

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ZINCO E CASCA DE CACAU NA SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE PARACETAMOL

F. Miranda Zoppas¹, N. Sacco¹, T. Benvenuti², F. A. Marchesini¹, G. García³

¹*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET),
Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina*

²*Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Brasília, Brasil*

³*Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química,
Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna, España*

Resíduos de zinco e casca de cacau foram empregados na síntese de materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃ por impregnação e calcinação. Os materiais foram caracterizados e avaliados como eletrocatalisadores na oxidação de paracetamol. O ZnO-SiO₂ apresentou maior densidade de corrente anódica, enquanto o ZnO-Al₂O₃ exibiu perfil voltamétrico mais definido. Medidas em disco rotativo revelaram contribuições de transporte de massa e etapas cinéticas de superfície, indicando viabilidade da valorização de resíduos em eletrodos funcionais.

Palavras-chave: resíduo de zinco; casca de cacau; oxidação de paracetamol; eletrocatalise; ZnO-SiO₂; ZnO-Al₂O₃; química verde.

INTRODUÇÃO

O paracetamol é um dos fármacos mais consumidos mundialmente e detectado com frequência em corpos hídricos, sendo sua remoção incompleta em estações de tratamento um problema ambiental relevante (Periyasamy e Muthuchamy, 2018). Este cenário se insere em um contexto mais amplo de gestão de resíduos e economia circular, onde subprodutos e efluentes industriais são vistos não como um passivo, mas como oportunidades para a criação de novos produtos e processos (Cournoyer & Bazinet, 2023). A transição para uma economia circular, que visa eliminar resíduos e poluição, manter produtos e materiais em uso e regenerar sistemas naturais, é fundamental para a sustentabilidade global. Neste sentido, o desenvolvimento de tecnologias ecoeficientes para o tratamento e valorização de resíduos é crucial. A oxidação eletroquímica, quando integrada a este paradigma, pode oferecer soluções para a degradação de poluentes, ao mesmo tempo em que emprega materiais derivados de resíduos, alinhando-se aos princípios de uma economia eco-circular (Cournoyer & Bazinet, 2023). A oxidação eletroquímica surge como alternativa eficiente para a degradação de poluentes orgânicos refratários, permitindo controle preciso via potencial aplicado (Dao et al., 2020).

O desempenho do processo depende fortemente da composição do ânodo e da cinética interfacial.

Materiais à base de zinco suportados em SiO₂ e Al₂O₃ têm sido explorados como catalisadores de baixo custo, especialmente quando sintetizados a partir de resíduos industriais que atuam como precursores e agentes estruturantes naturais (Mudra et al., 2025). Neste trabalho, materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃ obtidos de resíduo de eletrogalvanização contendo casca de cacau foram avaliados como eletrocatalisadores para a oxidação de paracetamol, com ênfase na resposta anódica, nos efeitos de transporte de massa e nos parâmetros cinéticos do processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos Materiais

A solução precursora de zinco utilizada neste trabalho corresponde à solução residual do processo de eletrogalvanização conduzido por Gonçalves (2021), preparada em laboratório para simular a composição química de um banho industrial de eletrogalvanização contendo ZnSO₄, H₂SO₄, Na₂SO₄ e pó de casca de amêndoa de cacau como aditivo natural. Desta forma, a solução empregada como precursor para a síntese dos materiais já continha o resíduo orgânico proveniente da casca do cacau, incorporado durante os experimentos de eletrodeposição realizados por Gonçalves (2021). A concentração de Zn²⁺ determinada por ICP-OES foi de 50,2 g/L; o teor de

casca de cacau foi estimado em $\sim 0,6$ g/L. Dois suportes foram empregados:

- **ZnO-SiO₂**: 40 mL de solução precursora por grama de SiO₂ amorfo (Alfa Aesar, 99,5%, área superficial BET ~ 300 m²/g).
- **ZnO-Al₂O₃**: 40 mL de solução precursora por grama de γ -Al₂O₃ (área superficial BET ~ 180 m²/g).

As suspensões foram aquecidas a 90 °C sob agitação magnética até evaporação completa. Os sólidos foram então calcinados a 500 °C por 4 h (rampa de 10 °C/min) para obtenção dos materiais finais.

Caracterização Físico-Química dos Materiais

A concentração de Zn na solução precursora foi determinada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300). A composição elementar bulk foi analisada por fluorescência de raios X (Thermo Scientific Niton XRF Analyzer).

As fases cristalinas dos materiais foram identificadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Panalytical Aeris, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). Os difratogramas foram registrados na faixa de 2θ entre 10 e 80°, com tempo de aquisição de 15 s por passo.

As propriedades texturais, incluindo área superficial específica e estrutura de poros, foram determinadas por isotermas de adsorção-desorção de N₂ utilizando o método BET (Micromeritics Gemini VII).

Medidas Eletroquímicas

As medidas foram realizadas a 20 °C em célula de três eletrodos utilizando potenciostato/galvanostato GAMRY Reference 620. Empregou-se eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) como referência (todos os potenciais reportados versus RHE), haste de carbono vítreo (GC) como eletrodo auxiliar e disco de GC como eletrodo de trabalho. A tinta catalítica foi preparada dispersando o pó do catalisador em isopropanol com Nafion® (5% em massa), seguida de sonicação. Um volume fixo foi depositado por *drop-casting* sobre o disco de GC polido e seco sob fluxo de N₂.

O eletrólito foi tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,4), purgado com N₂ (99,999%) por 20 min. O comportamento dos catalisadores foi avaliado na ausência e na presença de paracetamol (100 mg L⁻¹) por voltametria cíclica (VC) e eletrodo de disco rotativo (RDE, AUTOLAB RDE-2). A área eletroquimicamente ativa (ECSA) foi estimada por capacitância de dupla camada, e a cinética foi analisada pela dependência do pico anódico com a taxa de varredura (abordagem de Laviron).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Físico-Química

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃. Os principais reflexos observados em aproximadamente 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6° e 62,8° (2θ) são característicos da fase hexagonal do ZnO (estrutura wurtzita; ICDD PDF 36-1451), compatível com a formação predominante da fase hexagonal de ZnO após a calcinação a 500 °C.

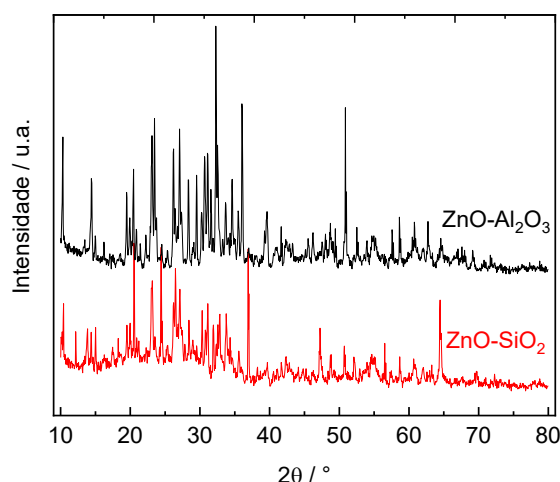


Figura 1. Difratogramas de DRX dos materiais ZnO/SiO₂ e ZnO/Al₂O₃.

Além dos reflexos atribuídos ao ZnO, observam-se diversos picos adicionais, especialmente na região entre 20° e 35° (2θ), indicando um sistema multifásico, compatível com sulfatos residuais provenientes do suporte e da composição do banho de eletrodeposição.

As análises por fluorescência de raios X indicaram teores de Zn de $18,30 \pm 0,16\%$ para o material ZnO-SiO₂ e $19,40 \pm 0,20\%$ para ZnO-Al₂O₃, confirmando a incorporação significativa de zinco nos dois materiais. As propriedades texturais dos materiais sintetizados são apresentadas na Tabela 1

Tabela 1. Propriedades texturais dos materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃.

Material	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)
ZnO-SiO ₂	13,47	0,0418	12,89
ZnO-Al ₂ O ₃	2,36	0,00367	6,60

O ZnO-SiO₂ exibe área superficial específica e volume de poro significativamente superiores aos do ZnO-Al₂O₃, indicando uma estrutura porosa mais desenvolvida no material suportado em sílica. A

redução mais acentuada da área superficial no ZnO-Al₂O₃ sugere maior bloqueio de poros ou sinterização da fase ativa durante a calcinação. Ambos os materiais apresentam características mesoporosas ($2\text{ nm} < D_p < 50\text{ nm}$, segundo a classificação da IUPAC) (Sing et al., 1985; Thommes et al., 2015), embora o ZnO-Al₂O₃ apresente área superficial acessível marcadamente menor. A distribuição de tamanho de poro do ZnO-SiO₂, com diâmetro médio de 12,89 nm, situa-se na faixa superior dos mesoporos (10–50 nm), conferindo maior acessibilidade aos sítios ativos à interface eletrodo-eletrólito. Em contraste, o ZnO-Al₂O₃ apresenta poros de menor dimensão (6,60 nm), próximos à fronteira com a faixa de microporos, o que pode restringir o acesso de moléculas de paracetamol aos sítios internos e limitar a disponibilidade de superfície eletroativa durante o processo eletrocatalítico (Gregg e Sing, 1982; Lowell et al., 2004).

Resposta Voltamétrica e Oxidação de Paracetamol

A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos dos materiais em tampão fosfato [(a) ZnO-SiO₂ e (b) ZnO-Al₂O₃] e na presença de paracetamol [(c) ZnO-SiO₂ e (d) ZnO-Al₂O₃]. Os voltamogramas em tampão fosfato (PBS) (Figura 2a, 2b) exibiram perfis predominantemente capacitivos em ampla janela de potencial, indicando baixa corrente de fundo. Na região catódica, ambos os materiais apresentaram aumento retardado da corrente, denotando alto sobrepotencial para a evolução de hidrogênio (HER). Na região anódica, o ZnO-SiO₂ exibiu três contribuições distintas, enquanto o ZnO-Al₂O₃ apresentou banda anódica única e menos intensa, sugerindo maior heterogeneidade de sítios ativos no material suportado em sílica.

Na presença de paracetamol (100 mg L⁻¹), ambos os materiais exibiram aumento faradaico anódico significativo em relação ao eletrólito de suporte (Figura 2-c, 2-d), confirmando atividade eletrocatalítica. O ZnO-SiO₂ apresentou maior densidade de corrente anódica sustentada, com onda contínua de oxidação, enquanto o ZnO-Al₂O₃ exibiu pico anódico melhor definido, indicando maior contribuição de etapas mediadas por superfície. O pico catódico no scan reverso sugere eletroredução parcial de intermediários adsorvidos, consistente com sequência quase-reversível.

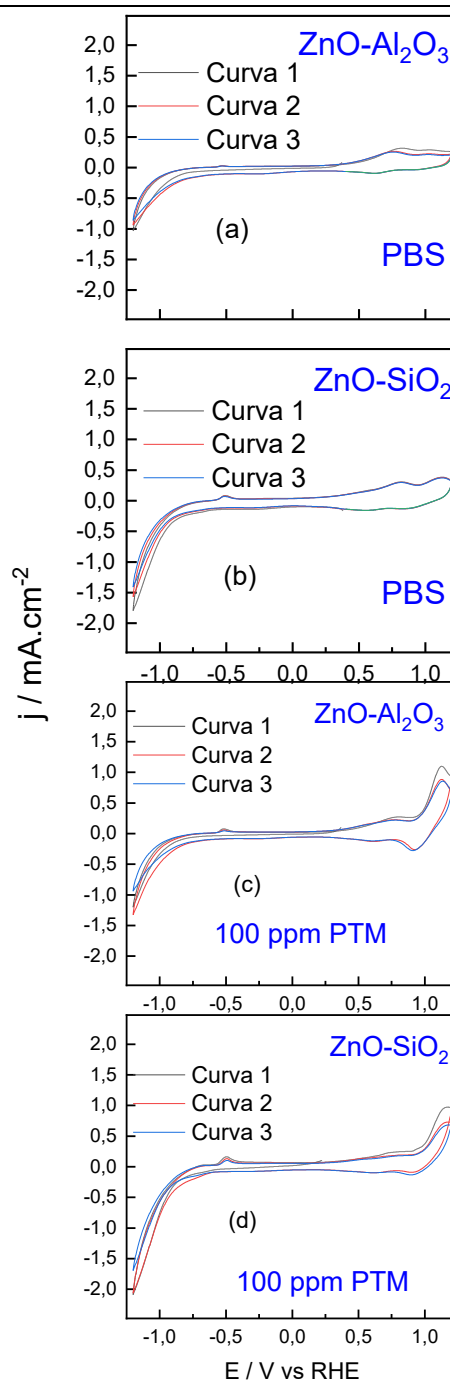


Figura 2. Voltamogramas cíclicos de ZnO-SiO₂ [(a) e (c)] e ZnO-Al₂O₃ [(b) e (d)] em tampão fosfato [(a) e (b)] e na presença de 100 mg L⁻¹ de paracetamol [(c) e (d)]. $v = 20\text{ mV s}^{-1}$.

Os parâmetros eletroquímicos comparativos para a oxidação de paracetamol são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos comparativos para oxidação de paracetamol.

Eletrodo	E _{onset} (V vs RHE)	j _{pico} , A (mA cm ⁻²)	E _{pico} , A (V vs RHE)	Fonte
ZnO-SiO ₂	0,97	0,75	1,14	Este trabalho
ZnO-Al ₂ O ₃	0,96	0,80	1,14	Este trabalho
PdIn-TiO ₂	1,00	0,04	1,17	Sacco et al., 2024
NiMo-400	0,98	0,13	1,08	Sacco et al., 2025a
NiMoCu-400	0,99	0,28	1,11	Sacco et al., 2025b

Conforme a Tabela 2, os materiais Zn-derivados apresentaram densidades de corrente de pico superiores às de catalisadores suportados em TiO₂ reportados na literatura (Sacco et al., 2024; 2025a; 2025b), destacando-se como alternativa de baixo custo.

A similaridade dos teores de Zn determinados por XRF sugere que as diferenças observadas no desempenho eletroquímico estão associadas principalmente às propriedades texturais e à natureza do suporte, que afetam a disponibilidade dos sítios ativos e a cinética de transferência de carga.

Efeitos de Transporte de Massa

O aumento progressivo da velocidade de rotação promove a renovação da camada difusional junto à superfície do eletrodo, permitindo avaliar a contribuição do transporte de massa para a reação de oxidação. A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos por eletrodo de disco rotativo (RDE) para os materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃ em tampão fosfato contendo 100 mg L⁻¹ de paracetamol, registrados a diferentes taxas de rotação.

O aumento sistemático da corrente anódica com a velocidade de rotação observado para o ZnO-SiO₂ evidencia que o transporte de massa do paracetamol até a superfície do eletrodo contribui significativamente para a taxa global de reação. A ausência de patamar limitante bem definido, contudo, revela que etapas de transferência de carga e/ou reação superficial permanecem cineticamente relevantes. O ZnO-Al₂O₃ apresentou dependência mais fraca da rotação e correntes menores, consistente com regime mais fortemente limitado cineticamente. Isso demonstra que a identidade do suporte governa tanto a atividade atingível quanto o regime eletroquímico dominante.

A diferença marcante nas propriedades texturais observada na Tabela 1 pode explicar, em parte, o desempenho eletroquímico distinto entre os materiais. O maior valor de área superficial do ZnO-SiO₂ (13,47 m² g⁻¹) em comparação ao ZnO-Al₂O₃ (2,36 m² g⁻¹) favorece uma maior disponibilidade de sítios ativos à interface eletrodo-eletrólito, contribuindo para as maiores densidades de corrente anódica observadas nas medidas voltamétricas. Por outro lado, o menor valor de área superficial do ZnO-Al₂O₃, aliado à maior interação suporte-fase ativa, pode estar relacionado ao perfil voltamétrico mais definido e ao comportamento mais fortemente limitado cineticamente evidenciado nas medidas de RDE.

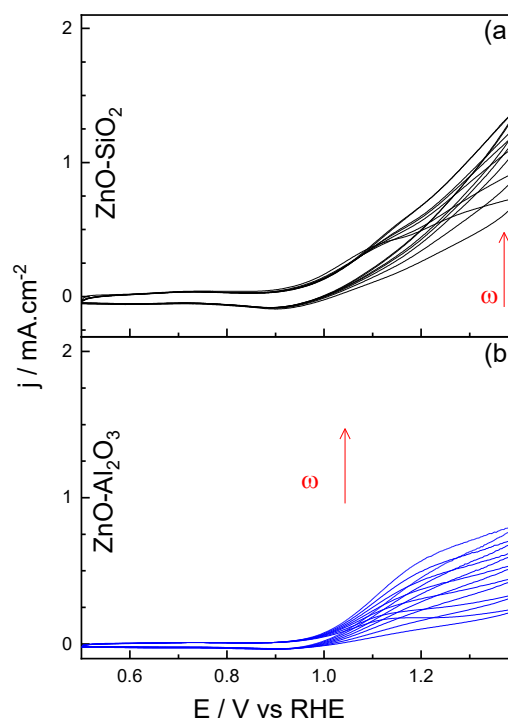


Figura 3. Voltamogramas de eletrodo de disco rotativo, para (a) ZnO-SiO₂ e (b) ZnO-Al₂O₃ em tampão fosfato contendo 100 mg L⁻¹ de paracetamol. As curvas correspondem a velocidades de rotação de 100, 250, 500, 750, 1000, 1250 e 1500, rpm, com aumento da rotação no sentido indicado pela seta.

Aspectos Cinéticos

A análise detalhada foi realizada para o ZnO-Al₂O₃. A ECSA estimada por capacitância de dupla camada foi de 6,8 cm². A dependência da corrente de pico com a taxa de varredura seguiu a lei de potência (eq. 1),

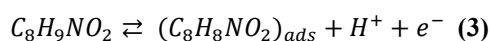
$$i_p = av^b \quad (1)$$

com inclinação log-log de 0,69, indicando regime misto no qual transporte de massa e processos de superfície coexistem, em vez de controle puramente difusional ($b = 0,5$) ou de superfície ($b = 1$) (Pholaupphon et al., 2024).

Pela abordagem de Laviron (eq. 2):

$$E_{pa} = E^0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log(v) \quad (2)$$

A inclinação de E_{pa} versus $\log(v)$ resultou em número aparente de transferência eletrônica de aproximadamente 1,2, indicando que a oxidação do paracetamol se inicia por uma etapa de transferência de um elétron (Eq. 3):



A oxidação subsequente, em potenciais mais positivos, envolve etapas adicionais de transferência de prótons e elétrons, consistentes com o mecanismo eletroquímico proposto para o paracetamol (Periyasamy e Muthuchamy, 2018). Dessa forma, os resultados indicam que a natureza do suporte influencia principalmente a eficiência de transferência de carga e a resposta eletrocatalítica, sem alterar, aparentemente, a etapa inicial de oxidação do paracetamol.

Além do desempenho catalítico, este trabalho ilustra um caminho promissor para a valorização de resíduos, alinhando-se aos conceitos de economia circular e ecoeficiência discutidos na literatura (Cournoyer & Bazinet, 2023).

CONCLUSÃO

Neste trabalho, materiais ZnO-SiO₂ e ZnO-Al₂O₃ foram sintetizados com sucesso a partir de uma solução residual de eletrogalvanização contendo casca de cacau, demonstrando a viabilidade de empregar resíduos como precursores para a obtenção de eletrocatalisadores funcionais. Ambos os materiais apresentaram atividade anódica promissora na oxidação eletroquímica de paracetamol, com densidades de corrente de pico superiores às de catalisadores suportados em TiO₂ reportados na literatura, destacando-se como alternativas de baixo custo e elevada eficiência. O ZnO-SiO₂ evidenciou maior corrente anódica sustentada, atribuída à sua área superficial mais desenvolvida e maior acessibilidade dos sítios ativos, enquanto o ZnO-Al₂O₃ exibiu perfil voltamétrico mais definido e comportamento fortemente influenciado por etapas cinéticas de superfície. As medidas de RDE revelaram regime misto de controle para o ZnO-SiO₂ e limitação cinética mais acentuada para o ZnO-Al₂O₃, demonstrando que

a escolha do suporte é determinante para o mecanismo eletroquímico dominante. A análise cinética indicou que a oxidação do paracetamol se inicia por uma etapa de transferência de um elétron, independentemente do suporte utilizado, sugerindo que o efeito principal do suporte reside na modulação da eficiência de transferência de carga e na densidade de corrente. Os resultados evidenciam o potencial da rota proposta para a obtenção de eletrodos funcionalizados a partir de subprodutos industriais, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e economicamente viáveis para a remediação eletroquímica de efluentes farmacêuticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), pela infraestrutura e apoio técnico. F. Miranda Zoppas agradece o apoio da Beca para Professores e Pessoal Investigador com Reconhecido Prestígio Internacional, concedida pela Universidade de La Laguna, Espanha, e da Beca de Mobilidade com Perspectiva de Gênero (BMG-2023-143), Província de Santa Fe. Os autores também agradecem o financiamento do Projeto CAID Tipo II (85520240100123LI).

REFERÊNCIAS

- COURNOYER, A.; BAZINET, L. Electrodialysis Processes an Answer to Industrial Sustainability: Toward the Concept of Eco-Circular Economy?—A Review. *Membranes*, v. 13, n. 2, p. 205, 2023.
- DAO, K. C. et al. Recent Trends in Removal Pharmaceuticals and Personal Care Products by Electrochemical Oxidation and Combined Systems. *Water*, v. 12, n. 4, p. 1043, 2020.
- GONÇALVES, G. A. C. **Estudo da codeposição de partículas naturais na eletrodeposição de zinco sobre o aço carbono em meio ácido contendo sulfato**. 2021. 200 f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2021.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.
- LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Dordrecht: Springer, 2004.
- MUDRA, E. et al. From Waste to Value: Recycling Industrial Waste into Functional ZnO Nanofibers. *Sustainability*, v. 17, n. 18, p. 8373, 2025.

PERIYASAMY, S.; MUTHUCHAMY, M. Electrochemical Oxidation of Paracetamol in Water by Graphite Anode: Effect of pH, Electrolyte Concentration and Current Density. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7358-7367, 2018.

PHOLAUYPHON, W. et al. Perspectives on Accurately Analyzing Cyclic Voltammograms for Surface- and Diffusion-Controlled Contributions. **Electrochemistry Communications**, v. 159, p. 107654, 2024.

SACCO, N. et al. Pd:In-Doped TiO₂ as a Bifunctional Catalyst for the Photoelectrochemical Oxidation of Paracetamol and Simultaneous Green Hydrogen Production. **Molecules**, v. 29, n. 5, p. 1073, 2024.

SACCO, N. A. et al. Non-Noble Metal-Based Photoelectrocatalysts for Green Hydrogen Production and Water Remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 511, p. 162239, 2025a.

SACCO, N. A. et al. Copper-Enhanced NiMo/TiO₂ Catalysts for Bifunctional Green Hydrogen Production and Pharmaceutical Pollutant Removal. **Catalysts**, v. 15, n. 8, p. 737, 2025b.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

THOMMES, M. et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.