UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Cassandra Sanches

Desempenho eletrocatalítico de eletrodos recobertos com filmes de quitosana frente a reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos para obtenção do título de doutor
em Ciências (Físico-Química)

Orientador: **Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli**

São Carlos – SP

Novembro / 2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à
versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 01/12/2009

Cassandra Degelo Sanches

**Dedico este trabalho ao meu marido,
Marcelo, e aos meus filhos, Paulinho e
Pedrinho, simplesmente por existirem!**

AGRADECIMENTOS

- ✓ Especial agradecimento ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pela orientação, incentivo, amizade, por estar sempre disponível mesmo quando a agenda estava cheia e acima de tudo, pela paciência em todos os momentos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sérgio Campana pela cooperação entre os laboratórios, por ceder o espaço de seu laboratório para que as membranas fossem feitas e por ter me incentivado tanto a continuar com o trabalho.
- ✓ Ao Prof. Robert Savinell e Prof. Jesse Wainright, da Western Reserve University em Cleveland, por terem me recebido na sua Universidade para o meu estágio de doutorado e sempre estarem prontos para me ajudar no que fosse preciso.
- ✓ Ao Jorge e à Marcinha pela imensa ajuda com todo o trabalho com as membranas de quitosana e por sempre tão prontamente estar disposto a me ajudar.
- ✓ Ao Valdecir pelos inúmeros conselhos e pelas milhares de vezes que me ajudou. Nunca vou esquecer das conversas durante "a ativação dos neurônios". Sempre se desdobrando em vários para poder atender a todos, incrível. Obrigada Fio!
- ✓ Ao Marcelo Calegaro pela ajuda com os materiais de óxido de titânio e óxido de manganês e pelas inúmeras discussões que sempre me ajudaram muito.
- ✓ Ao meu marido, Marcelo, pela paciência infinita, pelo incentivo que nunca me faltou e simplesmente por estar sempre ao meu lado. E mais ainda, quando eu não estava presente cuidando dos nossos filhos com todo amor e carinho.

- ✓ Aos meus pais, Paulo e Ivone, pela ajuda financeira e psicológica, muitas vezes fundamental para que eu me mantivesse saudável e disposta. Amo vocês!
- ✓ Aos amigos e colegas do laboratório de Eletroquímica: Amanda, Sabrina, Andressa, Adriano, Pietro, Flávio, Paulinha, Janaína Fernandes, Janaína Garcia, Melina, Kênia, Eduardo, Daniel, Bruno, Camilo, pela ajuda sempre pronta e pelos momentos de convivência.
- ✓ Ao Prof. Dr. Fábio que sempre esteve pronto a responder todas as minhas perguntas (que não foram poucas) e pela amizade de sempre.
- ✓ Às minhas inseparáveis amigas: Bibi, Alessandra, Ariane, Naise, Amandalhes, Amandinha, Jana Garcia e Jana Perua. Meninas muito obrigada por tudo, sem vocês tudo teria sido mais difícil, mais chato e com certeza menos engraçado. Vocês sempre vão morar no meu coração.
- ✓ Aos meus amigos Daniel, Ivan e Camilo que junto com suas esposas e filhos foram sempre agradáveis companhias.
- ✓ Ao pessoal da Companhia de Teatro Musical de São Carlos, principalmente: Ari, Drica, Bibi, André, Júnior, Iryna e Mu que sempre me presentearam com momentos de muita diversão e me fizeram lembrar como é bom ter um hobby.
- ✓ Ao pessoal do laboratório de orgânica: Danizinha, Cris, Elaine, Daniele, Fernando, Talita, Erikinha, Prof. Dra. Elisabete Frollini por terem me recebido no laboratório de braços e corações abertos.
- ✓ A todos aqueles que de uma ou outra forma incentivaram ou ajudaram na realização deste trabalho.
- ✓ Ao IQSC/USP - DFQ pela oportunidade e pela infra-estrutura.

- ✓ À CAPES pela bolsa de estudo concedida no Brasil e no exterior.
- ✓ Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelos auxílios concedidos ao Grupo de Eletroquímica

Resumo

A reação de redução de oxigênio (RRO) foi estudada em eletrodos lisos de platina e prata recobertos com filmes de quitosana e em eletrodos porosos de Pt/C, Ag/C, $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ e TiO_2/C na ausência e na presença de filmes à base de quitosana, em eletrólito alcalino. Nestes estudos foram empregadas curvas de polarização em estado estacionário, obtidas em eletrodos de disco rotatório (EDR) e em células a combustível alcalina (CCA) unitárias, através das quais foram construídos os correspondentes diagramas de curvas de Tafel e os gráficos de Levich. Os estudos realizados em EDRs permitiram estabelecer-se uma boa compreensão da atividade catalítica e dos mecanismos envolvidos na RRO. Foi observada uma diminuição da atividade eletrocatalítica dos eletrodos metálicos (Pt e Ag lisos e porosos) quando na presença dos filmes de quitosana, havendo também uma mudança no mecanismo da reação. Assim, nos experimentos de EDR verificou-se que em altas densidades de corrente a etapa determinante da velocidade é a adsorção do oxigênio, em contraste com os eletrodos sem o filme para os quais a etapa determinante é a difusão do oxigênio. Nestes casos não foi possível calcular o número de elétr. Já, nos casos dos eletrodos de $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ e TiO_2/C não foi observada nenhuma diminuição significativa na atividade eletrocatalítica destes materiais na presença dos filmes de quitosana, assim como no mecanismo da reação na presença dos filmes (inclusive no número de elétrons envolvidos na reação), apesar de se notar um pequeno aumento nos valores dos coeficientes de Tafel. Foram também realizados testes de alguns dos materiais como cátodos em células a combustível alcalinas unitárias alimentadas com hidrogênio/oxigênio, tendo sido verificado que o desempenho é promissor, apesar de ser inferior ao de células com eletrólito de membrana ácidas.

Abstract

The oxygen reduction reaction was studied on smooth platinum and silver electrodes recovered with chitosan films and on Pt/C, Ag/C, $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ e TiO_2/C porous electrodes in the presence or absence of chitosan-based films in alkaline electrolyte. These studies were carried out using steady state polarization measurement, obtained in a rotating disc electrode (RDE) and in alkaline fuel cells (AFC) (single cell), from which the corresponding Tafel curves and Levich plots were built. The studies carried out using the RDE had allowed establishing a good understanding of the catalytic activity and of the involved RRO mechanisms. A reduction in the electrocatalytic activity of the metallic electrodes and a change in the reaction mechanism (Pt and Ag smooth and porous) were caused by the presence of the chitosan films. Thus, the RDE experiments showed that at high current densities the rate determining step of the ORR is the oxygen adsorption, in contrast to the electrodes without the film for which the rate determining step is the oxygen diffusion. In these cases it was not possible to calculate the number of electrons involved in the reaction. In the cases of the $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ and TiO_2/C electrodes no significant change in the electrocatalytic activity, as well as in the reaction mechanism were caused due to the presence of the films (also in the number of electrons involved in the reaction), although a small increase in the Tafel coefficient values was noted. Also, tests of some of the materials as cathodes in AFC single cells with hydrogen/oxygen were carried out. These results showed that the performance is promising, although inferior to those of acid membrane electrolyte fuel cells.

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema de uma célula a combustível alcalina	19
Figura 2 - Esquema da estrutura primária da unidade repetitiva da quitosana	22
Figura.3: Cadeias de quitosana entrecruzadas com glutaraldeído	23
Figura 4 – Parte da estrutura da quitosana quaternizada (N, N, N - trimetilquitosana – TMQ)	24
Figura 5: Difratoograma de raios-x para o eletrocatalisador de Mn_2O_3/C preparado no laboratório	36
Figura 6: Difratoograma de raios-X para o eletrocatalisador de TiO_2/C preparado no laboratório	38
Figura 7: Curva TG da membrana de quitosana entrecruzada com GA (fluxo de N_2 de 30 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min)	41
Figura 8: Difratoograma de raios-x das membranas de quitosana e TMQ sem entrecruzar e entrecruzadas com GA e epicloridrina.	43
Figura 9: Espectro de FTIR para o filme de quitosana entrecruzado com glutaraldeído	45
Figura 10: Espectro de FTIR para o filme de TMQ entrecruzado com epicloridrina	45
Figura 11: Conjunto membrana-eletrodos (MEA): 1) membrana, 2)espaçador	53
Figura 12: Foto mostrando os componentes básicos de uma célula unitária: 1) placa de alumínio, 2) placa de grafite, 3) espaçador, 4) membrana, 5) eletrodo de difusão de gás	53
Figura 13: Condutividade e quantidade de água absorvida em função da umidade relativa da membrana de quitosana entrecruzada com glutaraldeído.	55
Figura 14: Curvas de polarização no estado estacionário para a ROH para o eletrodo de Pt/C aglutinado com Nafion e com quitosana, a 900 rpm, correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo, KOH 1M.	57
Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos lisos de platina sem filme e com filmes de quitosana e TMQ, KOH 1M.	58
Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos lisos de prata sem filme e com filme de quitosana.	59
Figura 17: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de rotação para o eletrocatalisador platina lisa com filme de quitosa; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco corrigidas por área geométrica.	60

<i>Figura 18: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório em KOH 1 M em várias velocidades de rotação para o eletrodo liso de prata recoberto com filme de quitosana (correntes do disco corrigidas pela área geométrica).</i>	61
<i>Figura 19: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório em KOH 1 M em várias velocidades de rotação para o eletrodo liso de platina recoberto com filme de TMQ (correntes do disco corrigidas pela área geométrica).</i>	62
<i>Figura 20: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório para o eletrodo liso de platina em KOH 1 M a 400 rpm comparando o eletrodo liso com o eletrodo recoberto com filme de quitosana e TMQ.</i>	63
<i>Figura 21: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório para o eletrodo liso de prata em KOH 1 M a 900 rpm comparando o eletrodo liso com o eletrodo recoberto com filme de quitosana e sem filme</i>	63
<i>Figura 22: Curvas de Tafel para a RRO no eletrodo liso de platina recoberto com filme de quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C (correntes corrigidas por área geométrica).</i>	64
<i>Figura 23: Curvas de Tafel para a RRO no eletrodo liso de prata recoberto com filme de quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C (correntes corrigidas por área geométrica).</i>	65
<i>Figura 24: Curvas de Tafel para eletrodo liso de platina sem filme e recoberto com filme de quitosana e de TMQ, correntes corrigidas por área geométrica.</i>	66
<i>Figura 25: Curvas de Tafel para eletrodo liso de prata sem filme e recoberto com filme de quitosana, correntes corrigidas por área geométrica.</i>	66
<i>Figura 26: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de Pt/C preparados com Nafion, quitosana e com TMQ, 100 mV/s, KOH 1 M, temperatura ambiente.</i>	68
<i>Figura 27: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de Ag/C preparados com Nafion e com quitosana, 50 mV/s, KOH 1M, temperatura ambiente.</i>	69
<i>Figura 28: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de rotação para o eletrocatalisador Pt/C aglutinado com quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco, correntes corrigidas por área geométrica.</i>	70

Figura 29: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Pt/C aglutinado com TMQ; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.	71
Figura 30: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Ag/C aglutinado com quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.	71
Figura 31: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 3600 rpm para os vários materiais poliméricos utilizados como aglutinantes nos eletrodos de Pt/C; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.	72
Figura 32: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 900 rpm para o eletrodo de Ag/C poliméricos aglutinado com Nafion e Quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.	73
Figura 33: Curvas de Tafel para a RRO sobre eletrodo aglutinado com TMQ, em várias velocidades de rotação, em KOH 1 M a 25 °C.	74
Figura 34: Curvas de Tafel comparando eletrodos de Pt/C aglutinados com Nafion, quitosana e TMQ – 3600 rpm, correntes corrigidas por área geométrica	75
Figura 35: Curvas de Tafel comparando eletrodos de Ag/C aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica.	75
Figura 36: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de Mn_2O_3/C preparados com Nafion e com quitosana, 50 mV/s, KOH 1 M, temperatura ambiente	79
Figura 37: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de TiO_2/C preparados com Nafion e com quitosana, 100 mV/s, KOH 1M, temperatura ambiente	80
Figura 38: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Mn_2O_3/C aglutinado com quitosana; correntes corrigidas pela área geométrica.	81
Figura 39: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador TiO_2/C aglutinado com quitosana; correntes corrigidas pela área geométrica.	82

<i>Figura 40: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 900 rpm para o eletrodo de Mn_xO_y/C aglutinado com Nafion e quitosana.</i>	82
<i>Figura 41: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 900 rpm para os eletrodos de TiO_2/C aglutinados com Nafion e quitosana.</i>	83
<i>Figura 42: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO no eletrodo de Mn_xO_y/C aglutinado com quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C; correntes corrigidas por área geométrica.</i>	84
<i>Figura 43: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO no eletrodo de TiO_2/C aglutinado com quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C; correntes corrigidas por área geométrica.</i>	84
<i>Figura 44: Curvas de Tafel comparando eletrodos de Mn_xO_y/C aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm; correntes corrigidas por área geométrica.</i>	85
<i>Figura 45: Curvas de Tafel comparando eletrodos de TiO_2/C aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica.</i>	85
<i>Figura 46: Curvas de Tafel comparando eletrodos porosos aglutinados com Nafion – 900 rpm, correntes corrigidas pela área geométrica.</i>	87
<i>Figura 47: Curvas de Tafel comparando eletrodos porosos aglutinados com quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica</i>	87
<i>Figura 48: Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino.</i>	89
<i>Figura 49: Gráfico de Levich para eletrodos lisos de platina e prata sem filme e recoberto com filme de Quitosana ou de TMQ, corrigido por área geométrica, $E = 0,5V$</i>	91
<i>Figura 50: Gráfico de Levich Pt/C para eletrodos que utilizaram Nafion, TMQ e quitosana como agentes aglutinantes</i>	92
<i>Figura 51: Gráfico de Levich para eletrodos de Pt/C e Ag/C que utilizaram Nafion e quitosana como agentes aglutinantes e carbono Vulcan. Correntes corrigidas pela área geométrica.</i>	93
<i>Figura 52: Gráfico de Levich para eletrodos de Mn_xO_y/C e TiO_2/C que utilizaram Nafion e quitosana como agentes aglutinantes, correntes corrigidas pela área geométrica</i>	94
<i>Figura 53: Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana entrecruzada com epícloridrina utilizando eletrodos com e sem a solução de quitosana; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente.</i>	98

Figura 54: Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana entrecruzada com GA e epicloridrina; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente. _____ 99

Figura 55: (a) Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana e TMQ entrecruzada com epicloridrina e Nafion 115; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente (b)

Mesma comparação feita em (a) com apenas as curvas com as membranas de quitosana e TMQ, a 30 °C. __ 100

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Tamanho das partículas, parâmetros de rede e distância média dos planos de difração dos catalisadores de platina e prata dispersos em carbono</i>	35
<i>Tabela 2 - Bandas de absorção e números de onda (^ucm) característicos da quitosana</i>	44
<i>Tabela 3: Soluções aquosas de LiCl para controle da umidade relativa a temperatura ambiente</i>	46
<i>Tabela 4: Valores de coeficientes de Tafel para os materiais estudados</i>	97

Sumário

Resumo.....	7
Abstract	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas	14
1 - Introdução.....	15
1.1 Célula a combustível	17
1.1.1 Célula a combustível alcalina	20
1.2 Membrana de quitosana	21
1.3 Reação de redução de oxigênio:	25
1.3.1 Mecanismo	26
1.4 Reação de oxidação de hidrogênio (ROH):.....	27
1.4.1 - Mecanismos ‘:.....	28
1.5 Eletrodo de difusão de gás	29
1.6 Eletrodo de camada fina porosa:	31
1.7 Objetivos	33
2 - Experimental	34
2.1 - Preparação dos catalisadores:	34
2.1.1 – Pt/C e Ag/C	34
2.1.2 – Óxido de manganês (método de impregnação).....	35
2.1.3 – Óxido de Titânio	36
2.2 Preparação das membranas.....	38
2.2.1 Purificação da quitosana	38

2.2.2 Obtenção da TMQ	38
2.2.3 Grau médio de acetilação e de quartenização	39
2.2.4 Reação de entrecruzamento com epícloridrina (C_3H_5ClO)	40
2.2.5 Reação de entrecruzamento com glutaraldeído	40
2.2.6 Preparação das membranas	40
2.3 Caracterização física das membranas	41
2.3.1 Termogravimetria – TG	41
2.3.2 Difractometria de Raios- X	42
2.3.3 Espectrometria na região do Infra-vermelho (FTIR)	43
2.3.4 Quantidade de água absorvida (WC)	46
2.3.5 Medidas de condutividade das membranas	47
2.4 Caracterização eletroquímica.....	48
2.4.1. Voltametrias cíclicas (Eletrodo de disco/anel rotatório).....	48
2.4.2 Curvas de polarização de estado estacionário (Eletrodo disco/anel rotatório).....	49
2.5 Testes na célula unitária.....	51
2.5.1 Preparação do eletrodo de difusão de gás.....	51
2.5.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodos.....	52
2.5.3 Célula unitária	53
3 - Resultados e discussão.....	54
3.1 Relação entre a quantidade de água, condutividade e umidade relativa.	54
3.2 Reação de Oxidação de Hidrogênio	56
3.3 Reação de Redução de Oxigênio	57
3.3.1 Eletrodos lisos de Pt e Ag	57
3.3.2 Eletrodo de camada fina porosa com partículas metálicas: Pt/C e Ag/C.....	67

3.3.3 Eletrodos de camada fina porosa com óxidos: $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ e TiO_2/C	76
3.3.4 Análise comparativa do desempenho eletrocatalítico.....	86
3.3.5 Cinética / mecanismo da RRO	88
3.3.5.1 Número de elétrons envolvidos na RRO	89
3.3.5.2 Mecanismo reacional	94
3.4 Testes operacionais.....	97
4 - Conclusões	101
5 - Referências Bibliográficas:	102

1 - Introdução

Desde o início do século XX, o mundo tem sofrido com a descontrolada exploração de seus recursos naturais, com a poluição da atmosfera e com a degradação do solo. O petróleo, por exemplo, considerado uma fonte tradicional de energia, foi tão continuamente extraído que seus poços já começam a se esgotar, pouco menos de 100 anos após o início de sua utilização efetiva. O carvão, um recurso ainda mais antigo, também é considerado esgotável. O uso da energia nuclear, por outro lado, nos alerta para o perigo dos resíduos radioativos. O uso das fontes tradicionais de energia tem sua trajetória em declínio, não só pela sua característica esgotável, mas por que é uma ameaça ao meio ambiente.

O esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente estão entre os principais e cruciais problemas enfrentados pela sociedade moderna. Estes problemas estão interligados porque uma das principais fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustíveis fósseis para produzir energia. Em particular, o uso desses combustíveis em um número cada vez maior de veículos que transitam nos grandes centros urbanos é uma das maiores preocupações atuais, visto o grande número de poluentes produzidos.

A energia química armazenada nos combustíveis fósseis é liberada através da combustão. Neste processo o combustível reage com oxigênio produzindo água e dióxido de carbono e liberando parte da energia armazenada nas ligações químicas.

A combustão direta ideal pode ser resumida:

Infelizmente os combustíveis possuem impurezas, muitos delas compostos de enxofre, e as altas temperaturas atingidas no processo de combustão permitem a reação do nitrogênio presente no ar. Além disso, nem sempre a quantidade de oxigênio presente é suficiente para que ocorra a total queima do combustível, gerando macropartículas de carbono e todos estes fatores contribuem para o aumento da poluição ambiental.

Outro fator importante é a eficiência do aproveitamento da energia química contida no combustível. A maior parte da energia liberada na combustão direta, como a que ocorre na queima de combustível no motor dos automóveis ou nas usinas termoeletricas, se dá na forma de calor que é usado para produção de energia mecânica, com baixa eficiência. Em resumo, os maiores problemas de produção de energia por meio de combustão são: combustível fóssil não é renovável; pequeno aproveitamento da energia (baixa eficiência); poluição ambiental severa promovendo problemas sérios para a saúde e bens materiais.

A célula a combustível é uma alternativa em que a combustão é realizada de maneira controlada, o que aumenta a eficiência do aproveitamento da energia que, ademais, é feita de modo menos poluente. Uma célula combustível é uma célula eletroquímica, em que é consumido um combustível e é liberada energia. Os reagentes típicos são o hidrogênio que é fornecido do lado do ânodo e o oxigênio no lado do cátodo.

A primeira célula a combustível foi desenvolvida em 1839 por um físico inglês chamado William Grove. Mas a sua invenção, chamada por ele de “bateria a gás”, não tinha muita aplicação prática naquela época. Anos depois, em 1889, o nome “célula a combustível” foi criado por dois cientistas, Ludwig Mond e Charles Langer. Eles queriam tornar a célula a combustível uma invenção prática, mas não tiveram muito êxito. A célula a combustível só

começou a ganhar vida no final dos anos 30, quando o inglês Francis Thomas Bacon desenvolveu células a combustível de eletrólito alcalino. As células a combustível não tiveram aplicação prática até 1960, quando então passaram a ser usadas no programa espacial americano para produzir eletricidade e água potável (hidrogênio e oxigênio fornecidos de tanques da aeronave), o projeto Apollo e as missões espaciais Shuttle fizeram uso das células de combustível ¹.

1.1 Célula a combustível

As células combustíveis têm as vantagens de serem altamente eficientes e pouco poluentes. Podem ser utilizadas como sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede elétrica, em aparelhos portáteis e veículos. Sua desvantagem é o alto custo, atualmente. Diferentemente dos motores de combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica das células a combustível é dada pelo quociente energia livre da reação / entalpia da reação. A eficiência dada por esta equação tem uma fraca dependência da temperatura quando comparada à dada pelo ciclo de Carnot, assim as células a combustível são mais eficientes, na prática, obtêm-se eficiências de 55% a 60%. Esse indicador não é a sua principal vantagem, mas sim o seu fator ecológico, além de serem silenciosas, compactas e de fácil manutenção.

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação:

- ✓ Células alcalinas (AFC-Alkaline Fuel Cells): operam em temperaturas desde a ambiente até cerca de 120 °C são adequadas para aplicações onde se dispõe de

hidrogênio puro ou purificado e onde se requer alta densidade de potência, como em veículos elétricos.

- ✓ Células de membrana de troca de prótons (PEMFC- proton exchange membrane fuel cell): suas características são similares às da AFC, com a vantagem de não exigirem combustível puro e com as desvantagens do alto custo da membrana e do catalisador (exigem metais nobres nos eletrodos) e menor eficiência.
- ✓ Células de ácido fosfórico (PAFC - phosphoric acid fuel cell): operam em temperaturas da ordem de 200 °C e são as mais adequadas para aplicações estacionárias em centros integrados (200 kW).
- ✓ Células de carbonato fundido (MCFC - Molten carbonate fuel cell): operam em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequados para aplicações estacionárias em larga escala (MW).
- ✓ Células de óxido sólido (SOFC- solid oxid fuel cell): operam em temperaturas da ordem de 1000 °C e também destinam-se a aplicações estacionárias em larga escala.

Nos últimos anos, um grande interesse tem sido focado em células a combustível que utilizam membranas de troca aniônica, já que elas mantêm as vantagens das PEMFC relacionadas com a alta densidade de corrente e à alta estabilidade, enquanto minimizam suas desvantagens², pois possibilitam a utilização de catalisadores mais baratos de metais não nobres (ex. prata e níquel) e, além disso, a cinética da reação catódica é mais rápida e a oxidação do metanol mais efetiva em meio alcalino³.

Células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível (por exemplo, hidrogênio) e de um oxidante (por exemplo, o oxigênio)

diretamente em energia elétrica. Um esquema simplificado de uma célula a combustível alcalina (AFC, alkaline fuel cell) alimentada com H_2/O_2 é mostrado na Figura 1. O gás oxigênio atravessa o eletrodo de difusão de gás catódico e encontra os sítios ativos da platina na camada catalisadora, onde é reduzido a OH^- :

Os elétrons são transportados através do circuito externo e os íons hidroxila através do eletrólito até o ânodo, onde reagem com o hidrogênio para formar água através da reação:

A reação global que é acompanhada da liberação de calor pode ser escrita da seguinte forma:

Figura 1- Esquema de uma célula a combustível alcalina

Em baixas correntes, o potencial da célula situa-se próximo a 1,2 V. No entanto, na prática, o catalisador não funciona perfeitamente e produz perdas por ativação de 0,2 a 0,3 V. Em correntes mais altas, perdas ôhmicas, devidas às resistências finitas da célula, contribuem com um fator adicional de 0,1 a 0,3 V às perdas. Finalmente, em densidades de corrente suficientemente altas os gases reagentes podem apresentar dificuldades para atingir os sítios catalíticos, limitando a velocidade do processo e fazendo com que o potencial caia rapidamente a zero. A soma de todos os sobrepotenciais (ativação, ôhmicos e por transporte de massa), em uma dada densidade de corrente, representa a perda total de potencial.

1.1.1 Célula a combustível alcalina

Este tipo de célula deve utilizar hidrogênio puro como combustível, KOH 6 M como eletrólito e a temperatura de operação é de aproximadamente 70 °C. Conforme já mencionado, dentre as vantagens desses sistemas pode-se citar: a) o desempenho do cátodo é melhor do que para as células a combustível ácidas, uma vez que a redução de oxigênio é mais rápida e b) podem ser utilizados materiais não nobres para a confecção dos eletrodos. As desvantagens associadas à célula combustível alcalina são: a) a operação com ar atmosférico é problemática devido à presença de CO₂, o qual é adsorvido pelo eletrólito alcalino gerando um sal insolúvel (K₂CO₃) que se deposita no eletrodo bloqueando o acesso do gás reagente; b) a operação com hidrogênio obtido por reforma é inviabilizada, a menos que haja um cuidadoso passo de remoção de CO₂ formado (~ 25%) como subproduto; c) o envenenamento dos eletrodos pode ocorrer através de traços de CO contido no hidrogênio

obtido por reforma ou por compostos de enxofre derivados de combustíveis primários e d) remoção ineficiente do principal produto da reação, água, pode levar à diluição do KOH, reduzindo assim o desempenho da célula^{4, 5}.

1.2 Membrana de quitosana

Quitosana (Figura 2), o polissacarídeo N-desacetilado derivado da quitina (polímero linear no qual a unidade repetitiva é o dissacarídeo formado por 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose unidos por ligação glicosídica⁶), é um biopolímero natural de baixo custo e também uma polibase. O parâmetro que diferencia quitosana e quitina é o grau médio de acetilação ou de desacetilação ($\overline{GD}$) que são complementares entre si, ou seja, uma quitosana que apresenta 70% de grau de desacetilação implica dizer que esta tem 30% de grupos acetilados no substituinte do carbono de número 2 ou ainda 30% de grau de acetilação⁷. A desacetilação da quitina é promovida por meio de reação alcalina com hidróxido de sódio ou potássio a quente por um período superior a 1 hora, para obtenção de diferentes tipos de quitosana, sendo que a temperatura, o tempo de exposição da quitina ao álcali e a concentração deste influencia no grau de desacetilação⁸. A quitosana tem muitas propriedades excelentes, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxicidade, etc². Uma membrana de quitosana pode manter sua estabilidade química e térmica acima de 200 °C com aceitável estabilidade mecânica^{1,9}, uma exigência para o uso em células a combustível. Quando água é incorporada

nas membranas de quitosana, os grupos amino livres¹⁰, que são bases fracas de Lewis, são parcialmente protonados (pKa 6.5):

4

Os grupos NH_3^+ estão ligados no esqueleto e os íons OH^- estão livres para se moverem quando as membranas estão totalmente hidratadas fornecendo uma corrente iônica sob a ação de um campo elétrico.

Figura 2 - Esquema da estrutura primária da unidade repetitiva da quitosana

Porções altamente cristalinas na membrana de quitosana resistem à captura da água, o que impede o transporte dos íons hidróxido. Para reduzir a cristalinidade, é feito um entrecruzamento químico com glutaraldeído (Figura.3) ou com epícloridrina. O glutaraldeído é uma molécula bifuncional que interage fortemente com compostos que possuem grupos amino em sua estrutura. Age como agente formador de ligações cruzadas (“crosslinking”). A interação com quitosana se dá pelos grupos aldeídos do glutaraldeído e os grupos amino disponíveis na quitosana. O mecanismo desta reação e as estruturas dos compostos obtidos ainda não estão bem definidos, mas afirma-se que há formação de uma base de Schiff. A

epicloridrina é incolor, líquida à temperatura ambiente, irritante, com odor semelhante ao clorofórmio e é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. As propriedades mecânicas de quitosanas entrecruzadas com epicloridrina são superiores às dos materiais obtidos com outros agentes de entrecruzamento; além disso, ela reage preferencialmente com grupos hidroxila, alternativa interessante, pois os grupos amino, essenciais para a quelação de íons metálicos, são preservados. É um agente bifuncional, mas muitas vezes pode reagir monofuncionalmente e se ela reage mais como agente monofuncional que bifuncional é por causa das condições de reação, como concentração de substrato, tempo de reação, temperatura e razão molar dos reagentes.

Figura.3: Cadeias de quitosana entrecruzadas com glutaraldeído¹¹

É esperado que quando a cristalinidade da membrana de quitosana for diminuída substancialmente, uma maior captura de água será atingida e então uma estrutura de membrana otimizada será obtida.

A condutividade iônica da membrana de quitosana pode ser útil para uma célula a combustível alcalina de eletrólito polimérico, onde uma membrana para o transporte de íons hidróxido é necessária. Contanto que a água e os íons hidróxidos sejam supridos continuamente, a membrana de quitosana pode agir como transportadora de íons hidróxidos, e a célula a combustível pode funcionar ininterruptamente.

A TMQ (N,N,N-trimetilquitosana), estrutura apresentada na Figura 4, é um derivado da quitosana com cargas positivas permanentes ao longo das cadeias devido à quaternização dos grupos amino, que apresenta solubilidade em água muito superior quando comparada com quitosana e sais de quitosana, especialmente em meios neutro ou básico. Assim, a TMQ é um polieletrólito catiônico em toda a escala de pH e, devido às suas propriedades, tem despertado grande interesse, principalmente na área biomédica ¹². Em forma de membrana e depois de entrecruzada deixa de ser solúvel em água.

Figura 4 – Parte da estrutura da quitosana quaternizada (N, N, N - trimetilquitosana – TMQ)

Em seu estado natural (seca), as membranas de quitosana e de TMQ são praticamente não condutoras. Entretanto, quando são apropriadamente entrecruzadas e hidratadas, podem mostrar propriedades condutoras com condutividade entre 10^{-2} e $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Este valor é menor do que o da membrana mais comumente utilizada em PEMFC, Nafion, que apresenta uma condutividade de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$.

Wan e colaboradores prepararam e caracterizaram membranas compostas de três camadas à base de quitosana utilizando KOH como fonte de íons e glutaraldeído (GA) como agente entrecruzador². Estes autores estudaram as propriedades mecânicas e a condutividade e mostraram que estas membranas secas apresentam condutividade da ordem dos semicondutores (em torno de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) e hidratadas em torno de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Em outro trabalho foi mostrado que essas membranas apresentam propriedades mecânicas que possibilitam a sua utilização em AFCs⁹. Na mesma época fizeram uma avaliação preliminar de uma AFC com membrana de quitosana, utilizando hidrogênio como combustível e ar como oxidante. A célula apresentou potencial de circuito aberto em torno de 1,0 V e atingiu densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} (em 200 mV)¹. Em um trabalho mais recente, o grupo de Wan e colaboradores estudou membranas de quitosana quartenizadas entrecruzadas com glutaraldeído para aplicação em AFC, utilizando as mesmas condições que anteriormente e obtiveram densidades de corrente em torno de 65 mA.cm^{-2} a 50 °C (em 200 mV)¹³.

1.3 Reação de redução de oxigênio

A redução de oxigênio em platina e suas ligas é caracterizada, na maioria dos casos, por uma reação de 4 elétrons^{14,15,16,17}. Sob condições normais, os intermediários da reação adsorvidos compartilham a superfície do eletrodo com óxidos de platina e/ou hidróxidos, assim como outras espécies adsorvidas. O mecanismo é complexo por causa dos vários intermediários que são formados¹⁸.

1.3.1 Mecanismo

O esquema do mecanismo aceito tanto para meios ácidos como para meios básicos e para todos os materiais eletródicos é apresentado a seguir ^{13, 19, 20}:

Meio alcalino

Redução direta

Redução indireta:

Baseado nesse esquema verifica-se que o oxigênio pode ser eletroquimicamente reduzido tanto diretamente a OH^- , com a constante de velocidade k_1 sem a formação do

intermediário $\text{HO}_2^-_{\text{ad}}$ (chamada redução direta via 4 elétrons), ou a peróxido com a constante de velocidade k_2 (chamada redução em série via 2 elétrons). O peróxido adsorvido pode ser eletroquimicamente reduzido a OH^- com a constante de velocidade k_3 (redução em série via 4 elétrons), cataliticamente decomposto na superfície do eletrodo (k_4) ou desorvido e transportado ao seio da solução (k_5).

Para que a reação de redução de oxigênio aconteça, a ligação O–O deve ser enfraquecida, o que implica que uma forte interação com a superfície do catalisador deve acontecer. Quando a adsorção da molécula de O_2 é do tipo “end-on” (Modelo de Pauling), a ligação O–O não é enfraquecida suficientemente e então o mecanismo indireto é favorecido, enquanto que quando a adsorção é do tipo bidentada (modelo de Griffith) ou do tipo ponte o processo direto será favorecido, já que desta maneira a ligação O–O é substancialmente enfraquecida^{12, 21}.

1.4 Reação de oxidação de hidrogênio (ROH):

A oxidação eletroquímica do hidrogênio sobre a Pt ocorre a altas velocidades e baixos sobrepotenciais anódicos em muitos eletrólitos aquosos, mesmo à temperatura ambiente²². Os mecanismos aceitos para esta reação^{23,24} são discutidos a seguir.

1.4.1 - Mecanismos

A ROH envolve a transferência de dois elétrons por molécula de hidrogênio e pode ocorrer em várias etapas. Os mecanismos mais aceitos são:

- Descarga direta de hidrogênio: não passa pela etapa de adsorção dos íons.

Experimentalmente não são transferidos os dois elétrons simultaneamente, já que quanticamente isto não é permitido.

- Átomo-átomo (Tafel/Volmer): envolve uma primeira etapa de adsorção e uma etapa posterior onde o átomo adsorvido é ionizado.

- Átomo-íon (Heyrovsky/Volmer): envolve uma primeira etapa onde o hidrogênio molecular gera um radical que se adsorve sobre a superfície metálica e um átomo ionizado. Na segunda etapa o hidrogênio adsorvido é posteriormente ionizado.

Os mecanismos átomo-átomo e átomo-íon levam em conta espécies intermediárias adsorvidas, devendo-se, portanto, analisar os vários tipos de isotermas de adsorção (a

relação entre a quantidade de espécies adsorvidas sobre o eletrodo por unidade de área e a atividade da mesma espécie no seio da solução a uma dada temperatura) das espécies intermediárias formadas durante a reação eletroquímica²⁵.

Em meio alcalino e sobre eletrodos de platina lisa tem sido encontrado que o mecanismo operante é o de descarga direta irreversível^{26, 27, 21}. Em meio alcalino é possível estudar a ROH em vários metais não nobres, inclusive em metais de transição, devido à elevada estabilidade. No entanto, o material eletródico mais utilizado em células para a ROH é a platina dispersa. Um problema sério que ocorre é o envenenamento do catalisador por monóxido de carbono, que vem do hidrogênio obtido por reforma. O resultado de envenenamento ainda que em pequenas quantidades (~ 5 ppm) é a queda da densidade de potência máxima a menos da metade quando comparada com um sistema operando com hidrogênio puro²⁸.

1.5 Eletrodo de difusão de gás

Os eletrodos porosos são eletrodos de alta área específica, desenhados para promover correntes elevadas em situações onde ocorrem reações eletroquímicas lentas (por exemplo, RRO), permitindo a obtenção de grandes densidades de potência por unidade de volume. O eletrodo de difusão de gás (EDG) é um eletrodo inerte, trifásico e hidrofóbico²⁹. A utilização dos eletrodos de difusão de gás é indispensável devido à baixa solubilidade dos gases reagentes, pois são eletrodos com elevada área ativa onde ocorre a difusão do reagente em canais gasosos para alcançar o sítio reativo.

Os EDGs são posicionados na célula separando o eletrólito dos reagentes gasosos. Portanto, a estrutura eletródica deve ser tal que permita a estabilização do menisco de eletrólito no seu interior sem prejudicar o acesso dos gases reagentes aos sítios ativos. Para esse fim os eletrodos são usualmente formados por duas camadas porosas, a camada difusora colocada no lado do gás e a camada catalisadora colocada em contato com o eletrólito. A camada difusora cumpre as funções básicas de distribuir o gás reagente, facilitar a remoção dos produtos e conectar eletricamente a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos. Assim, suas características de porosidade/hidrofobicidade são determinantes para garantir o contínuo acesso dos reagentes gasosos aos sítios catalíticos. Por outro lado, a camada catalisadora cumpre a função básica de promover eficientemente a reação eletroquímica e, conseqüentemente, as características de área específica e de eletrocatalise são suas propriedades mais importantes.

Nos eletrodos de difusão de gás (EDG), platina pura ou em ligas dispersas sobre carbono de alta área superficial são os mais eficientes eletrocatalisadores conhecidos para a redução do oxigênio em soluções aquosas. Conforme mencionado acima, a reação processa-se quase que exclusivamente pelo mecanismo 4-elétrons, muito embora a platina na presença de impurezas também catalise a reação com formação de peróxido. Além disso, carbono por si só é um catalisador muito eficiente para a redução de oxigênio a peróxido, particularmente em soluções aquosas alcalinas, o que pode acarretar num aumento substancial da concentração de peróxido no eletrólito contido dentro da estrutura porosa.

O aumento na concentração de peróxido num eletrodo de difusão de gás pode produzir um efeito adverso no potencial do eletrodo, que responde às concentrações locais de O_2 , OH^- , HO_2^- e H_2O de acordo com a Equação de Nernst, ou seja,

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HO_2^-][OH^-]}{[O_2][H_2O]} \quad (15)$$

onde E^0 é o potencial padrão para o par redox O_2/HO_2^- , e os outros termos possuem os seus significados usuais.

O problema para um melhor desempenho de um eletrodo de difusão de gás também resulta basicamente da irreversibilidade e da diversidade de caminhos que a reação de redução de oxigênio pode seguir o que faz com que os aspectos mecanísticos desta reação ainda não sejam bem compreendidos mesmo quando estudada em “sistemas modelos”, como é o caso da superfície de platina.

Outro grande desafio no desenvolvimento de catalisadores viáveis para a RRO para a aplicação em sistemas práticos é a utilização de materiais de baixo custo e bom desempenho. Em meio alcalino, um grande número de catalisadores eletródicos pode ser utilizado, incluindo níquel, platina, prata, óxidos metálicos, óxidos minerais do grupo dos espinélios, constituídos essencialmente por quantidades variáveis de ferro, manganês, zinco ou cromo.

1.6 Eletrodo de camada fina porosa

O uso do eletrodo de camada fina porosa (ECFP) para o estudo da RRO ou ROH tem uma grande vantagem que é a eliminação dos problemas associados à difusão dos gases através da camada difusora ⁴⁰, além de permitir que seja montado em um sistema de eletrodo de disco rotatório. Com isso é possível determinar parâmetros cinéticos, estudar a ação

específica do catalisador e simular os processos que ocorrem no seu interior, utilizando modelos teóricos ²⁷.

Os eletrodos de disco/anel rotatório funcionam basicamente em regime de convecção forçada no eletrólito, o que aumenta o transporte de substâncias eletroativas ao eletrodo, produzindo maiores correntes e, conseqüentemente, maior sensibilidade e reprodutibilidade ³⁰. O transporte das espécies eletroativas ao longo do filme de eletrólito na superfície do eletrodo é devido à difusão e os principais parâmetros eletroquímicos são obtidos sob condição de limite difusional.

1.7 Objetivos

Baseado no que foi descrito anteriormente foram definidos os seguintes objetivos para o presente trabalho:

1. O estudo das propriedades eletroquímicas dos materiais de Pt/C, Ag/C, Mn_yO_x /C e TiO_2 /C na presença de materiais poliméricos à base de quitosana frente às reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio em meio alcalino.
2. O estudo do mecanismo da reação de oxigênio nestes materiais em meio alcalino na presença e na ausência da quitosana
3. Estudos voltados à utilização destes materiais em células alcalinas de membranas poliméricas trocadoras de ânions à base de quitosana.

2 - Experimental

2.1 - Preparação dos catalisadores

2.1.1 - Pt/C e Ag/C

Os eletrocatalisadores consistiram em 20% m/m de partículas de platina ou prata dispersas em carbono (Pt/C ou Ag/C). Foram preparados por reações de redução do precursor (H_2PtCl_6 , Aldrich, e AgNO_3 , Merck) usando ácido fórmico e NaBH_4 , e pela deposição das partículas metálicas em pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R). O processo de redução foi feito a 80 °C adicionando-se gota a gota solução do ácido/sal dos metais em uma solução contendo o ácido fórmico e o pó de carbono, preparada pela suspensão do pó de carbono Vulcan XC-72 em água ultra pura (Millipore) e colocada no ultrassom por 20 min. Como o ácido fórmico não é um redutor forte o suficiente para reduzir completamente os íons prata, neste caso a redução foi feita também adicionando-se algumas gotas de solução de boroidreto de sódio. Depois de filtrado, o pó foi submetido a um tratamento térmico para a ativação do catalisador. Isto foi feito em um forno tubular (MAITEC) sob atmosfera de H_2 a 200 °C por 1 h. A composição das diferentes amostras de pós foi verificada por EDX (energia dispersiva de raios X) e o tamanho médio dos cristais dos catalisadores foi estimado a partir dos seus difratogramas utilizando-se a equação de Scherrer:

$$L = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (16)$$

onde:

L: tamanho médio dos cristais na direção do plano de difração;

K: constante de proporcionalidade;

λ : comprimento de onda da radiação;

θ : ângulo de difração;

β : parâmetro que depende da largura do pico de difração na meia altura medido em radianos (B) e do achatamento instrumental (b).

Os dados foram em seguida analisados para obter-se os parâmetros de rede da estrutura cúbica de face centrada, sendo estes valores mostrados na Tabela 1, juntamente com o tamanho das partículas calculado a partir da largura na metade da altura máxima do pico (111) situado em $39,8^\circ$ (2θ).

Tabela 1: Tamanho das partículas, parâmetros de rede e distância média dos planos de difração dos catalisadores de platina e prata dispersos em carbono

Catalisador	Tamanho da Partícula (nm)	Parâmetros de rede (nm)	Distância média dos planos de difração (nm)
Pt/C	8,8	0,39	0,27
Ag/C	48	0,40	0,28

2.1.2 – Óxido de manganês (método de impregnação)

Este eletrocatalisador foi composto por óxido de manganês disperso em carbono (Vulcan XC-72R) com 60% em massa de óxido em carbono ($\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$). Este foi obtido dissolvendo-se o $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em uma suspensão aquosa de carbono Vulcan, previamente mantida em ultrassom por 20 minutos. Após a evaporação do solvente por aquecimento em placa de Petri, o pó resultante foi submetido a tratamento térmico por 1 hora a 220°C em ar³¹. O mecanismo de decomposição térmica do nitrato de manganês em atmosfera de ar (como

neste trabalho) foi estudado por Hussein et al ³² e de acordo com este trabalho até 220 °C o precursor é convertido a MnO_2 que é quantitativamente convertido em Mn_2O_3 a 560 °C. É esperada uma mistura de MnO_2 e Mn_2O_3 quando a decomposição térmica do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é conduzida em temperaturas entre 220 °C e 560 °C. Analisando o difratograma de Raios-X, conforme mostrado na Figura 5, dos materiais utilizados neste trabalho, foi possível verificar que obteve-se uma mistura dos dois óxidos citados acima, pois apresenta picos 2θ típicos do MnO_2 : $\sim 32^\circ$, 45° , 50° e 55° ; e os picos entre 35 e 42° são atribuídos ao Mn_2O_3 ³³.

Figura 5: Difratograma de raios-x para o eletrocatalisador de $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ preparado no laboratório

2.1.3 – Óxido de titânio

A preparação do catalisador TiO_2/C foi feita pela dissolução de uma massa do precursor metálico (ortotitanato tetraetílico) em um determinado volume de etanol absoluto. A massa de precursor é calculada com base na massa do substrato a ser utilizada, levando-se em

conta a estequiometria desejada do catalisador. Após a dissolução do precursor e visando a obtenção de um sol extremamente homogêneo, adiciona-se à solução resultante um volume tal de ácido acético glacial de modo que a proporção de etanol/ácido acético seja de 3:2 v/v, sendo este conjunto final deixado sob agitação em um aparelho de ultrassom (Sonicator®) de alta potência por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, adiciona-se o substrato (carbono Vulcan® XC72-R) e o conjunto é novamente colocado sob agitação em ultrassom por mais 30 minutos. Passado este tempo, o solvente é evaporado em uma chapa aquecedora para posterior tratamento térmico. O material resultante do processo acima descrito foi então submetido a um tratamento térmico em um forno (EDGCON 3P FV-2 da EDG) a 400°C, em atmosfera inerte de argônio por 1 hora, aquecido a uma velocidade de 30°C/min. Esta etapa visa a remoção de resíduos orgânicos originados no processo de obtenção dos compósitos.

O difratograma obtido para o óxido de titânio (rutilo) utilizado neste trabalho está apresentado na Figura 6 e está de acordo com os resultados apresentados para este material na literatura, com um pico intenso em $2\theta = 25^\circ$ ³⁴.

Figura 6: Difratoograma de raios-X para o eletrocatalisador de TiO₂/C preparado no laboratório

2.2 Preparação das membranas

Neste trabalho foi utilizada uma forma purificada da quitosana comercial (massa molecular média, Fluka/Biochimica) para a preparação das membranas entrecruzadas, assim como para produzir a N,N,N-trimetilquitosana (TMQ).

2.2.1 Purificação da quitosana ³⁵

Para o passo de purificação, 1 g quitosana comercial foi dissolvida em 300 mL de solução aquosa de ácido láctico 1 M que ficou em agitação mecânica por uma noite. A solução resultante foi filtrada sob pressão positiva através de membranas de éster de celulose (Milipore) com porosidade de 5,0 µm para eliminar materiais insolúveis. Esta solução foi neutralizada com solução aquosa de NaOH para que a quitosana precipitasse. Depois, o precipitado, lavado com água e metanol, foi colocado numa placa de Petri para secar à temperatura ambiente.

2.2.2 Obtenção da TMQ

A N,N,N-trimetilquitosana (TMQ) foi obtida por quaternização dos grupos amino da quitosana. Uma massa de 3,0 g (0,0176 mol) de quitosana foi dispersa em 120 mL de N-Metil-2-pirrolidona (NMP) e a suspensão deixada sob agitação por um período de 4 dias à

temperatura ambiente. Após este tratamento a suspensão foi transferida para um reator de vidro e adicionados os seguintes reagentes: 3,62 g de NaI (0,0241 mol); 8,25 mL (0,0363 mol) de solução 4,4 M de NaOH e 8,6 mL de CH₃I (0,138 mol). Elevou-se a temperatura para 60 °C deixando a reação transcorrer por um período de 3 horas. Terminada a reação, adicionou-se 300 mL de água destilada e procedeu-se a diálise contra água, utilizando membranas para diálise da Viskase Corporation de 21 mm de diâmetro e limite de exclusão de massa molecular de 12,000-16,000 Da. A diálise se estendeu por três dias, sendo que a cada 12 horas a água era trocada. Após, a solução foi dialisada contra solução de NaCl 0,1 M por 3 dias, a fim de trocar os contra-íons I⁻ por Cl⁻. Em seguida, a solução foi dialisada contra água por mais 2 dias, filtrada e liofilizada em um sistema da Heto Holten Lab. Equipment, modelo FD 10, obtendo-se assim uma massa sólida de cor branca^{36,37}.

2.2.3 Grau médio de acetilação e de quartenização

Os espectros de RMN H¹ das quitosanas purificadas e da TMQ foram obtidos a 80 °C utilizando um espectrômetro de 200 MHz (Bruker AC200). Para estas análises, as amostras da quitosana purificada e da TMQ foram dissolvidas em D₂O/HCl (100/1 v/v) e em D₂O, respectivamente, numa concentração de 10 g/L. O grau médio de acetilação (DA) da quitosana foi determinado como descrito anteriormente³⁸ da relação entre a área dos sinais devido aos átomos de hidrogênio pertencentes à parte metílica do grupo acetamido e dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono 2 do anel glucopirranose. A análise do RMN H¹ da quitosana indicou um valor de DA de 22,3 %. O grau médio de quaternização (DQ) da TMQ foi determinado da relação entre as áreas do sinal do átomo de hidrogênio pertencente à

parte metílica do grupo amino quaternizado e do átomo de hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel glucopuranose como descrito na literatura³⁹. Desta análise o DQ obtido foi 36,6%⁴⁰.

2.2.4 Reação de entrecruzamento com epicloridrina (C₃H₅ClO)

Cerca de 75 mg de quitosana (ou TMQ) foram suspensos em 10 mL de ácido acético 1% (ou 10 mL de água no caso da TMQ). Após a solubilização completa da quitosana (ou da TMQ), uma mistura de 1 mL de hidróxido de sódio 10 mM e 0,64 mL de epicloridrina (da solução estoque) foi adicionada à solução de quitosana e a reação foi mantida por 4 horas sob agitação à temperatura ambiente.

2.2.5 Reação de entrecruzamento com glutaraldeído

Cerca de 75 mg de quitosana (ou TMQ) foram suspensos em 10 mL de ácido acético 1% (ou 10 mL de água no caso da TMQ). Após a solubilização completa da quitosana (ou da TMQ), foi adicionado 0,3 mL de glutaraldeído 25% e a reação prosseguiu à temperatura ambiente sob agitação por 4 horas.

2.2.6 Preparação das membranas

Após as reações de entrecruzamento, as soluções foram transferidas para placas de Petri, para que o solvente fosse evaporado e as membranas se formassem. As membranas foram obtidas depois de secagem por 8 dias aproximadamente.

2.3 Caracterização física das membranas

2.3.1 Termogravimetria – TG

A estabilidade térmica das membranas de quitosana foi estudada através de medidas termogravimétricas, utilizando um equipamento TGA-50, da Shimadzu, empregando atmosfera dinâmica de nitrogênio a uma vazão de 30 mL/min e suporte de amostra de platina. As amostras foram aquecidas a uma razão de 10°C/min até 95°C (permanecendo a 95°C durante 20 minutos para eliminação de água) e de 105°C até 800°C (permanecendo a 800°C por 5 minutos). A quantidade de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 5 mg.⁴¹.

Figura 7: Curva TG da membrana de quitosana entrecruzada com GA (fluxo de N₂ de 30 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min)

Pela curva de TG (Figura 7) pode-se notar que as membranas de quitosana são estáveis até 200 °C aproximadamente, no que se refere sua massa, além da perda correspondente a saída de água.

2.3.2 Difractometria de Raios X

Com relação aos eletrólitos sólidos poliméricos, a presença de regiões cristalinas na membrana pode interferir na movimentação dos íons. O índice de cristalinidade da quitosana é dado por⁴²:

$$\%I_{CR} = \left(\frac{I_C - I_A}{I_C} \right) 100 \quad (17)$$

onde: I_C = intensidade do pico da banda em 2θ entre 19 - 22° (pico de difração da fase cristalina) e I_A = intensidade da banda em 2θ entre 9 - 11° (pico de difração da fase amorfa).

Os difratogramas obtidos para as membranas utilizadas neste trabalho apresentaram perfis próximos dos valores esperados para estes materiais⁴³ como pode ser observado na Figura 8. As membranas de quitosana apresentaram os picos de difração característicos em torno de 11° e 21°, já as membranas de TMQ apresentaram picos em torno de 8° e 11° e uma banda larga em torno de 21°, com exceção da membrana de TMQ entrecruzada com epícloridrina que apresentou somente uma banda em torno de 8°. Esta foi a única membrana que apresentou uma intensidade de pico muito maior do que as outras, além de

aparentar ser a mais cristalina de todas ($I_{cr} \approx 89\%$). O valor médio do índice de cristalinidade para as membranas de quitosana foi de 30%.

Figura 8: Difratoograma de raios-x das membranas de quitosana e TMQ sem entrecruzar e entrecruzadas com GA e epicloridrina.

2.3.3 Espectroscopia na região do Infra-vermelho (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de FTIR das amostras, foram preparados filmes com soluções cerca de 10 vezes mais diluídas das que as usadas para a preparação das membranas. O filme foi analisado em um aparelho Bomem modelo MB-102.

Os espectros na região do infravermelho dos filmes de quitosana e TMQ são mostrados nas Figuras 9 e 10. Na Tabela 2 estão apresentadas as bandas características da quitosana. As Figuras 9 e 10 mostram que uma grande parte das bandas vibracionais para as diversas membranas aparece nos seguintes intervalos de números de onda: 3500-3100 cm^{-1} (deformações axiais de O-H e N-H), 2940-2800 cm^{-1} (deformações axiais de C-H), 1660-1555 cm^{-1} (deformações axiais de C=O e angulares de N-H, (amida I) sendo esta banda característica dos resíduos acetamido presentes na quitosana), 1370 cm^{-1} (deformações angulares de C-H), e 1070 cm^{-1} (deformação angular de C-O).

Tabela 2 - Bandas de absorção e números de onda ($\bar{\nu}$) característicos da quitosana ⁴⁴

Banda	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Banda	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Amida I (-C=O-NH ₂)	≈ 1.650 e 1.640	Amida II (-C=O-NH ₂)	≈ 1.550 e 1.560
Amida III (-C=O-NH ₂)	≈ 1.310	-N-H ₃ ⁺ (s)	≈ 3.350-3.100 e 2.100
-N-H ₂ (s)	≈ 3.250 – 3.350	-N-H ₂ (b)	≈ 1.590 - 1.630
-O-H (s)	≈ 3.450	-O-H (b)	≈ 1.260
-C-OH (s)	≈ 1.030 e 1.070	-C-H ₂ (b, sc)	≈ 1.410-1.420
-NH-C(O)-C-H ₃ (s)	≈ 1.380	-NH-C(O)-C-H ₃ (b)	≈ 2.860 – 2.910

(a) s = estiramento ("stretching"); b = torção ("bending"); sc = tesoura ("scissor")

Figura 9: Espectro de FTIR para o filme de quitosana entrecruzado com glutaraldeído

Figura 10: Espectro de FTIR para o filme de TMQ entrecruzado com epicloridrina

2.3.4 Quantidade de água absorvida (WC)

As membranas foram aquecidas a 80°C em água destilada por 1 hora e depois deixadas esfriar até temperatura ambiente e finalmente imersas em água destilada fresca por 24 h. Este procedimento foi seguido por exposição em atmosfera de diferentes soluções de LiCl (Tabela 3) com diferentes pressões de vapor de água, durante 1 semana até que o equilíbrio de quantidade de água fosse atingido. As membranas foram então secas com papel toalha e pesadas (massa das membranas úmidas m_h). As membranas foram então secas a 120°C por 2 h e pesadas novamente (massa das membranas secas m_d). As massas úmida e seca foram obtidas em função das umidades relativas.

Tabela 3: Soluções aquosas de LiCl para controle da umidade relativa a temperatura ambiente

RH	Massa de LiCl adicionada em 100 g de água
100%	0
90%	8,48 g
75%	21,20 g
50%	33,91 g
35%	46,63 g
15%	72,07 g

O teor de água é definido como a fração de água absorvida nas membranas úmidas:

$$WC = \frac{(m_h - m_d)}{m_d} \left(\frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ membrana}} \right) \quad (18)$$

2.3.5 Medidas de condutividade das membranas

O método de corrente alternada (ac) é o mais popular para a determinação das propriedades elétricas dos eletrólitos poliméricos, porque fornece informações não somente sobre a migração de longo alcance de íons, mas também sobre o fenômeno de polarização que ocorre dentro da célula, por exemplo, a relaxação dos íons capturados.

A espectroscopia de impedância fornece, de maneira sistemática, informações sobre a condutividade de um filme eletrólito (σ) sem a interferência de fenômenos de interface e sem alteração das propriedades do sistema pela medida. Em um experimento de impedância obtém-se diretamente a resistividade do eletrólito ⁴⁵ (R).

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (19)$$

Onde σ = condutividade, l = espessura da amostra, A = área de contato amostra/eletrodo.

As medidas de condutividade foram feitas utilizando-se eletrodos externos de folha de carbono (Grafoil) presos na amostras que estavam num suporte de teflon. As amostras foram colocadas numa célula hermética, suspensa sobre a solução aquosa de LiCl. Diferentes concentrações LiCl foram utilizadas para estabelecer diferentes níveis de umidade relativa. Foram requeridos vários dias a temperatura constante para que a célula atingisse o equilíbrio numa umidade constante.

2.4 Caracterização eletroquímica

Uma célula eletroquímica convencional de um compartimento foi usada nos experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e de polarização estacionária, sendo usada uma tela de níquel de alta área como contra-eletródo. Os potenciais estão apresentados em relação ao eletródo de Hg/HgO (0,93 V vs. ERH). O eletrólito foi saturado com N₂ ou O₂ purificados, dependendo do experimento. Os eletrodos de trabalho consistiram de um disco de Pt lisa ou de um eletródo de disco de camada fina porosa formada pelos diferentes eletrocatalisadores dispersos.

2.4.1. Voltametrias cíclicas (Eletródo de disco/anel rotatório)

Apesar de ser uma técnica experimentalmente simples, a voltametria cíclica pode fornecer, por meios de tratamentos teóricos, vários parâmetros cinéticos de reações eletródicas reversíveis e irreversíveis. Adicionalmente, a obtenção do voltamograma cíclico de um eletródo no eletrólito suporte, sem a presença de espécie eletroativa, permite obter informações sobre os processos superficiais, como por exemplo, a formação e redução de óxidos que podem ter papel preponderante no mecanismo e na cinética da reação eletródica de interesse.

Neste trabalho a técnica de voltametria cíclica foi utilizada para avaliação dos processos superficiais da platina, da prata, do óxido de manganês e do óxido de titânio na ausência e na presença de quitosana. Particularmente para os eletrodos de Pt (lisa ou de camada fina porosa), esta técnica é extremamente útil, pois permite a avaliação de sua área

eletroquimicamente ativa. Além disso, o perfil voltamétrico fornece evidências dos processos de transferência de carga na varredura de potencial. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50 e 100 mV/s) em soluções alcalinas previamente saturadas com N₂ superseco, a 25 °C por aproximadamente 40 minutos. O potencial foi varrido de -0,88 V até 0,3 V vs Hg/HgO.

2.4.2 Curvas de polarização de estado estacionário (Eletrodo disco/anel rotatório)

Este é um dos métodos mais utilizados no estudo do comportamento de eletrodos frente a reações eletródicas de interesse. Este método permite obter parâmetros eletroquímicos como, por exemplo, a densidade de corrente de troca e o coeficiente angular de Tafel (b) que, aliados aos parâmetros físicos do catalisador, permitem a avaliação da atividade electrocatalítica em função de suas características físicas ⁴⁶. Devido à baixa solubilidade do oxigênio e do hidrogênio, as condições de disco rotatório são bastante adequadas para estudos da RRO e da ROH.

Os eletrodos de trabalho foram compostos por um eletrodo liso de platina e prata ou por Pt/C, Ag/C, Mn_yO_x/C ou TiO₂/C na forma de uma camada ultrafina sobreposta a um disco de carbono pirolítico com 5,0 mm de diâmetro (0,196 cm²), formando eletrodos de disco/anel rotatórios. Neste sistema, o anel (ouro) foi usado como sensor de HO₂⁻ produzido no eletrodo de disco. Isto foi feito medindo-se a magnitude da corrente de oxidação de HO₂⁻ a um potencial constante de 0,10 V vs. Hg/HgO, no qual a corrente de redução de oxigênio é nula. Para a preparação da camada catalítica de Pt/C ⁴⁷, uma suspensão aquosa de 2,0

mg.mL⁻¹ de Pt/C e 50 µL de solução de quitosana ou TMQ ou Nafion foi produzida em água pura (Millipore) por dispersão com ultrassom. Uma alíquota de 20 µL da suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico, seguida por evaporação do solvente em baixo vácuo em um dessecador. Logo após a preparação, os eletrodos foram imediatamente imersos no eletrólito de KOH 1 M. Para os eletrodos de Ag/C, Mn_yO_x/C e TiO₂/C a metodologia utilizada foi a mesma.

As curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas potenciostaticamente ponto a ponto, usando um potenciostato AUTOLAB (PGSTAT30). Todos os experimentos foram realizados após a solução eletrolítica ser saturada com O₂ por aproximadamente 40 minutos. Foi também avaliada a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas, repetindo-se sistematicamente os experimentos.

O modelo analítico desenvolvido por Gough e Leypoldt²⁴ descreve apropriadamente o sistema aqui considerado. Neste modelo considera-se que a superfície do disco é uniformemente acessível ao reagente e a espessura da camada de difusão de Nernst é precisamente determinada. Em baixas velocidades de rotação, a camada de difusão de Nernst é relativamente grande e o transporte através da solução é a maior contribuição para a resistência à difusão total. Sob tais condições, a corrente é proporcional à raiz quadrada da velocidade de rotação. Em altas velocidades de rotação, contudo, a camada de difusão de Nernst é relativamente pequena, então a resistência da solução pode ser negligenciada e a corrente de difusão se torna independente da velocidade de rotação, mas depende das propriedades da membrana. Nestas condições, o transporte através da membrana pode ser avaliado quantitativamente sem complicações externas de transferência de massa. Esta característica é extremamente útil quando a membrana é bastante permeável ao soluto tal

que o transporte na membrana se torna comparável ao transporte em solução ou quando condições cuidadosamente definidas sejam capazes de definir os efeitos de difusão provenientes de reações químicas em membranas que contêm catalisadores⁴⁸.

2.5 Testes na célula unitária

2.5.1 Preparação do eletrodo de difusão de gás

Preparação da camada difusora

Para formar a camada difusora dos EDGs uma suspensão homogênea composta das 15% politetrafluoroetileno (suspensão coloidal de Teflon® T-30 da Dupont, com 60% em massa de PTFE e com partículas de diâmetro médio de 0,25 µm) e pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot), depois de floculada com o ajuste do pH ≈ 3 com H₂SO₄ 0,5 M, foi depositada sob forma de filtração, sobre uma face de um tecido de carbono (PWB-3, Stackpode de 350 µm). A estrutura composta foi então seca nas condições ambiente, submetida a 280 °C por 30 minutos para remover o agente dispersante (Triton X-10) contido na dispersão de PTFE e, finalmente sinterizada a 330 °C por 30 minutos. Antes do uso, o tecido de carbono foi submetido a um tratamento térmico a 450 °C por 1 hora, seguido por um tratamento químico a 80 °C por 1 hora com ácido nítrico a 25% (v/v) para diminuir o alto grau de hidrofobicidade deste tecido.

Preparação da camada catalítica

Para formar a camada catalítica do EDG, uma suspensão homogênea foi formada pelas quantidades desejadas de Pt/C, solução de Nafion[®] (Aldrich, solução a 5% em massa de Nafion[®] na forma de H⁺ em alcoóis alifáticos a 10% de água) e isopropanol (PA Merck) como solvente. O solvente foi evaporado e o material seco foi novamente disperso em isopropanol para formar uma tinta que foi depositada quantitativamente sobre uma das faces da camada difusora, por um procedimento de pincelamento. Como uma etapa final, as amostras foram curadas a 80 °C por uma hora. Algumas camadas foram pinceladas com solução de quitosana ou TMQ para garantir que o eletrólito estivesse em contato com os sítios da Pt.

2.5.2 Preparação do conjunto membrana-eletrodos

O conjunto membrana-eletrodos (MEA), Figura 11, foi preparado usando-se uma membrana à base de quitosana ou de TMQ e um par de eletrodos que foram justapostos, um em cada face da membrana. Os espaçadores têm a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana/eletrodos.

Figura 11: Conjunto membrana-eletrodos (MEA): 1) membrana, 2) espaçador

2.5.3 Célula unitária

A Figura 12 mostra os componentes de uma célula a combustível unitária. O sistema membrana-eletrodo é acondicionado entre as placas de grafite que permitem o contato elétrico e a distribuição uniforme do fluxo dos gases que alimentam a célula. O conjunto todo é acondicionado entre placas terminais de alumínio, sendo que através destas ocorrem a coleta da eletricidade e o controle de aquecimento da célula unitária.

Figura 12: Foto mostrando os componentes básicos de uma célula unitária: 1) placa de alumínio, 2) placa de grafite, 3) espaçador, 4) membrana, 5) eletrodo de difusão de gás

3 - Resultados e discussão

3.1 Relação entre a quantidade de água, condutividade e umidade relativa

Numa célula a combustível, água é introduzida no ânodo e no cátodo junto com seus respectivos gases e chega à camada catalítica do eletrodo através dos seus respectivos canais de fluxo, após cruzar a camada difusora de gás. Zhang et al⁴⁹ observaram que a performance da célula diminui com a diminuição da umidade relativa (RH%), pois a esta induz mudanças na condutividade da membrana.

A tendência prevista para a relação entre a condutividade da membrana e a quantidade de água pode ser observada na Figura 13. O comportamento é aquele no qual membranas que absorvem mais água mostram valores de condutividade maiores. Os resultados mostraram que os maiores valores de condutividade foram obtidos para as membranas expostas a umidades relativas de 90% e 50%, sugerindo que os grupos NH_2 estavam mais protonados (NH_3^+) nestes casos.

Figura 13: Condutividade e quantidade de água absorvida em função da umidade relativa da membrana de quitosana entrecruzada com glutaraldeído.

Todos os experimentos foram repetidos para checar a reprodutibilidade e confirmar os resultados. Alguns aspectos ainda precisam ser entendidos, como por exemplo, o que está acontecendo com as membranas expostas à umidade relativa de 75% que mostraram valores pequenos de quantidade de água absorvida e de condutividade. Seria esperado que as membranas expostas a 100% de umidade absorvessem a maior quantidade de água mesmo que pudessem não mostrar os maiores valores de condutividade. No entanto, isso não aconteceu em nenhum dos casos. Outro resultado surpreendente foi obtido com as membranas expostas à umidade relativa de 50% que apesar de não terem absorvido muita água mostram valores elevados de condutividade.

Os valores de condutividade para as membranas expostas a 90% e 50% de umidade relativa estão entre 0,04 e 0,06 S.cm⁻¹, indicando que as membranas são promissoras para a utilização em AFC. É importante enfatizar que essas membranas foram imersas somente em

água e não em solução de KOH. Estes valores ainda são cerca de 2 vezes menores do que o valor de condutividade do Nafion ($0,1 \text{ S.cm}^{-1}$).

3.2 Reação de Oxidação de Hidrogênio

Para o meio alcalino, e também sobre eletrodos de platina lisa, tem sido encontrado que o mecanismo operante é o de descarga direta irreversível⁵⁰.

A Figura 14 mostra as curvas de polarização no estado estacionário para a ROH para o eletrodo de Pt/C aglutinado com Nafion e com quitosana. Pode-se observar nestas curvas que na região de ativação (de $-0,93\text{V}$ - $-0,83\text{V}$), a presença da quitosana não aparenta ter qualquer papel na oxidação do hidrogênio, pois as curvas são bastante similares, diferentemente do que o ocorre nas curvas para a RRO, conforme será visto mais adiante. As maiores correntes observadas para o eletrodo com quitosana em potenciais mais anódicos devem originar-se de fenômenos convectivos associados à turbulência de corrente da presença de irregularidades morfológicas mais acentuados no filme de quitosana.

Figura 14: Curvas de polarização no estado estacionário para a ROH para o eletrodo de Pt/C aglutinado com Nafion e com quitosana, a 900 rpm, correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo, KOH 1M.

3.3 Reação de Redução de Oxigênio

3.3.1 Eletrodos lisos de Pt e Ag

Na Figura 15 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo liso de platina sem filme e com os filmes de quitosana e TMQ. Pode-se observar que o perfil típico de platina em KOH²⁶ é mantido na presença dos filmes, mas os picos estão levemente deslocados nos valores de potencial de adsorção de hidrogênio e de redução dos óxidos formados. Nota-se, no entanto, na região da dupla camada, o aparecimento de correntes de oxidação relativamente elevadas, o que evidencia a ocorrência de algum processo de degradação do filme polimérico. No caso da TMQ há também um aumento das correntes de

oxidação acima de 0,2 V evidenciando a presença de outros processos de degradação deste polímero. Há também uma diminuição das correntes de oxi/redução de hidrogênio atômico adsorvido o que possivelmente é decorrente de um processo de bloqueio da superfície. Os fenômenos acima descritos certamente deverão influenciar os desempenhos dos eletrodos em contato com os filmes de ambos os polímeros frente à RRO, conforme será discutido mais adiante.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos lisos de platina sem filme e com filmes de quitosana e TMQ, KOH 1M.

Na Figura 16 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo liso de prata sem e com filme de quitosana. Pode-se observar que, como no caso da Pt lisa, o perfil típico da prata foi mantido na presença da quitosana, mas os picos estão deslocados, principalmente na região de redução dos óxidos formados. Nota-se a presença de 3 picos referentes à formação de óxidos de Ag e que envolvem pelo menos três etapas ⁵¹. A primeira etapa deve corresponder à formação de AgO e as segunda e terceira à formação de

Ag_2O . Na varredura inversa deveria se observar dois picos referentes à redução destes óxidos, mas só um foi observado, provavelmente devido à presença de impurezas no eletrólito.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos lisos de prata sem filme e com filme de quitosana.

As curvas de polarização em estado estacionário para os eletrodos lisos de platina e prata recobertos com filme de quitosana estão apresentadas nas Figuras 17 e 18. Pode-se observar em ambos os casos que as correntes no disco variam pouco com a velocidade de rotação do eletrodo sugerindo que não está ocorrendo um controle difusional da reação. Portanto, provavelmente, a etapa determinante da reação está sendo a adsorção do oxigênio na Pt ou na Ag, cuja velocidade deve ser baixa. Na Figura 17 os valores de correntes no anel sugerem que não deve estar ocorrendo a formação de íons peróxido ou sua taxa de

formação é muito baixa, pois os valores de corrente são muito baixos $\approx 10^{-8}$ mA. No caso da Ag tal medida não pôde ser realizada devido à ausência do eletrodo anel no sistema experimental.

Figura 17: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de rotação para o eletrocatalisador platina lisa com filme de quitosa; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco corrigidas por área geométrica.

Figura 18: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório em KOH 1 M em várias velocidades de rotação para o eletrodo liso de prata recoberto com filme de quitosana (correntes do disco corrigidas pela área geométrica).

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de polarização em estado estacionário para os eletrodos lisos de platina recobertos com o filme de TMQ. Observa-se que similarmente ao caso da quitosana, os valores de corrente no disco variam muito pouco com a velocidade de rotação, sugerindo que a TMQ tem o mesmo papel que a quitosana sobre a reação de redução de oxigênio. Neste caso, foram observadas correntes muito elevadas no anel (10^4 maiores que para quitosana), que devem ser decorrentes da oxidação do polímero que contamina o anel no potencial utilizado. Assim, as correntes no anel não foram apresentadas por não corresponder ao processo de interesse.

Figura 19: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório em KOH 1 M em várias velocidades de rotação para o eletrodo liso de platina recoberto com filme de TMQ (correntes do disco corrigidas pela área geométrica).

As curvas de polarização em estado estacionário comparando os resultados para o eletrodo liso de platina sem filme e para o mesmo eletrodo recoberto com filmes de quitosana e TMQ estão apresentadas na Figura 20 ($w = 400$ rpm). Os correspondentes resultados para o eletrodo de Ag são mostrados na Figura 21 ($w = 900$ rpm). Com estes experimentos pode-se observar claramente que quando os eletrodos estão recobertos com filmes do material polimérico o mecanismo da reação de redução de oxigênio é alterado, notando-se que as correntes limites atingidas são significativamente menores. Este fato é mais uma evidência de que a etapa de adsorção de oxigênio deve ser muito mais lenta do que nos eletrodos sem filme, em cujo caso o processo é controlado por transporte de massa.

Figura 20: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório para o eletrodo liso de platina em KOH 1 M a 400 rpm comparando o eletrodo liso com o eletrodo recoberto com filme de quitosana e TMQ.

Figura 21: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco rotatório para o eletrodo liso de prata em KOH 1 M a 900 rpm comparando o eletrodo liso com o eletrodo recoberto com filme de quitosana e sem filme

As curvas de Tafel em várias velocidades de rotação para o eletrodo liso de platina recoberto com um filme de quitosana são apresentadas na Figura 22. Curvas similares foram obtidas para os eletrodos de Pt lisa recoberto com o filme de TMQ, sendo os resultados análogos aos apresentados na Figura 22. Os resultados obtidos para o eletrodo de prata são mostrados na Figura 23. Nas Figuras 22 e 23, nota-se que, consistentemente com os dados das Figuras 17 e 18, as curvas variam muito pouco com a velocidade de rotação. Pode-se observar também apenas uma região linear nas regiões de baixas densidades de corrente, com coeficientes de Tafel em torno de 45 mV/dec para o eletrodo de Pt/Quitosana, 46 mV/dec para Pt/TMQ e 143 mV/dec para Ag/Quitosana. Nos casos da Pt, os valores estão abaixo do esperado para platina lisa (60 mV/dec) para a mesma região de potencial⁵². Já no caso da Ag este valor está acima do esperado. Estes resultados serão discutidos em detalhes mais adiante.

Figura 22: Curvas de Tafel para a RRO no eletrodo liso de platina recoberto com filme de quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C (correntes corrigidas por área geométrica).

Figura 23: Curvas de Tafel para a RRO no eletrodo liso de prata recoberto com filme de quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 °C (correntes corrigidas por área geométrica).

Nas Figuras 24 e 25 são mostradas as curvas de Tafel para os eletrodos lisos de platina e prata sem e com os filmes poliméricos. O comportamento das curvas é diferente para todos os eletrodos com e sem o recobrimento. No domínio de baixas densidades de corrente, o desempenho dos eletrodos de Pt e Ag sem filme e com os filmes de quitosana resultaram similares, o que indica atividades catalíticas semelhantes nas duas superfícies. Já para o eletrodo de Pt com o filme de TMQ, as correntes resultaram muito menores, o que certamente é decorrente do processo de bloqueio da superfície, conforme mencionado na análise dos dados de voltametria cíclica. Por outro lado, no domínio de altas correntes, as observações são análogas às aquelas feitas para os dados das Figuras 20 e 21, no que se refere às magnitudes das correntes limite, bem como das etapas controladoras de velocidade.

Figura 24: Curvas de Tafel para eletrodo liso de platina sem filme e recoberto com filme de quitosana e de TMQ, correntes corrigidas por área geométrica.

Figura 25: Curvas de Tafel para eletrodo liso de prata sem filme e recoberto com filme de quitosana, correntes corrigidas por área geométrica.

3.3.2 Eletrodo de camada fina porosa com partículas metálicas: Pt/C e Ag/C

A Figura 26 mostra voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos de Pt/C recobertos com Nafion, quitosana e TMQ. Os resultados mostram um comportamento voltamétrico típico em solução alcalina tanto na região de hidrogênio como na região de óxidos de Pt⁵³, indicando que a quitosana e o TMQ não envenenam o catalisador com impurezas eletroativas, pois não há mudanças nas características voltamétricas da Pt. A área ativa total (carbono + Pt) evidenciada pelo voltamograma em que foi utilizada a TMQ como aglutinante resultou maior do que aquela em que foi utilizado o Nafion e quitosana. Isto se deve ao fato que a TMQ é solúvel em água, portanto quando a suspensão é preparada a TMQ espalha-se mais homogeneamente por todo o eletrodo, colocando-se em contato mais íntimo com o carbono. De fato, nota-se que as correntes envolvidas nos processos redox envolvendo a Pt não são muito diferentes entre os catalisadores. Esses experimentos foram realizados duas vezes tanto com a quitosana como com a TMQ, para evidenciar a reprodutibilidade dos dados.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de Pt/C preparados com Nafion, quitosana e com TMQ, 100 mV/s, KOH 1 M, temperatura ambiente.

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ag/C aglutinados com Nafion e com quitosana. Pode-se observar que o perfil da Ag é mantido mesmo na presença da quitosana, mas os picos de formação dos óxidos de prata estão deslocados assim como os de redução destes óxidos. Na região de 0,22 – 0,4 V pode-se observar os picos de formação de AgO e Ag₂O, porém as correntes são pequenas em comparação com as de cargas da dupla camada carbono/eletrólito. As correntes totais também são bastante menores em comparação às obtidas para Pt/C, o que evidencia a menor área ativa da Ag/C.

Figura 27: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de Ag/C preparados com Nafion e com quitosana, 50 mV/s, KOH 1M, temperatura ambiente.

As curvas de polarização frente à RRO em várias velocidades de rotação a 25°C para o eletrodo de Pt/C com filme de quitosana estão mostradas na Figura 28. Em contraste com os resultados descritos para o eletrodo liso, observa-se que conforme aumenta-se a velocidade de rotação há um aumento da densidade de corrente no disco, como seria esperado para um processo em que a difusão do reagente participa do controle cinético do processo eletródico. Pode-se observar também a baixa formação de HO_2^- como intermediário, evidenciada pelos baixos valores de corrente no anel ($\approx 10^{-6}$ mA).

Figura 28: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de rotação para o eletrocatalisador Pt/C aglutinado com quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco, correntes corrigidas por área geométrica.

As diferenças nos resultados obtidos para Pt lisa e Pt dispersa devem estar relacionadas à presença do carbono no eletrodo disperso. Isso explica porque as correntes no disco variam com a velocidade de rotação e porque os valores das correntes no anel são maiores. Deve-se notar que o carbono é um material ativo para a RRO em meio alcalino, porém a reação procede via formação preferencial de peróxido⁵⁴. É também possível que o envenenamento do carbono pela quitosana seja menor que no caso da Pt.

Nas Figuras 29 e 30 estão apresentadas as curvas de polarização no estado estacionário para os eletrodos de Pt/C aglutinado com TMQ e de Ag/C aglutinado com quitosana. Como no caso anterior, pode-se observar que as correntes no disco variam com a velocidade de rotação, apesar de que na Ag/C o efeito é bastante menos pronunciado. Nestes casos,

também fica evidenciado que deve estar ocorrendo pouca formação de peróxido como subproduto da reação pelas baixas correntes detectadas no anel.

Figura 29: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25°C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Pt/C aglutinado com TMQ; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.

Figura 30: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 25°C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Ag/C aglutinado com quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.

As comparações entre as curvas de polarização em estado estacionário para os eletrodos dispersos de Pt/C aglutinados com Nafion, quitosana e TMQ e para Ag/C aglutinada com Nafion e quitosana são mostradas nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Os valores de correntes limite no disco são bastante maiores para os eletrodos aglutinados com Nafion, e isso deve ser mais um indício da diferença de etapa determinante no processo, que neste último caso é preponderantemente controlado por transporte de massa. Por outro lado, as correntes no anel confirmam claramente a maior formação de HO_2^- no eletrodo que contém o filme de Nafion, o que é seguido pelo eletrodo com quitosana. Estes resultados mostram que, apesar do comportamento das curvas de polarização estar próximo do esperado para o controle difusional, nos dois eletrodos com os filmes de quitosana ou TMQ não se atinge correntes limites puramente difusionais, mostrando que provavelmente não há uma definição clara de qual é a etapa determinante da velocidade.

Figura 31: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 3600 rpm para os vários materiais poliméricos utilizados como aglutinantes nos eletrodos de Pt/C; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.

Figura 32: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO para os eletrodos de disco/anel rotatórios em KOH 1 M a 900 rpm para o eletrodo de Ag/C poliméricos aglutinado com Nafion e Quitosana; (a) correntes do anel e (b) correntes do disco.

Na Figura 33 estão apresentadas as curvas de Tafel obtidas para o eletrodo de Pt/C aglutinado com TMQ em diferentes velocidades de rotação. Gráficos de Tafel também foram obtidos para os eletrodos de Pt/C e Ag/C com quitosana e os resultados foram similares aos da Figura 33. Nas Figuras 34 e 35 estão apresentadas as curvas de Tafel comparando os perfis para os eletrodos de Pt/C e Ag/C aglutinados com Nafion, TMQ ou Quitosana. Na Figura 33 observa-se que, no domínio de baixos sobrepotenciais, as curvas variam pouco com a velocidade de rotação e somente apresentam uma região linear. Por outro lado, os resultados das Figuras 34 e 35 mostram que na região linear e nas menores correntes, os resultados para os eletrodos aglutinados com quitosana e Nafion são praticamente coincidentes, mas para o eletrodo aglutinado com TMQ a diferença já aparece em baixos

valores de correntes. Na Figura 35 os dois eletrodos de Ag/C já mostram comportamentos diferentes desde valores muito baixos de corrente. Os correspondentes valores dos coeficientes de Tafel são apresentados na Tabela 4, juntamente com os valores obtidos para os outros eletrodos utilizados neste trabalho e serão discutidos mais adiante.

Comparando-se os dados das Figuras 24 e 34 nota-se que em baixas densidades de corrente os sobrepotenciais eletródicos são inferiores no caso do eletrocatalisador de Pt/C em relação à Pt pura, para todos os eletrodos. Isto denota uma maior atividade catalítica do eletrocatalisador de Pt/C, o que deve decorrer de sua maior área específica. Este último fato é confirmado pelos resultados de voltametria cíclica (Figuras 15 e 26), através dos quais verifica-se que as correntes tanto no ramo anódico como no catódico são pelo menos uma ordem de magnitude maiores para Pt/C.

Figura 33: Curvas de Tafel para a RRO sobre eletrodo aglutinado com TMQ, em várias velocidades de rotação, em KOH 1 M a 25 °C.

Figura 34: Curvas de Tafel comparando eletrodos de Pt/C aglutinados com Nafion, quitosana e TMQ – 3600 rpm, correntes corrigidas por área geométrica

Figura 35: Curvas de Tafel comparando eletrodos de Ag/C aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica.

3.3.3 Eletrodos de camada fina porosa com óxidos: $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ e TiO_2/C

O catalisador mais efetivo para promover a RRO é um material formado por partículas altamente dispersas à base de platina num substrato de carbono de alta área superficial (Pt/C) como aquele usado na seção precedente. Entretanto, catalisadores à base de platina são muito caros e sofrem gradual perda de atividade. Isso tem motivado o desenvolvimento de materiais alternativos para serem usados como catalisadores frente à RRO, particularmente em cátodos de células alcalinas. O maior desafio relacionado ao desenvolvimento de catalisadores de alta área ativa é obter um material capaz de atingir o processo de redução completa, onde 4 elétrons são transferidos por molécula de oxigênio. Os óxidos de manganês estão entre os catalisadores mais estudados devido à sua abundância, baixo custo e alta atividade catalítica. Uma das funções destes óxidos é fazer a decomposição do peróxido de hidrogênio, que é formado durante a redução eletroquímica do oxigênio, por um mecanismo de desproporcionamento que conduz a RRO a seguir o caminho completo para a redução por 4 elétrons⁵⁵.

Na procura de novos eletrocatalisadores para a RRO, além do Mn_xO_y , neste trabalho também é estudada a atividade catalítica do óxido de titânio frente à RRO em meio alcalino na presença de Nafion e quitosana como aglutinantes. Na literatura encontram-se estudos utilizando cátodo de óxido de titânio em soluções alcalinas aquosas frente à RRO, mas os dados relatados são divergentes. Parkinson et al⁵⁶ mostraram que a resposta de corrente vs. potencial para a redução do oxigênio num eletrodo de monocristal de rutilo apresenta apenas um pico, sendo que a corrente corresponde à transferência de 3,8 elétrons por molécula de oxigênio e apenas uma pequena quantidade de H_2O_2 foi detectada no anel. Em

contraste, outros dois grupos ^{57,58} observaram que as curvas de corrente vs. potencial destes materiais mostraram evidências da formação de peróxido. Além disso, os autores mostraram resultados de curvas de polarização onde a corrente não chega a atingir valores limites, observando-se que não são proporcionais ao quadrado da velocidade de rotação. As curvas de Levich evidenciaram que a redução do oxigênio ocorre via 4 elétrons, mas não é uma redução totalmente controlada com transporte de massa. Por fim, concluíram que nenhum dos eletrodos de óxido de titânio estudados poderia ser considerado como bom catalisador para a redução do oxigênio ⁵⁹.

A Figura 36 mostra o perfil do voltamograma cíclico dos eletrodos de Mn_yO_x/C aglutinado com Nafion e quitosana na velocidade de varredura de 50 mV/s. O perfil do voltamograma é muito similar ao encontrado na literatura e os picos voltamétricos são associados a uma série de processos redox. Esses processos são compostos por várias etapas, porém os picos voltamétricos correspondentes estão sobrepostos sendo de difícil identificação ou associação com um processo específico. As reações principais são as associadas à redução e reoxidação do MnO₂ e Mn₂O₃. A reação de redução do MnO₂ é composta por dois passos consecutivos, Mn^{IV}/Mn^{III} e Mn^{III}/Mn^{II} dadas por:

A reação (20) pode ser considerada suprimida ou completamente inibida por efeitos resistivos devido à baixa condutividade do MnOOH. Pode envolver dissolução parcial do

MnOOH e desproporcionamento em MnO₂ e Mn⁺². A reação de redução do Mn₂O₃ ocorre num passo único de acordo com:

e sua oxidação leva à produção de MnO₂ de acordo com:

Lima e colaboradores ⁶⁰ fizeram experimentos de voltametria cíclica junto com medidas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) *in situ*, identificando alguns processos específicos da oxi-redução do óxido de manganês em meio alcalino. Os experimentos evidenciaram que para as amostras com fase majoritária de MnO₂ ocorrem dois passos consecutivos de oxi-redução envolvendo Mn(II)/Mn(III) e Mn(III)/Mn(IV), de modo que no ponto (1) (-0,7 V) no VC (Figura 36), a fase majoritária é composta de Mn(OH)₂. O pico (2) em -0,3 V, que é muito pouco evidenciado no voltamograma apresentado, representa a conversão de Mn(OH)₂ a Mn₂O₃, mas isso deve ocorrer numa baixa extensão porque a técnica de XANES não foi capaz de detectar qualquer espécie de Mn₂O₃. O pico (3) (0,0 V) envolve a conversão de Mn(OH)₂ a MnOOH, enquanto que o pico (4) (0,4 V) está relacionado à transformação de espécies Mn(III) em MnO₂. Essas reações podem ser resumidas da seguinte forma:

Para as amostras com fase majoritária Mn_2O_3 os picos redox observados perto de -0,30 e 0,10 V são atribuídos aos pares Mn(II)/Mn(III) e Mn(III)/Mn(IV) seguindo as reações (25) e (26), respectivamente.

Figura 36: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ preparados com Nafion e com quitosana, 50 mV/s, KOH 1 M, temperatura ambiente

Na Figura 37 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de óxido de titânio preparados utilizando Nafion e quitosana como agentes aglutinantes. Os voltamogramas cíclicos obtidos neste trabalho apresentam perfil similar ao encontrado na literatura⁶¹.

Os picos voltamétricos podem estar em parte associados ao processo redox $\text{Ti(IV)} + e^- \rightarrow \text{Ti(III)}$, porém com forte presença de processos superficiais correspondentes à carga/descarga da dupla camada elétrica $\text{TiO}_2/\text{eletrólito}$.

Figura 37: Voltamogramas cíclicos comparando eletrodos de TiO_2/C preparados com Nafion e com quitosana, 100 mV/s, KOH 1M, temperatura ambiente

As curvas de polarização em estado estacionário para o eletrodos de $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ e $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{C}$ aglutinados com quitosana são apresentadas nas Figuras 38 e 39. Pode-se observar em ambos os casos que, diferentemente dos materiais anteriores, as correntes no disco variam significativamente com a velocidade de rotação do eletrodo e devem atingir um valor limite

difusional indicando que o processo de adsorção do oxigênio deve ser muito mais rápido que nos casos anteriores. Nas Figuras 40 e 41 estão as curvas de polarização comparando os resultados dos eletrodos de Mn_yO_x/C e TiO_2/C aglutinados com Nafion e com quitosana. Pode-se observar no caso do Mn_xO_y/C que o eletrodo aglutinado com Nafion apresenta maior atividade, mas os valores das correntes limites atingidas no disco para os dois eletrodos são mais próximos do que no caso dos eletrocatalisadores de Pt/C e Ag/C utilizados anteriormente. No caso do eletrodo de TiO_2/C os desempenhos dos eletrodos com Nafion e quitosana resultaram ainda mais próximos. Isso deve ser mais um indício de que a diferença de etapa determinante em ambos os eletrodos é a mesma e deve ser preponderantemente controlado por transporte de massa. Segundo Parkinson et al.⁶², o mecanismo para a RRO em TiO_2 não difere muito do mecanismo proposto por Damjanovic et al.⁶³ para a RRO em Pt em soluções alcalinas.

Figura 38: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador Mn_yO_x/C aglutinado com quitosana; correntes corrigidas pela área geométrica.

Figura 39: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 25 °C em várias velocidades de varreduras para o eletrocatalisador TiO_2/C aglutinado com quitosana; correntes corrigidas pela área geométrica.

Figura 40: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 900 rpm para o eletrodo de $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ aglutinado com Nafion e quitosana.

Figura 41: Curvas de polarização no estado estacionário frente a RRO em KOH 1 M a 900 rpm para os eletrodos de TiO_2/C aglutinados com Nafion e quitosana.

Nas Figuras 42 e 43 estão apresentadas as curvas de Tafel obtidas para os eletrodos $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ e TiO_2/C aglutinados com quitosana em diferentes velocidades de rotação. Na Figura 42 observa-se que as curvas variam pouco com as velocidades de rotação e apresentam duas regiões lineares. Os resultados das Figura 43 mostram uma maior variação das correntes com as velocidades de rotação e apenas uma região linear de interesse. As Figuras 44 e 45 mostram as comparações das curvas de Tafel dos eletrodos de $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{C}$ e TiO_2/C aglutinados com Nafion e com quitosana, onde nota-se que a diferença entre as curvas para o eletrodo de óxido de titânio é bem menor do que para o óxido de manganês. Os correspondentes valores dos coeficientes de Tafel são apresentados na Tabela 4.

Figura 42: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO no eletrodo de Mn_xO_y/C aglutinado com quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 $^{\circ}C$; correntes corrigidas por área geométrica.

Figura 43: Curvas de Tafel corrigidas por transporte de massa para a RRO no eletrodo de TiO_2/C aglutinado com quitosana em várias velocidades de rotação em KOH 1 M a 25 $^{\circ}C$; correntes corrigidas por área geométrica.

Figura 44: Curvas de Tafel comparando eletrodos de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm; correntes corrigidas por área geométrica.

Figura 45: Curvas de Tafel comparando eletrodos de TiO_2/C aglutinados com Nafion e quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica.

3.3.4 Análise comparativa do desempenho eletrocatalítico

Nas Figuras 46 e 47 os diagramas de Tafel são comparados para os eletrodos porosos utilizados neste trabalho utilizando Nafion e quitosana como aglutinantes, respectivamente. Nas curvas da Figura 46 fica evidente que os eletrocatalisadores de Pt/C e MnO_x/C aglutinados com Nafion são mais ativos para a RRO em meio alcalino do que os materiais de prata e de óxido de titânio, que apresentaram desempenho similar. Quando a mesma comparação é feita para os eletrodos aglutinados com quitosana (Figura 47), pode-se observar que os eletrodos de óxido de manganês e titânio se mostraram os mais ativos, seguidos da Pt/C. Esses resultados evidenciam que o papel da quitosana na presença de metais e dos óxidos é diferente, resultante de diferentes efeitos de bloqueio superficial. Estes resultados também confirmam em todos os casos, com exceção do TiO₂, que a presença da quitosana leva a uma redução de atividade catalítica em relação ao Nafion o que é um resultado indesejável. Em relação ao TiO₂, nota-se que a reação ocorre em potenciais mais altos em relação aos outros materiais o que é um fato negativo. Estes resultados indicam que pesquisas adicionais poderiam ser realizadas almejando-se o desenvolvimento de outros compostos de óxido de titânio mais ativos para a RRO na ausência e na presença de quitosana.

Figura 46: Curvas de Tafel comparando eletrodos porosos aglutinados com Nafion – 900 rpm, correntes corrigidas pela área geométrica.

Figura 47: Curvas de Tafel comparando eletrodos porosos aglutinados com quitosana – 900 rpm, correntes corrigidas por área geométrica

3.3.5 Cinética / mecanismo da RRO

As diferentes rotas reacionais e o número de elétrons envolvidos na RRO estão relacionados com os diferentes tipos de adsorção do O_2 . Conforme mostra a Figura 48, há 3 formas pelas quais as moléculas de oxigênio pode-se adsorver na superfície do eletrodo, sendo elas indicadas pelos modelos de Griffith, Pauling e Ponte ⁶⁴. Se a adsorção seguir os modelos de adsorção de Griffith e de Ponte o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, eventualmente a redução será segundo um mecanismo envolvendo 2 elétrons resultando como produto o HO_2^- , notando-se que neste caso não há a ruptura da ligação O-O. Adicionalmente, as etapas de adsorção poderão ocorrer simultaneamente (mecanismo paralelo) e a preponderância de um ou de outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos ou, em outras palavras, do material eletródico e/ou das condições experimentais empregadas.

Sobre Pt e metais da família da Pt ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo direto via 4 elétrons ⁶⁵. Para estes materiais há duas propostas para a primeira etapa reacional. A primeira proposta é de Damjanovic e colaboradores⁶⁶ em que a transferência eletrônica ocorre simultaneamente com a transferência de carga, em um processo envolvendo $O_2 \leftrightarrow O_{2(ads)}$, seguido pelo passo determinante da reação que é a transferência de carga $O_{2(ads)} + H^+ + e^- \rightarrow$ produtos. A segunda proposta é de Yeager e co-autores⁶⁷, onde o mecanismo mais comum, a redução via 4 elétrons sobre a Pt, envolve adsorção seguida de dissociação da molécula de O_2 sobre a superfície da Pt, que provavelmente ocorre simultaneamente com a transferência de próton.

Figura 48: Possíveis rotas reacionais da reação de redução de oxigênio em meio alcalino.

3.3.5.1 Número de elétrons envolvidos na RRO

Em altos sobrepotenciais, quando a difusão de oxigênio é a etapa determinante de velocidade para a RRO, as curvas de Levich (i_d vs $\omega^{1/2}$) são lineares e os valores de números de elétrons (n) envolvidos podem ser calculados a partir das inclinações das curvas na região linear usando a equação:

$$i_d = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (28)$$

onde i_d é a densidade de corrente limite difusional; F a constante de Faraday; A a área geométrica do eletrodo de disco; D_0 o coeficiente de difusão do oxigênio, ω a velocidade de rotação em rpm; ν a viscosidade cinemática da solução e C_0^* a solubilidade do oxigênio no eletrólito. O coeficiente angular da curva de Levich está diretamente relacionado com o

número de elétrons envolvidos na reação e quanto mais alto o valor do coeficiente maior é o número de elétrons ⁶⁸.

Na Figura 49 estão apresentados os gráficos de Levich para os eletrodos de Pt e Ag lisas com e sem os filmes de quitosana e TMQ. Observa-se que quando a reação tem como etapa determinante a difusão do oxigênio, como no caso de ambos os eletrodos sem filme, os gráficos de Levich apresentam um comportamento linear, com a reta passando pela origem. Já no caso dos eletrodos recobertos com filme de quitosana o comportamento de Levich não é respeitado. Além disso, as correntes atingidas são muito menores no caso dos eletrodos recobertos com filme, como já foi discutido anteriormente, coerente com o alto bloqueio da superfície metálica introduzido pelo filme polimérico. A linearidade das curvas de Levich não é seguida em altas velocidades de rotação provavelmente porque o processo de difusão se torna muito rápido e um controle cinético misto envolvendo a difusão de oxigênio e o passo de adsorção é estabelecido.

O mecanismo aceito para a RRO em Ag mostra muitas similaridades com o na Pt, ou seja, trata-se de uma reação de ordem 1 em relação ao oxigênio e o mecanismo procede via 4 elétrons ⁶⁹. No entanto, os dados da Figura 49 denotam correntes limites menores para a Ag em comparação com a Pt, indicando neste caso um valor de n próximo de 2, o que portanto é incongruente com resultados prévios ($n \sim 4$). Provavelmente no presente trabalho a solução eletrolítica empregada para o eletrodo de Ag devia conter algum tipo de impureza, que deve ter afetado o rendimento do eletrodo. A redução do número de elétrons observada provavelmente se deve à presença destas impurezas, que favorece a adsorção via modelo de Pauling.

Figura 49: Gráfico de Levich para eletrodos lisos de platina e prata sem filme e recoberto com filme de Quitosana ou de TMQ, corrigido por área geométrica, $E = 0,5V$

Na Figura 50 está apresentado gráfico de Levich para os eletrodos de Pt/C aglutinados com Nafion, TMQ e quitosana. Observa-se que quando a reação tem como etapa determinante a difusão de oxigênio, como no caso do eletrodo aglutinado com Nafion, o gráfico de Levich apresenta um comportamento linear, com a reta passando pela origem. Já nos casos dos eletrodos com os filmes de quitosana e TMQ, o comportamento de Levich não é respeitado, fato que confirma que nestes casos as correntes limite não são determinadas puramente pelo controle difusional. No caso do eletrodo com Nafion, o valor de B é igual a $7,96 \times 10^{-5}$, e isto corresponde a $n = 3,7$. Este é o valor que tem sido publicado para a Pt/C⁷⁰, induzindo a contribuição do carbono na promoção da RRO em meio alcalino.

Figura 50: Gráfico de Levich Pt/C para eletrodos que utilizaram Nafion, TMQ e quitosana como agentes aglutinantes

As curvas de Levich comparando os eletrodos de Ag/C, Pt/C e carbono Vulcan com os diferentes agentes aglutinantes estão apresentadas na Figura 51. Se for adotado como referência o eletrodo de Pt/C como tendo um mecanismo frente a RRO via 4 elétrons, e o eletrodo de carbono Vulcan como sendo de 2 elétrons⁵², pode-se concluir que o eletrodo de Ag/C aglutinado com Nafion procede via um mecanismo de 2,1 elétrons, o que evidencia mais elevada contribuição do carbono na promoção da RRO. Quanto aos eletrodos de Ag/C e Pt/C aglutinados com quitosana não é possível tirar esse tipo de informação desta curva.

Figura 51: Gráfico de Levich para eletrodos de Pt/C e Ag/C que utilizaram Nafion e quitosana como agentes aglutinantes e carbono Vulcan. Correntes corrigidas pela área geométrica.

Na Figura 52 estão apresentadas as curvas de Levich para os eletrodos de óxido de manganês e de titânio utilizando quitosana e Nafion como aglutinantes, e a curva de Pt/C aglutinado com Nafion como referência. Pode-se observar que para os eletrodos de óxido o mecanismo não ocorre via 4 elétrons, mas a linearidade da curva indica que ele procede por um mecanismo onde em altas densidades de corrente o transporte de massa é a etapa determinante. Um fato que influencia o número de elétrons envolvidos na RRO é a presença de impurezas no eletrólito. A rota via 4 elétrons pode ser alterada para a rota via 2 elétrons em função da presença de impurezas, pois a adsorção tipo ponte de O_2 nos sítios ativos pode ser dificultada.

Acredita-se que a eletrocatalise da RRO em óxido de manganês ocorra através de processos sucessivos via 2 elétrons, tendo HO_2^- como intermediário. A reação envolve a redução de O_2 a HO_2^- , mediada pelo par Mn(IV)/Mn(III) , e o MnO_x facilita que as espécies

intermediárias HO_2^- sejam desproporcionadas em O_2 e OH^- ⁷¹. O dióxido de manganês tem alta atividade para decomposição do peróxido de hidrogênio. O mecanismo de decomposição de H_2O_2 em MnO_2 : simultânea oxidação e redução nos sítios da superfície o que indica que a atividade catalítica está fortemente relacionada à atividade eletroquímica ⁷². No caso do TiO_2 o comportamento é muito parecido com o do carbono Vulcan, claramente evidenciando $n = 2$.

Figura 52: Gráfico de Levich para eletrodos de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ e TiO_2/C que utilizaram Nafion e quitosana como agentes aglutinantes, correntes corrigidas pela área geométrica

3.3.5.2 Mecanismo reacional

É difícil determinar um único caminho de reação baseado somente no parâmetro de Tafel. Entretanto, se um caminho da reação é predominante e uma das reações elementares

(etapa) na sequência de reações é a etapa determinante da velocidade (edv), o coeficiente de Tafel será característico da edv⁷³.

Em diferentes regiões de potencial dois coeficientes de Tafel têm sido observados para a RRO em platina^{26,74}. Este fenômeno tem sido atribuído à mudança da isoterma de adsorção para os intermediários da reação, sendo que a etapa determinante da velocidade, em ambas as situações, é a primeira transferência eletrônica. Para potenciais em média acima de 0,75V - 0,80V (vs ERH), o coeficiente de Tafel encontrado é de 60 mV/dec. Nesta região de potencial o eletrodo de platina encontra-se recoberto por óxidos e a isoterma de Tenkim é assumida. Já para potenciais abaixo de 0,75V (vs ERH) o coeficiente de Tafel encontrado é de 120 mV/dec. Nessa região há um grande decréscimo do recobrimento e a isoterma de Langmuir é aplicada para os intermediários da reação.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos coeficientes de Tafel obtidos para os eletrodos utilizados neste trabalho. Como esperado, observa-se que para o eletrodo de platina liso sem filme e para Pt/C aglutinado com Nafion, os valores obtidos estão próximos do valor encontrado na literatura para platina (60 mV/dec). Por outro lado, para o eletrodo liso de Pt na presença dos filmes de quitosana, o coeficiente de Tafel resultou perto de 45 mV/dec, enquanto que para Pt/C o valor ficou perto de 62 mV/dec. Estes resultados mostram que o mecanismo de RRO difere em ambos os eletrodos (Pt lisa ou Pt/C) na presença dos filmes, e também em relação aos mesmos eletrodos na ausência do polímero. Estes últimos têm suas etapas reacionais em concordância com a proposta de Damjanovic acima discutida. Verifica-se também que o mecanismo é diferente dependendo do polímero, pois os coeficientes de Tafel resultaram diferentes para quitosana e TMQ.

Baseado nos valores da Tabela 4 e nos valores da literatura pode-se observar que os valores encontrados para os eletrodos de Mn_yO_x/C estão de acordo com a literatura, com coeficiente de Tafel entre 60 e 80 mV/dec e números de elétrons envolvidos na reação igual a 2. Os valores de coeficiente de Tafel encontrados na literatura para TiO_2 estão de acordo também, em torno de 80 mV/dec³³.

Um alto coeficiente de Tafel, como no caso da Pt/C + TMQ, Ag lisa + quitosana e Ag/C + quitosana, pode ser explicado por uma mudança na etapa determinante da velocidade. Para explicar esta observação, alguns autores⁶⁶ propuseram que a adsorção do O_2 é a etapa determinante da velocidade, já que este passo químico não precede nenhuma transferência de elétron, e mostra fraca dependência com o potencial.

Para os eletrodos de Mn_yO_x/C a análise das curvas de Levich indica que o mecanismo da RRO se processa via 2 elétrons e os coeficientes de Tafel próximos do intervalo de 60 - 80 mV/dec são consistentes com um caminho reacional formado por um processo redox rápido, acoplado com um passo químico lento⁵². Isto está em concordância com um mecanismo da RRO associado com a sequência de reações abaixo, envolvendo uma mudança do estado de oxidação de Mn (IV) para Mn (III) com um processo global via 2 elétrons:

Sendo que o passo determinante da velocidade de reação (reação 30) é relacionado com a transferência de elétrons de Mn(III) para o O_2 adsorvido. Em baixas velocidades de rotação e baixos sobrepotenciais, esta sequência de reações é seguida pela reação de

desproporcionamento de HO_2^- , recirculando O_2 no sistema e, eventualmente, no limite, conduzindo à participação de 4 elétrons por molécula de O_2 .

O mecanismo para a RRO em meio alcalino no eletrodo de TiO_2/C parece ser muito similar ao mecanismo da RRO em carbono Vulcan, já que as curvas de Levich para os dois materiais são muito similares. Assim, neste caso, o número de elétrons envolvidos na reação deve ser igual a 2.

Tabela 4: Valores de coeficientes de Tafel para os materiais estudados

Tipo de eletrodo	Coeficiente de Tafel	Coeficiente de Tafel	Tipo de eletrodo
Pt lisa sem filme	47 mV/dec	45 mV/dec	Pt lisa quitosana
		46 mV/dec	Pt lisa TMQ
Pt/C Nafion	58 mV/dec	62 mV/dec	Pt/C quitosana
		153 mV/dec	Pt/C TMQ
Ag lisa sem filme	91 mV/dec	143 mV/dec	Ag lisa quitosana
Ag/C Nafion	60 mV/dec	90 mV/dec	Ag/C quitosana
$\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ Nafion	73 mV/dec	82 mV/dec	$\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ quitosana
TiO_2/C Nafion	77 mV/dec	82 mV/dec	TiO_2/C quitosana

3.4 Testes operacionais

Com o intuito de melhor caracterizar a atividade das células unitárias com as membranas de quitosana, inicialmente foram realizados experimentos com eletrodos com e sem adição do polímero na camada catalítica dos eletrodos de difusão de gás, da mesma maneira como são feitos nas células utilizando Nafion. Estes resultados são mostrados na Figura 53. Pode ser observado que o desempenho da célula decaiu para o eletrodo com o polímero e isso se

deve ao fato de que a quitosana em contato direto com a platina dificulta a adsorção do oxigênio, como foi constatado através dos experimentos com o eletrodo de disco rotatório.

Figura 53: Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana entrecruzada com epícloridrina utilizando eletrodos com e sem a solução de quitosana; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente.

Na Figura 54 estão apresentadas as curvas de polarização para as células utilizando membranas de quitosana entrecruzadas com GA e epícloridrina. Deve-se mencionar que o procedimento para o entrecruzamento das cadeias poliméricas é necessário, para que haja estabilidade mecânica da membrana. Verifica-se por estes resultados que o desempenho da célula se mostrou melhor no caso da membrana entrecruzada com GA, mas os outros experimentos foram realizados com a membrana entrecruzada com epícloridrina, pois esta apresenta uma estabilidade mecânica maior.

Figura 54: Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana entrecruzada com GA e epicloridrina; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente.

Na Figura 55(a) estão apresentadas as curvas de polarização obtidas em células unitárias, comparando-se os desempenhos das membranas de Nafion, de quitosana e de TMQ entrecruzadas com epicloridrina. Os eletrodos utilizados não continham polímeros e permaneceram em KOH 1 M por 24 horas. Para a célula com a membrana de quitosana, pode-se notar que o potencial de circuito aberto resultou no maior valor atingido (≈ 980 mV), mas a célula perdeu atividade mais rapidamente do que a de TMQ que alcança 80 mA/cm². Na Figura 55(a) os resultados mostram claramente que os desempenhos das células com as membranas de quitosana estão muito longe de poderem ser comparadas com o de com Nafion. Apesar disto, os resultados aqui obtidos para estas células são bastante superiores aos que têm sido publicados até o momento para estes sistemas¹. Estes fatos indicam a necessidade de continuidade dos trabalhos na área, mas por outro lado, também denotam um bom potencial destas membranas para o emprego em células a

combustível alcalinas. Outros catalisadores eletródicos menos suscetíveis ao envenenamento poderão abrir novas perspectivas para estes sistemas.

Figura 55: (a) Comparação de desempenho de células utilizando membranas de quitosana e TMQ entrecruzada com epicloridrina e Nafion 115; eletrodos E-Tek 30% Pt/C, gases umidificados, temperatura ambiente (b) Mesma comparação feita em (a) com apenas as curvas com as membranas de quitosana e TMQ, a 30 °C.

4 - Conclusões

A atividade eletrocatalítica dos catalisadores de Pt e Ag (lisos e porosos) apresentaram uma diminuição quando na presença dos filmes de quitosana, enquanto que os eletrodos de $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{C}$ e TiO_2/C não apresentaram mudanças significativas. As curvas de polarização no estado estacionário e as curvas de Tafel evidenciaram esta diminuição na atividade catalítica dos materiais metálicos, assim como uma mudança no mecanismo da reação de redução de oxigênio nos catalisadores metálicos na presença dos filmes de quitosana. Em altas densidades de corrente, a etapa determinante da velocidade deixou de ser a difusão do oxigênio, passando a ser a etapa de adsorção do oxigênio. Além disso, ficou evidenciado um bloqueio dos sítios ativos destes catalisadores pela quitosana e, assim, nas curvas de Tafel foi observado um aumento no valor do coeficiente de Tafel para os eletrodos na presença dos filmes de quitosana.

A análise das curvas de Levich confirmou a mudança do mecanismo da reação para os eletrocatalisadores metálicos na presença dos filmes de quitosana, com a etapa determinante da velocidade passando da difusional para a de adsorção do oxigênio. Os resultados indicaram que a quitosana bloqueia os sítios ativos dos materiais metálicos dificultando a ocorrência da reação, mas isto parece não acontecer para os sítios ativos dos óxidos e, portanto, nestes casos a reação procede de forma similar ao que ocorre na ausência do polímero.

5 - Referências Bibliográficas:

-
- ¹ K. Kordesch, V. Hacker, J. Csellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr, R.R. Aronson; *Journal of Power Sources*, v.86, p. 162, 2000.
- ² Y. Wan; B. Peppley; K. A. M. Creber; V. T. Bui; E. Halliop. *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 105, 2006.
- ³ Y. Wan; K. A. M. Creber; B. Peppley; V. T. Bui. *Journal of Membrane Science*, v.280, p.666, 2006.
- ⁴ L.J.M.J. Blomen; M.N. Mugerwa. *Fuel Cell Systems*, New York: Plenum Press, 1993, 614p.
- ⁵ K. Kordesch; G. Simader. *Fuel cells and their applications*, Weinheim: VCH, 1996, 375p.
- ⁶ S.P. Campana-Filho; D. de Britto; E. Curti; F.R. Abreu; M.B. Cardoso; M.V. Battisti; P.C. Sim; R. Goy; R. Signini; R.L. Lavall. *Quimica Nova*, v.30, p.644, 2007.
- ⁷ L.S. NG; A. A. Mohamed. *Journal of Power Sources*, v.163, p.382, 2006.
- ⁸ N.K. Mathur; C.K.Narang. *Journal of Chemical Education*, v.67, p. 927, 1990.
- ⁹ Y. Wan; K. A. M. Creber; B. Peppley; V. T. Bui; E. Halliop. *Polymer International*, v.54, p.5, 2006.
- ¹⁰ Y. Wan; K. A. M. Creber; B. Peppley; V. T. Bui. *Journal of Membrane Science*, v. 284, p.331, 2006.
- ¹¹ F.R. Abreu. *Estudos de obtenção e caracterização de esferas entrecruzadas de carboximetil quitosana*. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ¹² E. Curti. *Estudos de obtenção e caracterização de quitosanas e de N,N,N-trimetil quitosana*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- ¹³ Y. Wan; B. Peppley; K.A.M. Creber; V.T. Bui; E. Halliop. *Journal of Power Sources*, v.185, p. 183, 2008.
- ¹⁴ S. Ahn; B.J Tatarchuck. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p.9, 1997.
- ¹⁵ F. Alcaide; E. Brillas; P.L. Cabot. *Journal of the Electrochemical Society*, v.462, p.63, 1999.
- ¹⁶ L. Gojkovic; S. Gupta; R.F. Savinell. *Journal of the Electrochemical Society*, v.462, p.63, 1998.
- ¹⁷ B.E. Yeager. *Electrochimica Acta*, v.29, p.1527, 1984.
- ¹⁸ W.Vielstich; H.A.Gasteiger; A.Lamm. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2: Electrocatalysis, John Wiley & Sons, Ltd 2003
- ¹⁸ T.J. Schmidt; V. Stamenkovic; M. Arenz; N.M. Markovic; P.N. Ross, Jr. *Electrochimica Acta*, v.47, p.3765, 2002.

-
- ²⁰ F. Alcaide; E. Brillas; P.L. Cabot. *Journal of the Electrochemical Society*, v.149, p.E64, 2002.
- ²¹ C.H. Hamann; A. Hannett; W. Vielstich. *Electrochemistry*, 2nd edition, 1998
- ²² N.M. Markovic; S.T. Sarraf; H.A. Gasteiger; P.N. Ross. *Journal of Chemical Society Faraday*, v.92, p.719, 1996.
- ²³ J.A. Harrison; Z.A. Khan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.30, p.327, 1971.
- ²⁴ R.M.Q. de Mello; E.A. Ticianelli. *Electrochimica Acta*, v.42, p.1031, 1997.
- ²⁵ K. S. Freitas. *Eletrocatalisadores de ligas de platina dispersos em substratos de óxidos para a reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO*. Tese (Doutorado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ²⁶ J.A. Harrison; Z.A. Khan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.30, p.327, 1971.
- ²⁷ R.M.Q De Mello; E.A. Ticianelli. *Electrochimica Acta*, v.42, p.1031, 1997.
- ²⁸ J.J.T.T. Vermeijlen; L.L. Jansenn; G.J. Visser. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p.497, 1997.
- ²⁹ D.R. Sena, *Avaliação eletroquímica de eletrodos de difusão de gás para células a combustível de ácido fosfórico* “dissertação de mestrado, IQSC/USP, São Carlos – SP.,1991.
- ³⁰ C.M.A. Brett; A.M.O. Brett. *Electrochemistry principles, methods and applications*, Oxford University Press, New York 1993.
- ³¹ J. Lamminen; J. Kivisaari; J. Lampinen; M. Viitanen; J. Vuorisalo. *Journal of the Electrochemical Society*, v.138, p.905, 1991.
- ³² A.K.H. Nohman; H.M. Ismail; G.A.M. Hussein. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.34, p.497, 1995.
- ³³ F.H.B. Lima; M.L. Calegaro; E.A. Ticianelli. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.590, p.152, 2006.
- ³⁴ K. Tammeveski; T. Tenno; A. Rosental; P. Talonen; L.-S. Johansson; L. Niinisto. *Journal of the Electrochemical Society*, v.146, p.669, 1999.
- ³⁵ R. Signini, S.P. Campana Filho; Polímeros, Ciências e Tecnologia, v.11, p. 58, 2001.
- ³⁶ D. de Britto; S.P Campana-Filho. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p.353, 2004.
- ³⁷ Douglas de Britto. Estudos da obtenção e das propriedades de carboximetilquitosana (CMC) e N, N, N-trimetilquitosana (TMQ) e das interações do complexo polieletrólítico CMC/TMQ com Cu⁺², ácido húmico e atrazina. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2003

-
- ³⁸ A.Hiari, H. Odani; A. Nakajima. *Polymer Bulletin*, v.26, p.87, 1991.
- ³⁹ A.B. Sieval; M. Thanou; A.F. Kotzé; J.C. Verhoef; J. Brussee; H.E. Junginger. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.157, 1998.
- ⁴⁰ J.E. dos Santos; J. da P. Soares; E. R. Dockal; S.P.C. Filho; E.T.G. Cavalheiro. *Polímeros Ciências e Tecnologia*, v.13, p.242, 2003.
- ⁴¹ W.W.M. Wendlandt. *Thermal Analysis*. 3^a ed., v. 19, John Wiley & Sons, New York, p. 9-57, 1986.
- ⁴² A.K. Arof; Z. Osman, *Journal of Material Science*, v.36, p.791, 2001.
- ⁴³ K.V.H. Prashanth; F.S. Kittur; R.N. Tharanathan. *Carbohydrate Polymers*, v.50, p.27, 2002.
- ⁴⁴ J.A.de M. Delezuk. *Desacetilação de beta-quitina assistida por ultra-som de alta intensidade: estudo dos efeitos da amplitude e do tempo de irradiação e da temperatura da reação*. Dissertação (Mestrado em Físico Química) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos. 2009.
- ⁴⁵ M. Ali. *Journal of Power Sources* v.74, p.167, 2001.
- ⁴⁶ N. Cahtterjee; I.N. Basumallick. *Journal of New Materials of Electrochemistry Systems*, v.2, p.157, 1999.
- ⁴⁷ T.J. Schmidt; H.A. Gasteiger; G.D. Stab; P.M. Urban; D.M. Kolb; R.J. Behm. *Journal of the Electrochemical Society*, v.145, p.2354, 1998.
- ⁴⁸ D.A. Gough; J.K. Leyboldt. *Analytical Chemistry*, v.51, p.439, 1979.
- ⁴⁹ J. Zhang; Y. Tang; C. Song; Z. Xia; H. Li; H. Wang; J. Zhang. *Electrochimica Acta*, v.53, p.5315, 2008.
- ⁵⁰ W.H.L. Valbuena. *Estudo da reação de oxidação de hidrogênio em eletrodos de camada fina porosa*. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 1998.
- ⁵¹ A.E.S. Sleightholme; J.R. Varcoe; A.R. Kucernak. *Electrochemistry Communications*, v.10, p. 151, 2008.
- ⁵² P. Fischer; J.Heitbaum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.122, p. 231, 1980.
- ⁵³ J. Perez; E.R. Gonzalez; E. A. Ticianelli. *Electrochimica Acta*, v.44, p.1329, 1998.
- ⁵⁴ H.B.L Fábio. *Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalina*. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2006.
- ⁵⁵ M.L. Calegari; F.H.B. Lima; E.A.Ticianelli. *Journal of Power Sources*, v.158, p.735, 2006.
- ⁵⁶ B. Parkinson; F. Decker; J.F. Juliao; M. Abramovich; H.C. Chagas. *Electrochimica Acta*, v.25, p.521, 1980.

-
- ⁵⁷ B. Danzfuss; U. Stimming. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.164, p.89, 1984.
- ⁵⁸ P. Clechet; C. Martelet; J.R. Martin; R. Olier. *Electrochimica Acta*, v.24, p.457, 1979.
- ⁵⁹ V.B. Baez; J.E. Graves; D. Pletcher. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.340, p.273, 1992.
- ⁶⁰ F.H.B. Lima; M.L. Calegaro; E.A.Ticianelli. *Electrochimica Acta*, v.52, p.3732, 2007.
- ⁶¹ J.-H. Kim; A. Ishihara; S. Mitsushima; N. Kamiya; K.-I. Ota. *Electrochimica Acta*, v.52, p.2492, 2007.
- ⁶² B. Parkinson; F. Decker; J.F. Julião; M. Abramovich; H.C. Chagas. *Electrochimica Acta*, v.25, p.521, 1979.
- ⁶³ A. Damjanovic; M.A. Genshaw; J.O'M. Bockris. *Journal of the Electrochemical Society*, v.114, p.1107, 1967.
- ⁶⁴ B.E. Conway; J. O'M Bockris; E. Yeager; S.M. Kham; R.E White: Plenum Press, 7 (1983) 301
- ⁶⁵ R.R. Adzic In: J. Lipkowski, P.N. Ross, *Electrocatalysis*. New York: Wiley – VCH (1998) 197
- ⁶⁶ A. Damjanovic; V. Brusic; J.O'M Bockris. *Journal of Physics and Chemistry*, v.71, p.2471, 1967.
- ⁶⁷ S.J. Clouser; J.C. Huang; E. Yeager. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.23, p.597, 1993.
- ⁶⁸ T. Osaka; L. Mao; K. Arihara; T. Sotomura. *Electrochemistry Communications*, v.6, p.273, 2004.
- ⁶⁹ J.S. Spendelow; A. Wieckowski. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, p.2654, 2007.
- ⁷⁰ F.H.B. Lima, C.D. Sanches, E.A. Ticianelli. *Journal of the Electrochemical Society*, v.152, p.A1466, 2005.
- ⁷¹ N.Ominde; N.Bartlett; X.-Q. Yang; D. Qu. *Journal of Power Sources*, v.185, p.747, 2008.
- ⁷² K. Matsuki; H. Kamada. *Electrochimica Acta*, v.31, p.13, 1986.
- ⁷³ D.S. Gnanamuthu; J.V. Petrocelli. *Journal of the Electrochemical Society*, v.114, n.10, p. 1036, 1967.
- ⁷⁴ J Perez; A. Tanaka; E.R. Gonzalez; E.A.Ticianelli, *Journal of Electrochemical Society*, v.141, p.431, 1994.