool to analyze electrocatalytic reactions. **ACS Energy Letters**, v. 9, n. 4, p. 1871–1879, 12 abr. 2024.