UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS BINÁRIOS SUPORTADOS EM CARBONO AMORFO (PRINTEX 6L) PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

LEANDRO CESAR TREVELIN

SÃO CARLOS
2016

LEANDRO CESAR TREVELIN

SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS BINÁRIOS SUPORTADOS EM CARBONO AMORFO (PRINTEX 6L) PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO- QUÍMICA
ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA

Exemplar revisado
O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS
2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Leandro Cesar Trevelin
Data: 19/05/16

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Trevelin, Leandro Cesar
Síntese de óxidos metálicos binários suportados em carbono amorfo (PRINTEX 6L) para a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H2O2). / Leandro Cesar Trevelin. — São Carlos, 2016.
60 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2016.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Lanza

1. Reação de redução de oxigênio. 2. Peróxido de hidrogênio. 3. óxidos nanoestruturados. 4. Catalisadores. I. Título.

Referências Bibliográficas conferidas pelo SBI/IQSC

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sérgio Ap. Trevelin e Abigail F. Trevelin e meu irmão Lucas H. Trevelin que me apoiaram em todas as decisões de minha vida e souberam celebrar comigo nos momentos alegres e me auxiliar naqueles mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza pela oportunidade, por todo apoio, suporte, incentivo e orientação para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Robson S. Rocha e ao Ms. Ricardo B. Valim, por todo apoio e dedicação no auxílio no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Ao Guto, técnico do nosso laboratório, pela ajuda e auxílio nas análises de FRX.

Aos colegas de Laboratório Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais (GPEA).

Ao técnico de laboratório do IQSC Dr. Luiz Antônio Ramos pela ajuda nas análises de TGA.

Ao técnico de laboratório do IQSC Dr. Marcelo Luiz Calegaro pela ajuda nas análises de DRX.

Aos professores da banca por aceitarem o convite de ser da comissão avaliadora deste trabalho.

A todos que de alguma forma me ajudaram para a realização deste trabalho meus sinceros agradecimentos

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, processo número 2014/11486-4, pela bolsa concedida

"A felicidade não é um destino, é uma viagem. A felicidade não é amanhã, é agora. A felicidade não é uma dependência, é uma decisão. A felicidade é o que você é, e não o que você tem."

Osho Bhagwan Shree Rajnees

Resumo

O presente trabalho visa o estudo da eletrossíntese de H_2O_2 a partir da reação de redução de oxigênio (RRO) utilizando carbono Printex 6L modificado com óxidos binários compostos de nióbio, molibdênio e paládio, síntetizados pelo método dos precursores poliméricos. A análise dos materiais preparados foi feita a partir de experimentos de análise termogravimétrica (do inglês, *TGA*), fluorescência de raios X (FRX) e também de difração de raios X (DRX). As temperaturas de síntese foram escolhidas a partir dos resultados de TGA e tendo como temperatura máxima de 400 °C. As análises dos espectros de emissão de FRX mostraram a eficiência na incorporação dos materiais na matriz de carbono. Experimentos de DRX mostraram a presença de fases cristalinas de MoO_2 e Nb_2O_5 e PdO, e em comparação aos resultados da técnica de voltametria cíclica, existem pares redox que podem ser associados as transições dos metais nos estados de oxidação de +4 e +5, para molibdênio e nióbio, respectivamente e do estado +2 para o paládio. Nos experimentos de voltametria de varredura linear pode-se observar a tendência de maior geração de H_2O_2 pelo material com teor de 1% NbMoquando comparado com o carbono Printex 6L, de modo que foram calculadas as eficiências de geração de H_2O_2, obtendo um resultado de 55,5% para o modificador de 1% NbMo comparado com 47,4% para o Printex 6L, e também de número de elétrons envolvidos na reação com um valor de 2,9 para o material de 1% e 3,1 para o carbono Printex. As análises das curvas de Koutechy-Levich confirmam os resultados anteriores. Análises em condições reduzidas na síntese orgânica corroboraram a melhor eficiência do material de 1% para o material com nióbio e molibdênio e revelaram a também a melhora eletrocatalítica do carbono quando incorporado com óxidos mistos de nióbio e paládio, sendo o melhor resultado expresso no material contendo 5% de nióbio e paládio, na proporção molar de 95 para 5% de cada elemento, respectivamente.

ABSTRACT

The present work aim the electrosynthesis study of H_2O_2 from the reduction reaction of oxygen (RRO) using carbon Printex 6L modified with binary oxides composed of niobium, molybdenum and palladium, synthetized by precursors method. The analyses of prepared compounds were made from thermogravimetric analyses (TGA) as well as x-ray fluorescence (XRF) and x-ray diffraction (XRD). The synthesis temperature was chosen by TGA results and having a maximum temperature of 400°C. The emission spectrum analysis from XRF showed the efficiency of materials incorporation in carbon matrix. DRX experiments showed the presence of crystalline phases of MoO_2, Nb_2O_5 and PdO, and in comparison to the cyclic voltammetry technique results, there are redox pairs which can be associated to the transition of the metals in oxidation states of +4 and +5, to molybdenum and niobium, respectively, and state of +2 for palladium. In the experiments linear sweep voltammetry, it can be observed that the tendency of higher H_2O_2 generation by the material with 1% of NbMo content when it is compared to the Printex 6L carbon, so that were calculated the efficiency of H_2O_2 generation, obtaining a result of 55,5% for the 1% modifier in comparison with 47,4% for the Printex carbon, as well as the number of electrons involved in the reaction with a value of 2,9 to the 1% material and 3,1 to the Printex carbon. The analysis of Koutechy-Levich curves, confirm the previous results. Analysis under reduced conditions in the organic synthesis corroborates to greater efficiency of 1% material to the material with niobium and molybdenum and they also revealed the electrocatalytic improvement of carbon when it is incorporated with mixed oxide of niobium and palladium, being the best result expressed in the material containing 5% of niobium and palladium, in the molar proportion of 95 to 5% of each element, respectively

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POA: Processos Oxidativos Avançados

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

PTFE: Politetrafluoretileno

EDG: Eletrodos de Difusão Gasosa

GPEA: Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

MPP: Método dos Precursores Poliméricos

TGA: Análise Termogravimétrica (do inglês, *TGA*)

FRX: Fluorescência de raios X

DRX: Difração de raios X

AC: Ácido Cítrico

EG: Etilenoglicol

RRDE: Eletrodo de disco-anel rotatório (do inglês, *RRDE*)

CP: Carbono Printex 6L

NbMo: Modificador contendo nióbio e molibdênio

NbPd: Modificador contendo nióbio e paládio

Gr: Modificador contendo grafeno

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela com valores aproximados para eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio e número total de elétrons, extraídos da Figura 13 (E=-0,65 V). **31**

Tabela 2: Tabela com valores aproximados para eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio e número total de elétrons para a modificação com Nb e Pd. **40**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações propostas de acordo com o modelo de adsorção da molécula de O_2.	**4**
Figura 2: Interações moleculares de metais de transição e da molécula de O_2.	**5**
Figura 3: Modelo de reação com a adsorção da molécula de O_2.	**6**
Figura 4: Representação de um modelo de EDG.	**7**
Figura 5: Reação de formação dos quelatos metálicos.	**8**
Figura 6: Reação de formação dos quelatos metálicos.	**9**
Figura 7: Resultados de DTG obtidos através da derivação dos espectros da análise de TGA.	**17**
Figura 8: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e molibdênio suportados em carbono printex 6L.	**20**
Figura 9: Espectros de difração de raios x para o teor de 10% de óxidos mistos de nióbio e molibdênio suportados em carbono printex 6L, em comparação com a com a ficha cristalográfica JCPDS 18-840.	**21**
Figura 10: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e paládio suportados em carbono printex 6L.	**22**
Figura 11: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e paládio suportados em carbono printex 6L, em comparação com a com a ficha cristalográfica JCPDS 85-0624.	**23**
Figura 12: Gráfico de voltametrias cíclicas em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação.	**24**
Figura 13 : Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} para o carbono printex 6L (esquerda) e para Pt/C ETEK (direita).	**26**
Figura 14 : Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.	**27**
Figura 15 : Gráficos correspondentes as equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (esquerda) e número total de elétrons (direita), a partir dos resultados de voltametria de varredura linear com velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.	**30**

Figura 16: Curvas de Koutecky-Levich para todos os materiais, considerando as rotações de 400, 900, 1600 e 2500 rpm, sendo os potenciais escolhidos para cada material os seguintes: Printex = -0,5 V; Platina = 0,1 V; 0,5% NbMo = -0,4 V; 1,0% NbMo = -0,5 V; 5,0% NbMo = -0,5 V; 10% NbMo = -0,5 V.	**33**
Figura 17: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1}.	**34**
Figura 18: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e modificador 1% NbMo em diferentes proporções de síntese.	**36**
Figura 19: Esquerda: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação. Direita: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono com e sem modificação.	**37**
Figura 20: Esquerda: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação. Direita: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o com e sem modificadores.	**38**
Figura 21: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o com e sem modificadores de Nb e Pd.	**39**
Figura 22: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação de grafeno.	**41**
Figura 23: Gráficos correspondentes as equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (esquerda) e número total de elétrons (direita), a partir dos resultados de voltametria de varredura linear com velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.	**42**
Figura 24: Eletrólises realizadas em intervalo de potencial de -0,6 V ≤ E ≤ -1,2 V *vs* Ag/AgCl. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2. Com O_2 pressurizado a 0,2 Bar no EDG - Printex 6L (esquerda) e EDGM - Printex 6L + 1%Grafeno (direita) durante 90 minutos sob agitação mecânica.	**43**

Figura 25: Consumo de energia na faixa de potencial de -0,6 V ≤ E ≤ -1,2 V vs. Ag/AgCl em eletrólito K_2SO_4 0,1 , pH 2, saturado com oxigênio gasoso , para EDG (Printex) e EDGM (1% Grafeno). **44**

Figura 26: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação coberto com uma camada de Nafion 0,1%. Esquerda: 0,5% NbMo e Direita: 1,0% NbMo. **55**

Figura 27: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação coberto com uma camada de Nafion 0,1%. Esquerda: 5,0% NbMo e Direita: 10,0% NbMo **55**

Figura 28: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação. Esquerda: Carbono Printex 6L e Direita: 1,0% NbMo P1. **56**

Figura 29: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 1,0% NbMo P2 e Direita: 1,0% NbMo P3. **56**

Figura 30: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% NbMo e Direita: 10,0% NbMo. **57**

Figura 31: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 2,5% Nb e Direita: 10,0% Nb. **57**

Figura 32: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 2,5% Pd e Direita: 5,0% NbPd. **58**

Figura 33: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{75}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{75}Pd$. **58**

Figura 34: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{90}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{90}Pd$. **59**

Figura 35: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{95}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{95}Pd$. **59**

Figura 36: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 1% Grafeno e Direita: 100% Grafeno. **60**

Figura 37: Esquerda: Gráfico de voltametria de varredura linear a 5 mVs^{-1} com E_{anel} = 0,3V. Disco de carbono vítreo ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) e Anel de platina ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) em um eletrólito 0,1 $molL^{-1}$ KCl com 1 m $molL^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$. Direita: Gráfico da corrente máxima de cada rotação para o disco e anel com uma aproximação linear, cujo coeficiente foi 0,379 e R^2 = 0,99998. **60**

Figura 38: Esquerda: Gráfico de voltametria de varredura linear a 5 mVs^{-1} com E_{anel} = 0,3V. Disco com uma camada de carbono Printex 6L ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) e Anel de platina ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) em um eletrólito 0,1 $molL^{-1}$ KCl com 1 m $molL^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$. Direita: Gráfico da corrente máxima de cada rotação para o disco e anel com uma aproximação linear, cujo coeficiente foi 0,369 e R^2 = 0,9998. **61**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 SÍNTESE DO H_2O_2 1
1.2 REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO (RRO) 2
1.3 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS 8

2. OBJETIVOS 10
3. EXPERIMENTAL 11

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 11
3.2 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS EM ELETRODO DE DISCO ANEL ROTATÓRIO (*RRDE*) 12
3.3 ELETROGERAÇÃO *IN SITU* DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM EDG 13

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 16

4.1 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES 16
4.2 ANÁLISE ELETROQUÍMICA 24
4.3 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE 33
4.4 OUTROS MATERIAIS 40

5. CONCLUSÃO 45
6. PERSPECTIVAS FUTURAS 46
7. REFERÊNCIAS 47
8. ANEXOS 55

1. Introdução

O desenvolvimento industrial vem em grande parte auxiliando para o crescimento industrial de maneira geral. Essa expansão contribui de maneira a beneficiar a sociedade de uma maneira geral, porém o que muitas vezes é deixado de lado são os problemas que tais comodidades nos proporcionam. Uma das maneiras de se observar esse fato é através dos resíduos gerados, e consequentemente despejados no meio ambiente, sendo que se faz necessária uma preocupação cada vez maior com a descontaminação tanto quanto do reuso da água. Os contaminantes podem ser oriundos de diversos setores químicos, como por exemplo, na indústria de papel e celulose, nos efluentes gerados pelo setor têxtil, na área farmacêutica e também na área da agricultura com despejos de agrotóxicos no meio ambiente [1-4].

Desta maneira cada vez mais são pesquisadas maneiras de remediar a poluição gerada por essas moléculas, como por exemplo, o tratamento biológico a partir de microrganismos anaeróbicos, bem como o processo de incineração de resíduos[5-7]. A alternativa ao uso desses métodos é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais utilizam radicais hidroxilas (●OH) devido ao seu elevado poder de oxidação, podendo resultar na degradação total da matéria orgânica, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Os POAs podem ser descritos pela associação de reações para que haja a melhor eficiência da mineralização completa da matéria orgânica, dentre os existentes pode-se citar o processo Fenton, a utilização de ozônio com radiação UV, foto-Fenton. O acoplamento da produção de peróxido de hidrogênio a esses processos resulta na maior eficiência de formação do radical hidroxila (●OH), aumentando a eficiência de degradação dos compostos orgânicos[8]. Desta maneira é crescente a busca de alternativas para aumentar a produção de H_2O_2 em escala industrial.

1.1 Síntese do H_2O_2

O processo industrial mais utilizado para a obtenção do H_2O_2 é descrito segundo a patente desenvolvida por Kirchner e Vaughan[9, 10], de maneira que é um processo de obtenção químico, tendo a antraquinona como composto inicial. Este processo consiste primeiramente na hidrogenação dos grupamentos quinonas através da pressurização de H_2 em um sistema em alta temperatura contendo plátina ou paládio como catalisadores.

O composto resultante desta primeira etapa é a hidroquinona, sendo mantida em solvente orgânico. Em seguida, ocorre uma filtração do catalisador utilizado, para que o sistema possa ser pressurizado com O_2 sendo formado o H_2O_2 e regenerado o composto inicial. Como última etapa há a separação da antraquinona inicial do H_2O_2, sendo feita por meio de uma separação líquido-líquido. Em resumo, tem-se que um risco na utilização de H_2 em sistema com alta temperatura e pressão, a necessidade de separação do produto desejado e principalmente o transporte e armazenamento como características que dificultam o processo de uma maneira geral.

Assim é frequente a busca por novas rotas de síntese do peróxido de hidrogênio, de maneira que são mostradas na literatura diferentes maneiras de obtenção do H_2O_2[11-16], sendo que dentre estas a eletrogeração *in situ* mostra-se muito interessante para a utilização em POAs pelo fato de evitar problemas com transporte e armazenamento.

1.2 Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

A redução do oxigênio gasoso no meio aquoso é uma reação catódica considerada complexa devido as maneiras possíveis de adsorção da molécula de O_2 na superfície do catalisador, sendo que esse processo ainda é dificultado pela baixa solubilidade da fase gasosa no meio de reação: líquido. Essa reação é considerada multieletrônica incluindo assim mais de uma etapa elementar no mecanismo reacional, sendo que pode ocorrer por uma redução direta via $4e^-$ formando agua ou então por uma redução parcial via $2e^-$ formando H_2O_2. Como demonstrado pelas equações de I a III a reação de redução de oxigênio (RRO) pode ser descrita segundo dois mecanismos diferentes: um mecanismo em série (equação I), cujo produto formado é o H_2O_2 resultante da redução por apenas dois elétrons e um mecanismo direto (equação III), cujo produto formado é a H_2O resultante da redução por quatro elétrons. A formação do peróxido de hidrogênio ocorre somente pela redução via dois elétrons, sendo que o intermediário de reação tem que permanecer adsorvido até que o produto seja formado e migre para o seio da solução e que este não seja decomposto assim que dessorvido. Já para o caso da formação da água, há possibilidade da posterior redução do H_2O_2 ainda adsorvido, ou então a reação direta do O_2. Em soluções ácidas, o mecanismo pode ser representado por[17]:

- Mecanismo envolvendo 2 elétrons:

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2 \quad \rightarrow E^0 = 0{,}682\ V \qquad \text{I}$$

Com posterior etapa envolvendo a redução do H_2O_2:

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O \quad \rightarrow E^0 = 1{,}770\ V \qquad \text{II}$$

- Mecanismo envolvendo 4 elétrons:

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad \rightarrow E^0 = 1{,}229\ V \qquad \text{III}$$

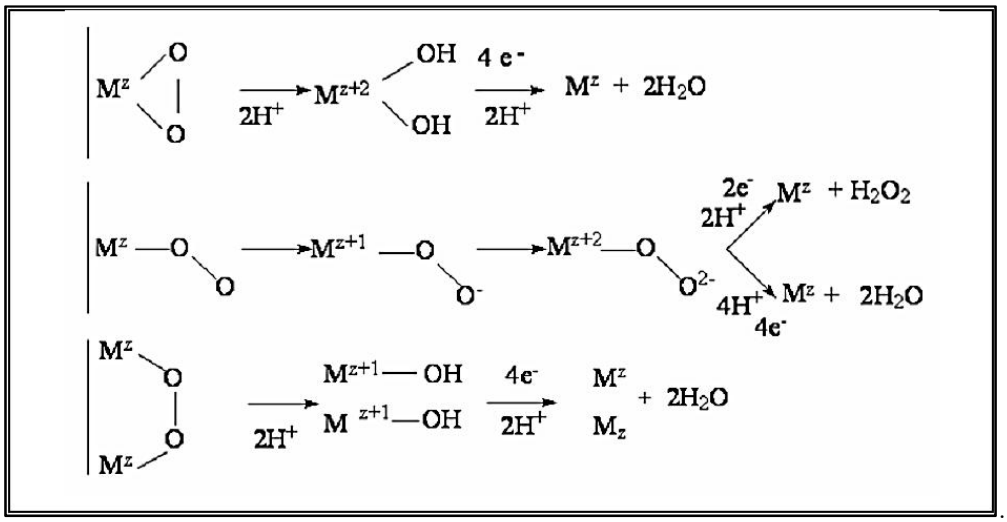
Há também o mecanismo de decomposição do H_2O_2:

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad \text{IV}$$

Os valores representados por E^o correspondem aos potenciais padrões de redução sendo que são medidos em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) a 25°C.

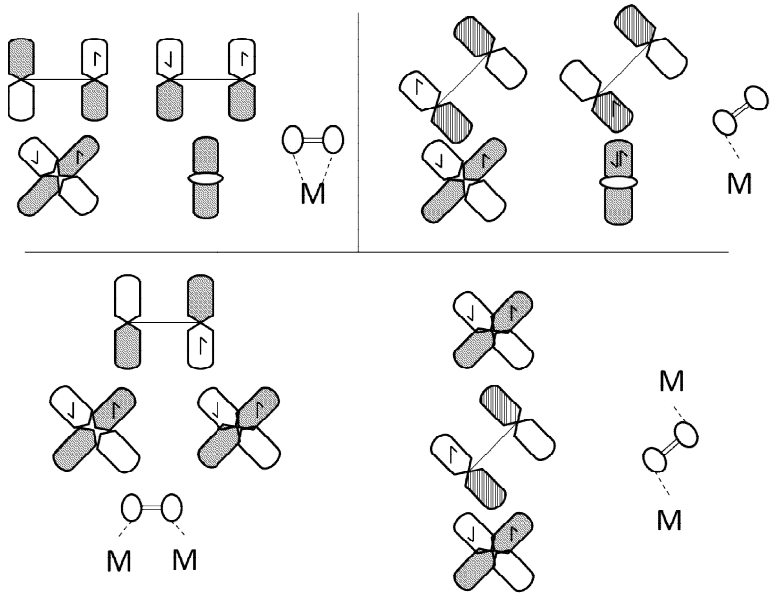
Foi proposto por Yeager *et al*[18] em um estudo com metais de transição, que a tendência de formação de produto é intrinsecamente relacionada ao tipo de adsorção da molécula de O_2, sendo que para os casos dos modelos de Griffiths (primeira modelo da Figura 2) e de Ponte (terceiro modelo da Figura 2) é prevista a formação da água como produto. Para o modelo de Pauling é prevista a formação do peróxido de hidrogênio como produto. Na Figura 1 pode-se observar essa tendência de comportamento.

Figura 1: Reações propostas de acordo com o modelo de adsorção da molécula de O_2[19]



De acordo com os as reações propostas o modelo de Griffiths e o de Ponte favorecem uma hidrogenação da modela de água, formando assim espécimes hidroxiladas, que posteriormente tendem a formação da H_2O. Já para o modelo de Pauling ocorre a doação de carga do metal para a molécula de O_2 para que só assim então ela seja hidroxilada, encaminhando tanto para formação de água quanto para formação de peróxido de hidrogênio. A concomitância de ocorrência destes modelos quando se considera o processo global, torna a RRO tão complexa, sendo que efeitos como distância entre sítios ativos, impedimentos estéricos, efeitos eletrônicos mostram a importância da escolha do material catalítico a ser usado. Em termos de interações nas ligações moleculares a (Figura 2) pode-se dizer que o modelo de Griffits uma interação lateral dos orbitais π da molécula de O_2 com o orbital d_z do metal em questão e com uma interação dos orbitais d_{xz} ou d_{yx} do do metal com orbitais π antiligantes da molécula de O_2 formando assim uma ligação forte entre metal e oxigênio ocasionando a quebra da ligação O-O e assim direcionando para a formação da H_2O, sendo que mecanismo parecido acontece para o caso do modelo em ponte para cada metal interagindo seus orbitais d planares com orbital π do O_2.

Figura 2: Interações moleculares de metais de transição e da molécula de O_2[19].

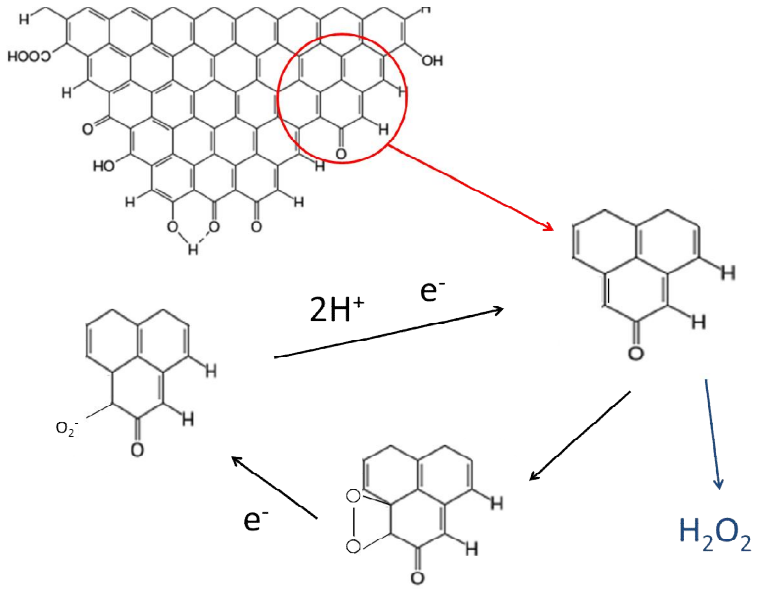


Fonte: adaptado de Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure. J. Mol. Catal., v. 38, n. 1-2, p. 5, 1986.

No caso da ligação de apenas um oxigênio da molécula de O_2 há a interação do orbital π da molécula de oxigênio com o orbital planar d do metal e assim a interação pode ser forte que a tendência de rompimento da ligação O-O é menor facilitando a formação do peroxido de hidrogênio.

Em outro estudo feito por Yeager[19] é proposta a interação da molécula de oxigênio com a superfície de materiais a base de carbono grafite ou então carbonos com anéis pirólicos (por exemplo, pó de carbono – negro de fumo). Esses materiais contêm quantidades significativas de grupos funcionais em sua superfície como radicais carboxílicos e quinonas e a presença da dupla ligação com o oxigênio pode influenciar na adsorção da molécula externa de O_2. Para o estudo em questão foi utilizada uma superfície de carbono saturada com grupos quinonas e foi apresentado o modelo de reação mostrado na Figura 3.

Figura 3: Modelo de reação com a adsorção da molécula de O_2[19]



Fonte: adaptado de Yeager, E. Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure. J. Mol. Catal., v. 38, n. 1-2, p. 5, 1986.

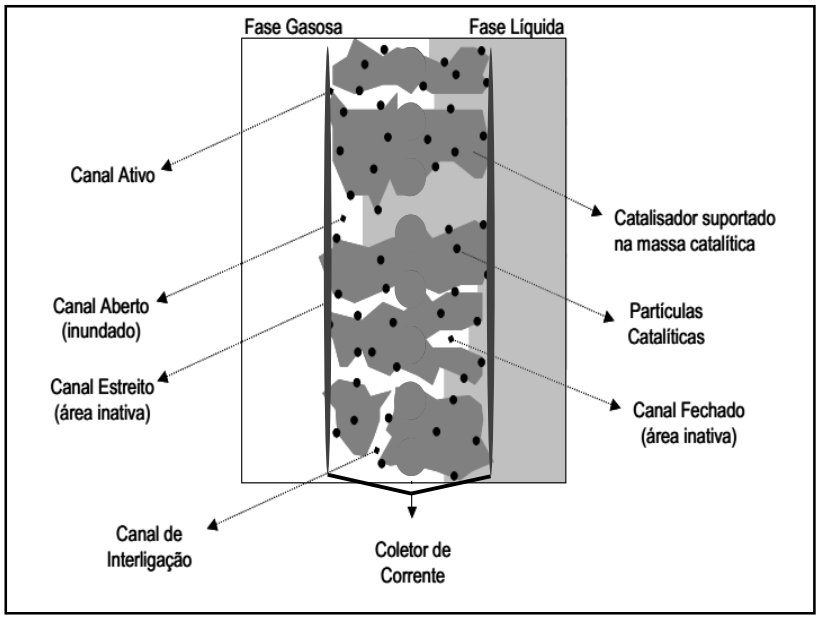
Pode-se perceber que há a interação da molécula de O_2 no carbono vizinho do grupamento carbonila originado uma ligação de acordo com o modelo de Griffiths com posterior regeneração da ligação dupla do anel aromático e liberação da molécula de peroxido de hidrogênio.

Grande parte da limitação da utilização da RRO vem da saturação do gás oxigênio (O_2) na solução eletrolítica e neste sentido os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) tem aplicação muito promissora. Um EDG é confeccionado a partir de uma matriz condutora (normalmente carbono amorfo, com ou sem modificador) e um composto hidrofóbico (dispersão de politetrafluoretileno – PTFE) misturado e prensado entre um coletor de corrente (tela metálica). A utilização de compostos como PTFE (parte hidrofóbica) é importante para que haja o impedimento de a solução eletrolítica atravessar o EDG chegando à região que contém a fase gasosa, enquanto que a matriz condutora (parte hidrofílica) proporciona o contato com as partículas presentes no eletrólito para que ocorra a reação desejada.

Uma vez que a estrutura do EDG possui uma porosidade na região entre as placas metálicas, são formados canais que viabilizam o contato entre a solução eletrolítica, a matriz condutora e o gás oxigênio que é pressurizado tornando o processo de adsorção de gás mais eficiente que os eletrodos convencionais, solucionando também

o problema de solubilização do gás no eletrólito[20]. Um esquema representativo de um EDG pode ser visto na figura 4.

Figura 4: Representação de um modelo de EDG[20].



A partir da figura pode ser notada a variação de canais de um EDG devido à alta porosidade da estrutura. Os canais (estreitos, abertos, de interligação, e fechados) são considerados inativos, sendo que somente o canal ativo é o de interesse de estudo, pois é aquele que permite o melhor contato entre gás, matriz condutora e solução eletrolítica. Pode-se inferir também que haja um aumento da eficiência do EDG conforme as partículas forem menores, pois há uma melhor distribuição do material por canais ativos e a área catalítica será aumentada.

Visto que o tamanho de partícula e também a natureza dos modificadores presentes nos EDG afetam diretamente a reação de formação do H_2O_2, há uma crescente busca do substrato mais perto do ideal para RRO, sendo que a escolha é feita de acordo com a tendência de produção ou de água ou de peróxido de hidrogênio[16, 21-26]. De acordo com a literatura sabe-se que para a reação com mecanismo de quatro elétrons o material de referência é a platina[22, 27], o que torna esse material muito estudado na aplicação de tecnologias de células a combustível[28], sendo que a sua modificação com outros metais se faz necessária na tentativa de diminuição do custo total do processo. Já para elétrons a reação com mecanismo de dois elétrons o material de referência é o

carbono[16], com o ouro[29] mostrando também grandes resultados, porém tem um valor de mercado muito mais elevado que o carbono.

Na tentativa de aumento de eficiência do carbono na geração do H_2O_2 são estudados materiais orgânicos[30-35] e inorgânicos [36-39] mostrando que a adsorção, e o produto gerado a partir desta, é influenciada principalmente pela estrutura química e eletrônica do material como também por propriedades ácido-base[40, 41], sendo que no material suporte, os elementos mais importantes são nitrogênio, oxigênio e hidrogênio direcionando a RRO para mecanismos diferentes[42, 43]. Desta maneira torna viável o uso de materiais que contenham oxigênio como parte do sítio ativo, incluindo propriedades ao sítio específico de cada material[44]. Neste sentido óxidos podem ser uma alternativa de materiais com relevante potencial para direcionar a RRO para produção de H_2O_2.

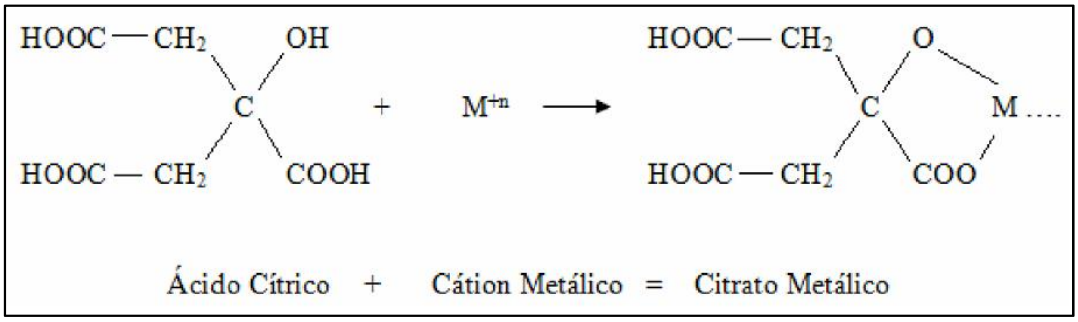
Na literatura alguns vem sendo estudados ultimamente como catalisadores com foco um pouco mais voltado a eletrossíntese especialmente para o caso da eletrogeração de H_2O_2[45-53]. Apesar de uns apresentarem melhores resultados para reação via 4 elétrons (produção de H_2O), alguns produziram bons resultados para a reação via 2 elétrons. Além dessas considerações e também recentes trabalhos do Grupo GPEA – IQSC – USP, são propostas misturas de óxidos de elementos como Tungstênio, Nióbio, Molibdênio, Zircônio, Cério, Manganês e Cobalto suportados em carbono Printex 6L. A síntese desses materiais foi feita a partir do método Pechini, também chamado de método dos precursores poliméricos[54-57].

1.3 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (MPP) é baseado na formação de uma cadeia polimérica, resultante de processos de esterificação e quelação, contendo íons metálicos de interesse distribuídos uniformemente na matriz polimérica formada durante a síntese[55].

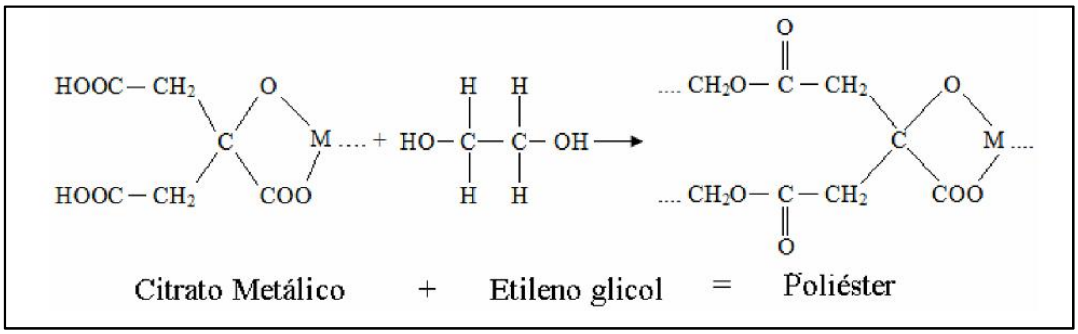
A reação de formação do quelato metálico, proveniente do ácido cítrico e desta maneira formando um citrato metálico, tem por base a reação do ácido hidrocarboxílico na quelação de cátions metálicos. Essa etapa ocorre pela troca de um H^+ pelo cátion metálico no grupamento carboxílico (COOH). Para a relação são utilizados diferentes ácidos hidrocarboxílicos, alterando assim a morfologia e cristalinidade do material resultado, porém de acordo com a quantidade de grupamentos carboxílicos o ácido cítrico é um dos mais utilizados[58]. A Figura 5 demonstra com mais detalhes a reação.

Figura 5: Reação de formação dos quelatos metálicos[59].



A próxima etapa do método é a esterificação dos quelatos metálicos formados pela adição de um poli álcool, resultando assim em um material poliéster e água. Essa reação é caracterizada pela perda de um H^+ do poli álcool e sua posterior reação do um grupamento OH^- do citrato metálico (Figura 6), sendo que esta reação é favorecida pelo aquecimento da solução[59]. Dentre os álcoois poli hidroxi utilizados para a poliesterificação, os mais comuns são etileno glicol, etil glicol, polietileno glicol- 400, polietileno glicol-4000 e Sorbitol.

Figura 6: Reação de formação dos quelatos metálicos.



Após a etapa de polimerização, obtém-se uma solução homogênia, cujo íons metálicos estão distribuídos ao longo da matriz polimérica. Assim através do aquecimento há a remoção do solvente e formação de uma resina densa e rígida, com a alteração da cor para tons mais escuros, indicando a formação do gel polimérico[60].

Para a formação do produto final, novamente o sistema é aquecido e a resina é decomposta de modo a restar somente os componentes inorgânicos e desta maneira os óxidos de interesse. O pó produzido tem morfologia afetada diretamente pela proporção de agente quelante em relação ao agente polimerizante[61].

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência na eletrogeração de peróxido de hidrogênio, a partir da reação de redução de oxigênio, utilizando a técnica de microcamada com Carbono Printex 6L como matriz condutora, com e sem a adição de óxidos mistos sintetizados a partir do método dos precursores poliméricos, para aumentar a eficiência na eletrogeração de H_2O_2 em meio ácido, bem como a caracterização dos materiais produzidos na síntese.

Objetivos específicos: também foi de estudar as tendências de reação de geração do peróxido de hidrogênio pela variação mássica de modificadores adicionados a matriz eletrocondutora, no interesse de minimizar a adição do modificador, aumentar a eletrogeração de peróxido e avaliar possíveis custos energéticos atrelados ao processo e como etapa posterior ainda foi avaliado o trabalho de confecção de eletrodos de difusão gasosa a partir de materiais compostos de carbono com o intuito do estudo do consumo energético do processo, bem como a quantificação do peroxido de hidrogênio produzido.

3. Experimental

3.1 Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Os óxidos mistos dos metais foram incorporados diretamente ao carbono Printex 6L pelo método Pechini[62], utilizando-se cloreto de nióbio (V) (Sigma-Aldrich), Cloreto de molibdênio (V) (Sigma - Aldrich), cloreto de paládio (Sigma-Aldrich), carbono Printex 6L, ácido cítrico e etilenoglicol.

Nessa metodologia, o sal precursor do metal foi introduzido em proporções diferentes de mol de cada metal : mol de ácido cítrico : mol de etilenoglicol, a 60 °C, sendo primeiramente adicionado o ácido cítrico com os precursores metálicos em um meio aquoso e posteriormente o volume de etilenoglicol. Após homogeneização do sistema, adicionou-se a carbono Printex 6L e deixou a suspensão formada em agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, esses materiais foram submetidos à calcinação em ar a 110 °C por 60 min, depois a 300 °C por 120 e por fim 400 °C por 60 min. Os modificadores foram preparados em diferentes teores (m/m) em relação ao carbono. Os materiais foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) Fluorescência de Raios-x (FRX) e Difração de Raios-X (DRX).

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TGA-50 da Schimadzu, o qual foi calibrado na razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, com oxalato de cálcio de alta pureza. A atmosfera do forno foi saturada com ar sintético puro (99,999 %), a uma vazão de 50 mL min^{-1}. O intervalo de temperatura de análise foi de 25 a 900 °C. Foram obtidas as curvas de TGA dos materiais orgânicos, ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG); matriz Printex 6L; mistura Printex 6L + resina e Printex 6L + resina + metal.

As análises por FRX foram feitas em um equipamento MiniPal 4 modelo PW 4024 com tubo de raio X de Ródio, da PANalytical B. V. (Almelo, Holanda). Foram utilizados quatro tipos de filtros: Ag (30 kV), Al (20 kV), Liga Al (12 kV) e Liga Ominion 4 (5,5 kV), sendo que os dados foram adquiridos através do programa de computador MiniPal 7.0.

As análises por DRX foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Rotaflex operando com radiação Cu-K_α (λ = 1,5406 A) a 40 kV – 80 mA. Os compostos formados foram identificados por comparação com padrões pré-determinados utilizando

a base de dados JCPDS – International Center of Difraction Data. A estimativa do tamanho médio de cristalito a partir da equação de Debye-Scherrer[63, 64].

3.2 Experimentos Eletroquímicos em Eletrodo de Disco Anel Rotatório (*RRDE*)

Para as medidas eletroquímicas, previamente foi preparada uma dispersão com a massa catalítica, respectiva da porcentagem de catalisador escolhido.

A dispersão foi feita com uma proporção 1 mg de material para 1 mL de álcool isopropílico, sendo levada ao aparelho de ultrassom (TDRFORCE soni-tech ultrasonic cleaning) por cerca de 40 min para total dispersão do catalisador.

O RRDE (modelo E7R9 Pine 0.247 cm^2, com coeficente de coleção 37%) foi polido com alumina 0,05 µm (Buehler Micropolish B 0,05µ gamma alumina) e lavado com água ultrapura (Milli-Q, 18 $\Omega.cm^{-1}$). Após esse procedimento, o eletrodo foi deixado no ultrassom por 3 minutos com álcool isopropílico, e em seguida lavado com água ultrapura e foi colocado novamente em ultrassom por mais 3 minutos em água ultrapura, para que houvesse uma melhor limpeza no eletrodo.

Com a dispersão pronta e o eletrodo limpo, então foi realizada a preparação da microcamada porosa sobre a superfície de carbono vítreo do RRDE, sendo que foram colocados 30 µL de dispersão contendo o catalisador e após a secagem utilizando-se gás N_2, foram colocados mais 10 µL de solução de Nafion® 0,1 % (preparada a partir de solução comercial de Nafion® 5% Sigma-Aldrich).

Realizada a preparação da microcamada porosa, o eletrodo foi colocado em uma célula eletroquímica preenchida com a solução do eletrólito H_2SO_4 0,1M + K_2SO_4 0,1M, onde foram utilizados como contra eletrodo uma placa de platina (2.0 cm^2) e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl (Analyzer).

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um bi-potentiostat PGSTAT-302N (Autolab/Metrohm) acoplado com um controlador rotacional AFMSRCE (Pine Research), sendo que foram feitos experimentos de voltametria cíclica e de voltametria de varredura linear.

Nos experimentos de voltametria cíclica, primeiramente borbulhou-se a solução com N_2 por um tempo de no mínimo 20 minutos, e desta maneira foram realizados 30 ciclos na faixa de -0,6V até 1,0V com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

Em seguida, borbulhou-se no eletrólito O_2 pelo tempo de pelo menos 40 minutos para a saturação do meio eletrolítico deste gás e foram feitos experimentos de voltametria de varredura linear no intervalo de 0,4 V até - 1,0 V na velocidade de 5 mV s^{-1}, sendo que foram obtidas voltametrias nas velocidades de rotação do RRDE de: 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm.

3.3 Eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio em EDG

Para a construção do EDG é necessário o preparo da massa catalítica a ser utilizada, que é composta pelo pigmento grafítico carbono Printex 6L homogeneizado juntamente com o agente hidrofóbico (PTFE) e posterior adição do modificador de estudo, que origina o Eletrodo de Difusão Gasosa Modificado (EDGM).

Para a obtenção da massa catalítica a ser empregada no processo, utilizou-se o pigmento grafítico condutor Carbono Printex 6L (Evonik) e o aglutinante hidrofóbico politetrafluoretileno (PTFE) preparado a partir da dispersão de 60%, o que representa 20% da massa final do eletrodo.

No procedimento, pesou-se 40 g de Carbono Printex 6L e deixou-se em agitação mecânica com água ultrapura por vinte minutos. Decorrido este tempo, o agente aglomerante PTFE foi adicionado à solução anterior na quantidade de 16,7 g, esta foi deixada em agitação mecânica durante mais dez minutos e então foi adicionado o modificador grafeno no teor de 1% (m/m) mantendo a agitação por mais trinta minutos. Quando não há a presença de modificador, após a adição do PTFE é mantida a agitação por quarenta minutos. Após esta etapa, a solução foi filtrada a vácuo.

Depois da filtração, a massa filtrada foi levada para uma estufa já pré-aquecida a 120º C e nesta temperatura permaneceu durante três horas para a evaporação da água remanescente da filtração. Após o tempo na estufa, foram pesados 8 g da massa seca para a confecção do eletrodo.

Para a confecção do eletrodo de difusão gasosa (EDG), com adição do modificador (EDGM) ou não, é realizado um processo de sinterização. A massa pesada anteriormente (8 g) é colocada entre duas chapas de aço inox com espessura de 1 mm (condutores de corrente) em um molde, prensada a 7,5 toneladas a temperatura ambiente e logo em seguida essa pressão é retirada. Após essa etapa, o controlador de temperatura é ligado e aguarda-se que chegue a 120º C, onde se aplica uma segunda vez a pressão de 7,5 toneladas, desta vez, mantida. Quando a temperatura atinge 290º C,

cronometra-se duas horas. Após este tempo, o eletrodo é deixado na prensa por aproximadamente vinte e quatro horas para que fique em temperatura ambiente e possa ser retirado do molde.

Na análise do comportamento eletroquímico dos EDGs foram realizados experimentos de Voltametria Linear em uma célula eletroquímica feita de polipropileno com formato cilíndrico e capacidade para 400 mL, utilizando-se três eletrodos: o EDG como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi 350 ml de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, sob agitação constante e a uma temperatura controlada de 20º C. Os resultados foram obtidos na presença de gás N_2 e posteriormente gás O_2 e utilizando-se um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT-30 (Autolab/Metrohm) com módulo de alta corrente (BSTR-10A)[31].

Primeiramente, antes de qualquer estudo com os EDGs, é necessário um procedimento de ativação destes eletrodos que se dá através do insuflamento do gás N_2 com pressão de 0,2 Bar na parte inferior do eletrodo, que fica oposta à face de contato com a solução durante uma hora, sendo aplicada uma corrente de -0,9 mA, que corresponde à - 0,15 mA cm^{-2}.

Após este procedimento, foi realizada uma voltametria linear com trinta varreduras, primeiramente feita com gás N_2 e depois da mesma maneira com gás O_2, ambos com pressão de 0,2 Bar em uma faixa de potencial de -0,7 a -5,0 V vs Ag/AgCl com velocidade de 10 mV s^{-1}. A partir das voltametrias lineares foram determinados os intervalos de potenciais que favoreceram a produção de peróxido de hidrogênio no EDG, potenciais estes que foram aplicados nas eletrólises realizadas com potenciais constantes na faixa de - 0,6 a - 1,2 V.

Foram realizadas eletrólises com 400 mL do eletrólito durante noventa minutos insuflado com gás O_2 sob uma pressão de 0,2 Bar e com temperatura controlada a 20º C. Foram coletadas amostras para análise de cinco em cinco minutos nos primeiros trinta minutos, a cada dez minutos nos trinta minutos seguintes e duas amostras a cada quinze minutos no final, totalizando doze amostras.

A amostragem feita durante as eletrólises foi realizada para que se pudesse analisar em um espectrofotômetro UV-Vis (UV Mini-1240 UV-VIS Spectrophotometer SHIMADZU). O reagente utilizado foi Molibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 2,4 mmol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. A absorbância foi determinada em 350 nm e o resultado foi

calculado através da curva de calibração que relaciona absorbância e concentração, baseada na Lei de Lambert-Beer.

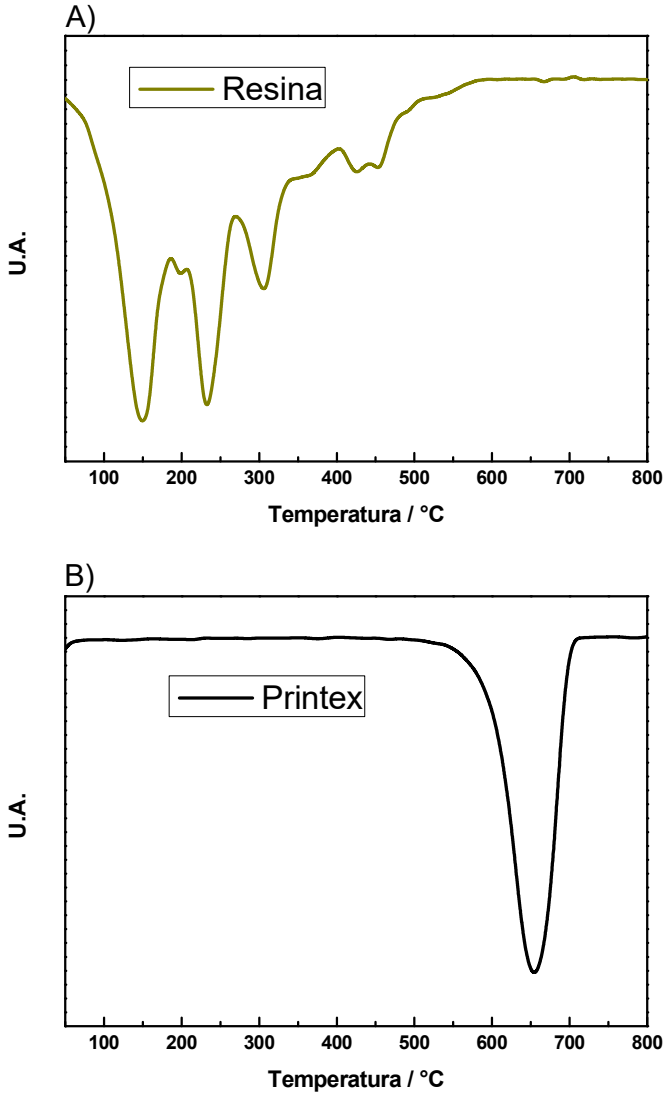
4. Resultados e Discussão

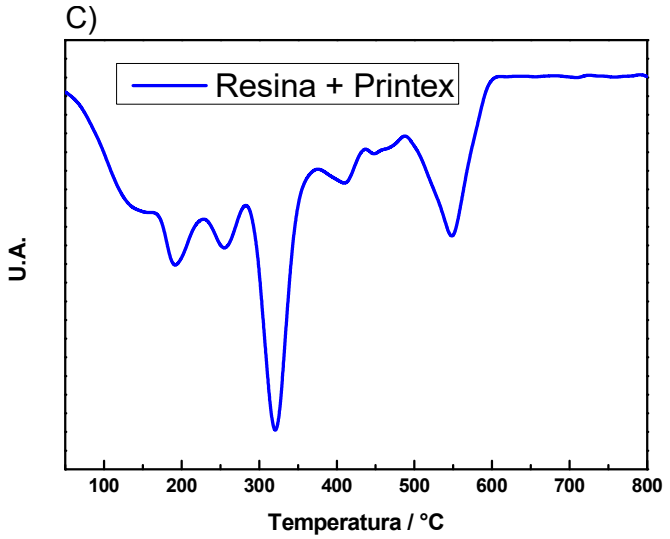
4.1 Síntese dos Eletrocatalisadores

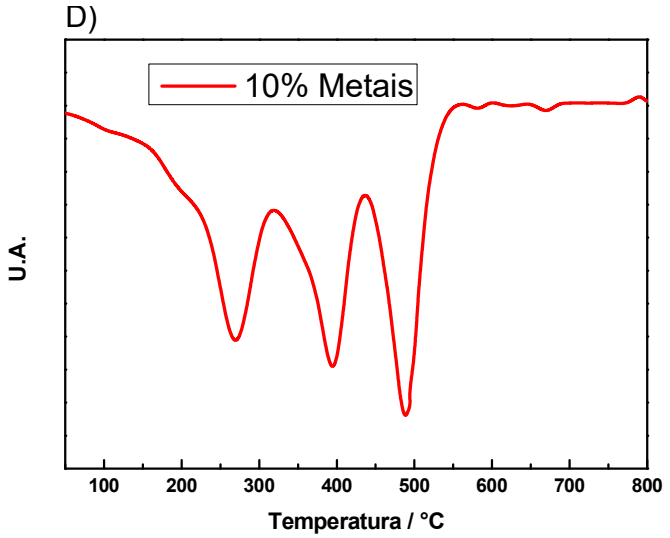
A síntese pelo método dos precursores poliméricos é muito utilizada quando se trata da formação de óxidos metálicos nanoestruturados, de modo que existem trabalhos na literatura que confirmam essa afirmação[45, 47]. Porém quando se trata dessa síntese com a adição de pó de carbono ao meio reacional (Printex 6L) têm-se algumas limitações, como por exemplo, a incorporação do material na matriz, como também a perda de material pelas altas temperaturas impostas ao sistema.

A escolha de temperatura foi realizada a partir da técnica de TGA. Nestes experimentos consideram-se quatro condições para análise: Primeiramente foi feita a análise somente com a mistura dos dois reagentes que geram como produto a esterificação, nomeado de resina (Figura 7A). Para comparação de materiais, foi feita a análise no Printex 6L puro (Figura 7B), como no material resultante da inserção do carbono no meio reacional, nomeado de resina + printex (Figura 7C). E em uma ultima consideração a intenção foi de prever o comportamento da matriz de carbono quando inserido na resina e na presença dos precursores metálicos (Figura 7D).

Figura 7: Resultados de DTG obtidos através da derivação dos espectros da análise de TGA.







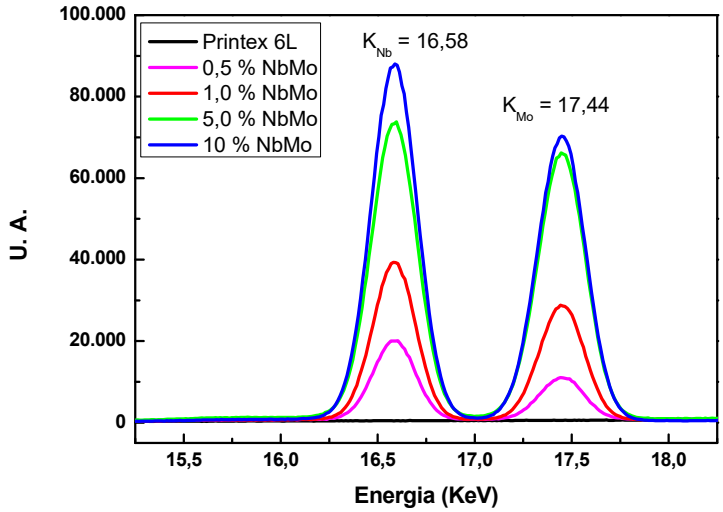
A primeira análise com a técnica de TGA indica a situação em que confirme há o aumento da temperatura, observam-se três pontos cruciais para um melhor entendimento do resultado da síntese descrita no capítulo de procedimentos. Quando há a mistura do ácido cítrico, mantido em agitação e em temperatura na faixa de 60-70°C, com o etilenoglicol, espera-se que haja a reação de esterificação, por meio da desprotonação dos grupos ácidos carboxílicos com os grupos -OH do polialcool. Sabendo que essa reação não possui uma eficiência de 100%, pode-se supor que ainda hajam reagentes, tanto quanto produtos no meio reacional, e esse fato corresponde ao observado na Figura 7A, cujo pico de menor temperatura (aprox. 150 °C) pode ser associado ao ácido cítrico e o de temperatura intermediária associado ao

(poli)etilenoglicol (aprox. 250 °C), sendo que o de maior temperatura pode ser associado ao produto da síntese.

Os resultados da Figura 7B podem ser considerar significativos de modo que é mostrada a temperatura em que o carbono printex 6L tende a reagir com o oxigênio do sistema na formação de gás carbônico. Os efeitos da inserção do carbono na síntese são expressos na Figura 7C, de maneira que a temperatura de combustão para perda de massa de carbono não teve muita alteração, sendo que apesar do carbono fazer parte do sistema, a presença de grupos ricos em átomos de oxigênio, não tem uma tanta influência na combustão do carbono. A Figura 7D é a que possui maior quantidade de informações, pois contém todas as etapas de síntese, com a adição dos metais e do carbono durante a síntese. Pode-se observar uma mudança na temperatura em que poderia ocorrer a perda de carbono, sendo que o pico com valor de aproximadamente 400°C pode ser associado a completa remoção de matéria orgânica do sistema e, desta maneira, por essa razão foi escolhido como a temperatura máxima de síntese, permitindo uma faixa de segurança para que não haja perda de carbono durante o aquecimento do material.

Para o estudo da incorporação dos metais no Printex 6L, tem-se a técnica de fluorescência de raios-x, que pode ser observada na Figura 8. De agora em diante o material suporte Printex 6L será nomeado “CP” e os teores de modificador resultantes da síntese com nióbio e molibdênio serão nomeados de NbMo com a porcentagem (m/m) logo a frente do nome.

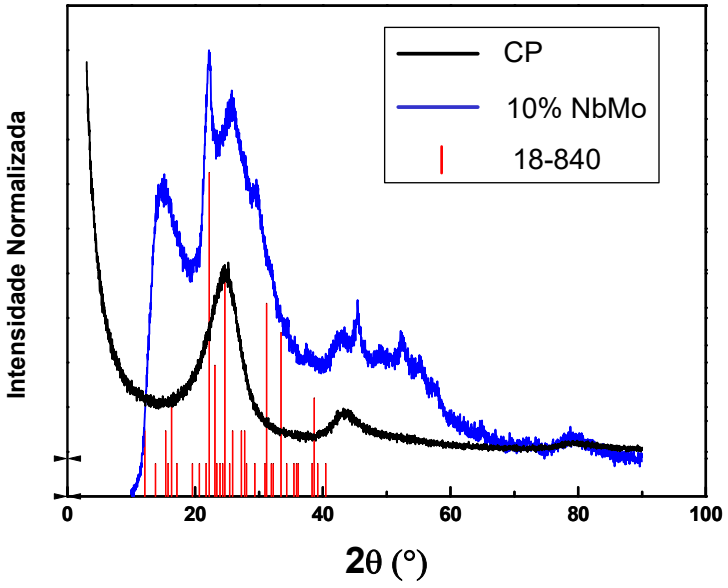
Figura 8: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e molibdênio suportados em carbono printex 6L.



A partir do gráfico da Figura 8, pode-se perceber a tendência de aumento da intensidade do pico conforme há um aumento no teor de modificador no Printex 6L. Nos experimentos de FRX, para os metais nióbio e molibdênio, foram consideradas somente as regiões de maior energia da camada K, ou seja, 16,58 keV e 17,44 keV respectivamente nomeadas K_{Nb} e K_{Mo}, como demonstrado no gráfico. Esses valores estão dispostos no manual do equipamento de FRX e são relacionados a cada átomo estudado. Para os materiais de maiores teores, o resultado não possui uma distinção tão acentuada e por esse motivo essa análise foi considerada como semi-quantitativa.

Ainda no intuito da caracterização do material, foram realizados experimentos de difração de raios x com Printex 6L com e sem modificação. Na Figura 9 estão representados esses resultados, com somente o teor de 10%, pois é o que apresenta sinal mais significativo para análise junto a ficha cristalográfica JCPDS.

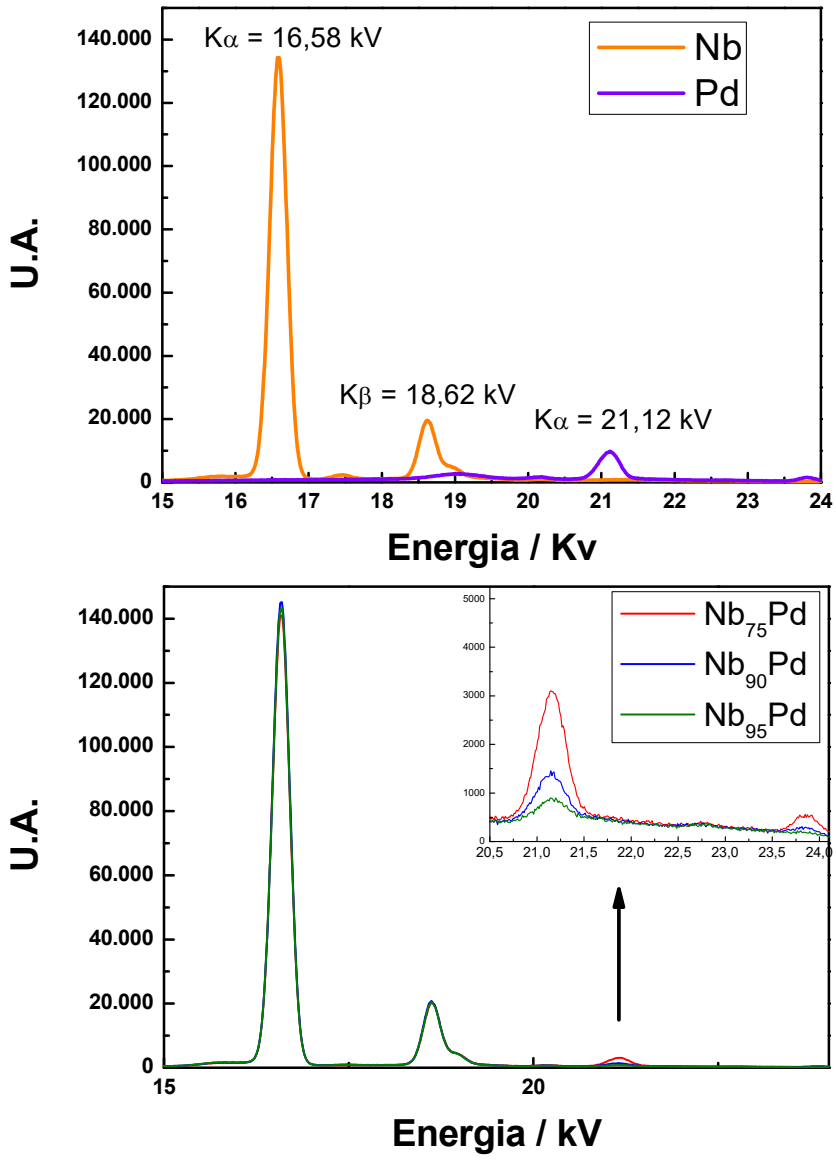
Figura 9: Espectros de difração de raios x para o teor de 10% de óxidos mistos de nióbio e molibdênio suportados em carbono printex 6L, em comparação com a com a ficha cristalográfica JCPDS 18-840.[65]



Essa Figura mostra a comparação entre o carbono Printex 6L com e sem modificação, com um aumento significativo de bandas, o que pode ser apontado com decorrente da formação de óxidos com os metais nióbio e molibdênio a partir da síntese proposta. Na comparação com a ficha cristalográfica JCPDS 18-840, percebe-se a sobreposição de alguns sinais, indicando uma boa aproximação para os resultados. Nesse sentido, apesar de não haver uma sobreposição exata dos padrões, devido a interação entre os compostos formados, pode-se inferir que pelo menos há entre os produtos formados o MoO_2 e Nb_2O_5, que são os dois indicados pela ficha cristalográfica. Ainda assim pode haver interação entre esses dois óxidos formados provocando um deslocamento dos picos em relação aos padrões. Quando comparados com a literatura, os resultados mostraram certa semelhança tanto para a formação do Nb_2Mo_5 quanto para MoO_2, porém ambos em condições separadas e também sem a matriz Printex 6L.[66-70]

Para os materiais sintetizados a partir da mistura de nióbio (nb) e paládio (Pd) foram também obtidos espectros de Flurorescência de raios-x (Figura 10)

Figura 10: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e paládio suportados em carbono printex 6L.

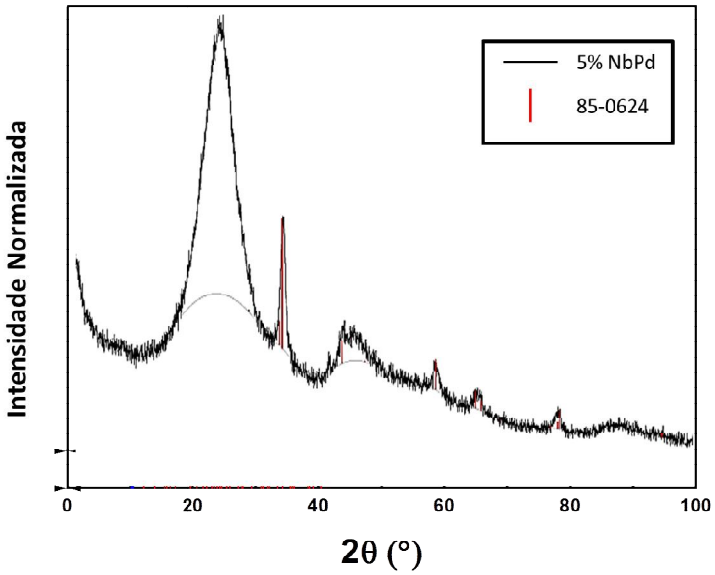


Analisando o gráfico a esquerda da Figura 10 pode-se notar a discrepância de resposta de sinal para cada metal (já observado com menos intensidade nos gráficos de nióbio e molibdênio), sendo que o nióbio apresentou valores muito altos quando comparados ao do paládio. Os valores mostrados no gráfico são as energias tabeladas para cada átomo, ou seja, Kα = 16,58 kV e Kβ = 18,62 kV para os elétrons do nióbio e Kα = 21,12 kV e Kβ = 23,82 kV para o paládio, porém com um sinal muito fraco para a Kβ deste metal. No gráfico a direita são mostrados os resultados para os materiais contendo diferentes relações molares entre o Nb e o Pd (esses experimentos serão

discutidos adiante, tendo em vista que são relações de 75, 90 e 95% de Nb para Pd na ordem que aparecem na legenda do gráfico) com um outro gráfico ampliando a região de emissão referente ao Pd. Apesar da intensidade do sinal de nióbio dificultar a interpretação e comparação dos teores, através da ampliação do gráfico pode-se perceber o aumento de sinal conforme há maior quantidade teórica do material Pd, sendo na ordem 25, 10 e 5% nas cores vermelho, azul e verde respectivamente.

Foram feitos também experimentos de difração de raios x para esse material sendo esses dados expressos na Figura 11 a seguir.

Figura 11: Espectros emissão de fluorescência de raios X para os teores de óxidos mistos de nióbio e paládio suportados em carbono printex 6L, em comparação com a com a ficha cristalográfica JCPDS 85-0624.



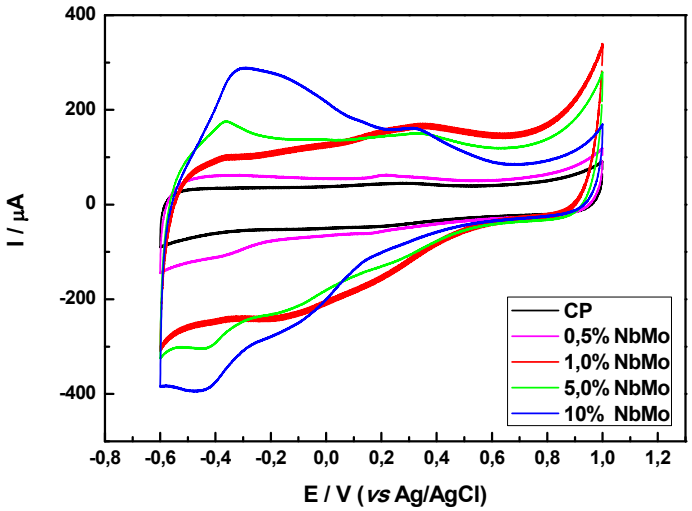
Como já mostrado anteriormente a banda na região de 10 a 20° está relacionada ao carbono utilizado na síntese, como também é uma região que pode conter sinais de Nb_2O_5 como já discutido, porém nesse caso não é visível esse tipo de óxido que pode ser devido a pouca quantidade de formação do óxido, ou então sobreposição do sinal do carbono em relação ao sinal desse óxido. Por outro lado é aparente os sinais da ficha cristalográfica JCPDS 85-0624 correspondente ao PdO já que o picos possuem posição bem definida nos mesmo lugares descritos no padrão.

4.2 Análise eletroquímica

Para os experimentos eletroquímicos os materiais utilizados foram depositados na superfície do RRDE, para a formação de uma microcamada. Para que não haja desprendimento de material dessa microcamada, quando em contato com a solução eletrolítica, foi utilizado um solução de 0,1% de uma membrana trocadora de prótons (Nafion®) na forma da outra microcamada aplicada acima daquela já seca.

Nos experimentos de caracterização eletroquímica da síntese com o carbono no meio reacional, os resultados podem ser observados na Figura 12. Foram realizados 20 ciclos voltamétricos na velocidade de 50 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de -0,6 V até 1,0 V, pois em potenciais mais negativos que o intervalo, observou-se intensa resposta de corrente indicando possivelmente a reação de evolução de hidrogênio gasoso a partir de prótons da solução, e em potenciais mais positivos é recomendada cautela, pelo fabricante, devido à desestruturação do carbono vítreo.

Figura 12: Gráfico de voltametrias cíclicas em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação.



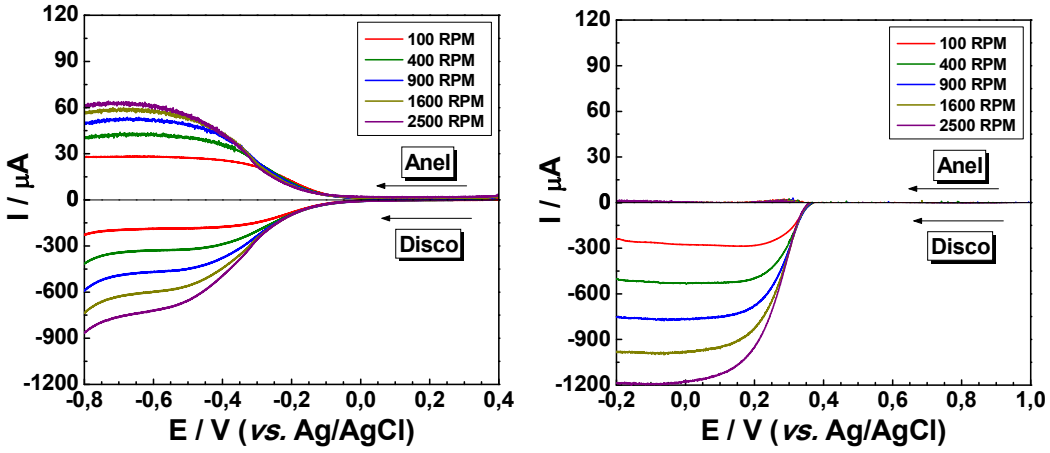
Nesses resultados podem ser percebidas duas regiões, região faradaica a qual há reações ocorrendo devido ao processo eletroquímico e regiões não-faradaicas, tais que a resposta de corrente é proveniente de efeitos capacitivos dos materiais. Sendo assim nas regiões nas quais não se espera reação química, não-faradaicas ou capacitivas, os valores de corrente do Printex 6L e do material de menor teor se aproximam e os outros

teores possuem valores semelhantes, porém com valores de corrente maiores, o que pode ser resultado da influencia que tais materiais exercem sobre as densidades eletrônicas do printex. É possível perceber que conforme há o aumento do teor de modificador, há também um aumento acentuado nas bandas, tanto de redução como de oxidação, na região entre -0,6 V e -0,2 V (vs Ag/AgCl), indicando uma região de reação redox proveniente das moléculas modificadoras inseridas no carbono. Para a suposição das reações redox decorrentes é preciso uma análise conjunta com os experimentos de DRX, que indicaram a presença de óxidos do tipo MoO_2 e Nb_2O_5. Nesse contexto, pode-se inferir que os estados de oxidação para o molibdênio e nióbio são + 4 e + 5, respectivamente. Apesar dos picos não serem tão bem definidos nesse sistema, e também da possibilidade das regiões citadas poderem ser associadas às reações eletroquímicas provenientes do Nb e/ou Mo, sendo que os resultados que serão discutidos a seguir indicam a eficiência desses materiais para o proposito estudado.

Após a saturação do eletrólito com oxigênio gasoso, foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear, com o intuito de promover a reação de redução do oxigênio (RRO). Esses experimentos foram realizados no intervalo de potencial de 0,4 V até -0,8 V, sendo que em potenciais mais negativos tem-se intensa formação de bolhas, novamente devido a reação de evolução de hidrogênio molecular, e em potenciais mais positivos não há resposta de corrente significativa para a reação.

Na Figura 13, estão representados os resultados para os dois materiais de referência para os mecanismos de dois ou quatro elétrons propostos para a RRO, carbono e platina, respectivamente. O intervalo de potencial para o material de platina (Pt/C - ETEK) foi diferente daquele utilizado para os materiais baseados em carbono, sendo de -0,2 V até 1,0 V[71] .

Figura 13: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} para o carbono printex 6L (esquerda) e para Pt/C ETEK (direita).



Observa-se um aumento de corrente no disco conforme há um aumento da rotação do eletrodo, de acordo com o fluxo gerado pela convecção de solução, e assim de oxigênio dissolvido, em direção ao disco. Esse fenômeno é decorrente da rotação aplicada no RRDE, sendo que nas regiões onde não são apresentadas correntes significativas (potenciais mais positivos que -0,1 V vs Ag/AgCl, aproximadamente, para o Printex 6L e potenciais mais positivos que 0,3 V vs Ag/AgCl, aproximadamente, para a Platina) a cinética de reação é controlada principalmente por processos de transferência de elétrons. Em regiões entre o final desse processo e o começo da estabilização da corrente (por exemplo de -0,1 V até -0,5 V vs Ag/AgCl, para o carbono printex) é observado o processo controlado por um regime misto, ou seja, existe influência da transferência de elétron e no avanço de potencias para o sentido negativo o reagente O_2 (por ter um solubilidade limitada no meio reacional) começa a controlar a cinética do processo e no geral diz-se que o processo começa a ser controlado pelo transporte de massa da solução para a superfície do eletrodo. Nos potenciais mais negativos é observada, nos dois materiais, a tendência da corrente atingir um valor constante, e a partir deste ponto a corrente é nomeada de corrente limite difusional.

No intervalo de potencial que começa a reação, observado para o carbono a partir de - 0,2 V vs Ag/AgCl, os produtos de reação são então arrastados em sentido radial para o anel de platina do eletrodo, obtendo-se assim as respostas de corrente na parte superior dos gráficos mostrados, sendo que a detecção do peróxido é feita por

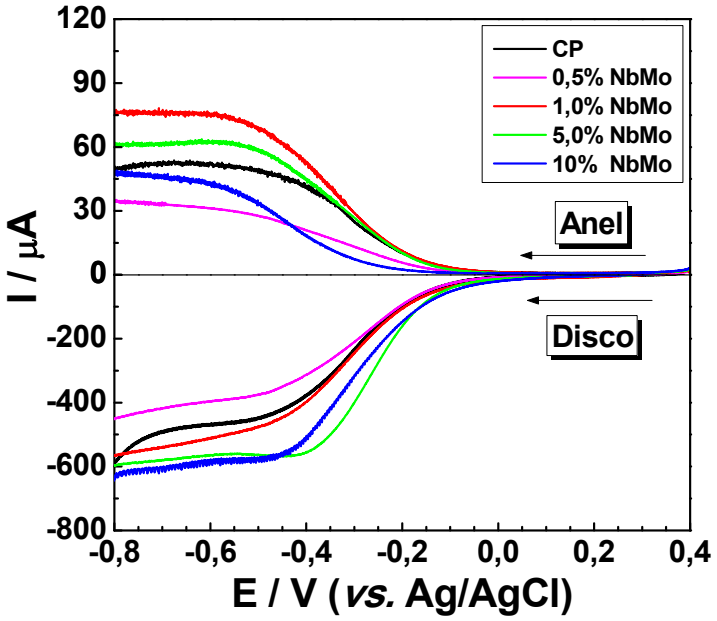
meio de duas técnicas, a voltametria de varredura linear no disco, na qual ocorre uma varredura de potencial, em um único sentido, em função do tempo, com coleta de valores de corrente também em função do tempo, e no anel é utilizada a técnica de Cronoamperometria, na qual aplica-se um potencial fixo no eletrodo de platina (no caso, 1,0 V vs Ag/AgCl) e coleta-se valores de corrente em função do tempo.

A diferença entre o carbono e platina como catalisadores da RRO está em um conjunto de efeitos expressos pelas correntes do disco e do anel, sendo que apesar do carbono apresentar valores menores de corrente no disco, comparado à platina, apresenta valores significativos de sinal no anel, fato que não é observado na platina, pois esta ultima não apresenta tendência de geração de H_2O_2 pela RRO. A reação de oxidação, de acordo com a aplicação de um potencial de 1,0 V, que ocorre no anel pode ser descrita por:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad V$$

Para a comparação do efeito da modificação do carbono, a Figura 14 mostra todos os materiais na velocidade de rotação de 900 rpm.

Figura 14: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.



Ao se comparar o comportamento do carbono com a menor modificação pode-se perceber uma diminuição de sinal de corrente tanto no disco como no anel, de maneira que se há menor tendência a ocorrer RRO (disco) há um declínio equivalente na resposta de sinal para oxidação do H_2O_2 (anel). Essa análise preliminar pode ser feita para todos os teores, a fim de se entender um pouco mais do processo e como consequência avaliar a eficiência de reação para o mecanismo de dois elétrons. Nesse contexto, pode-se citar o um notável aumento de corrente no anel para o teor de 1% NbMo, de modo que no disco os dois sinais de corrente praticamente se sobrepõe, tendo assim um indício de aumento de eficiência.

O deslocamento do potencial de início de reação também é um fator a ser considerado, de maneira que quanto mais próximo potencial de equilíbrio da reação, menor a energia necessária para que a reação comece e de maneira simplista, melhor será o efeito eletrocatalítico. Nesse contexto, pode-se ressaltar o deslocamento para potenciais mais negativos dos teores de 0,5 e 10% de NbMo, dificultando o início da RRO, bem como os outros teores não possuem mudanças de início de reação significativos em relação ao carbono.

A partir dos resultados de voltametria de varredura linear dos materiais estudados pode-se realizar o cálculo da eficiência de corrente relacionada a formação do peróxido de hidrogênio[71] ($X_{H_2O_2}\%$) e o número total de elétrons trocados[72] (n_t), a partir das Equações 01 e 02, respectivamente.

$$X_{H_2O_2}\% = \frac{(200\times i_a)/N}{i_d+i_a/N} \quad (1)$$

$$n_t = \frac{4\times i_d}{i_d+i_a/N} \quad (2)$$

sendo $i_{H_2O_2}\%$ a eficiência de corrente de peróxido de hidrogênio; i_a a corrente obtida no anel; i_d a corrente obtida no disco; n_t o número total de elétrons trocados e N o coeficiente de coleção do RRDE (N = 0,37).

A equação (1) foi descrita a partir da consideração de que aos valores de corrente do anel "i_a" são provenientes da redução pelo mecanismo de dois elétrons e a corrente no disco "i_d" é o somatório das correntes para os dois mecanismos de dois e

quatro elétrons, sendo assim: $i_d = i_{H_2O} + i_{H_2O_2}$; $i_{H_2O_2} = i_a / N$. A consideração da fração de formação de H_2O_2 (simbolizado por $X_{H_2O_2}$) pode ser feita por meio do cálculo utilizando os fluxos molares para cada processo, sendo assim:

$$X_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2(2e)}}{n_{O_2(4e)} + n_{O_2(2e)}}$$, com $n_{O_2(2e)} = i_{H_2O_2} / 4F$ e $n_{O_2(4e)} = i_{H_2O} / 2F$

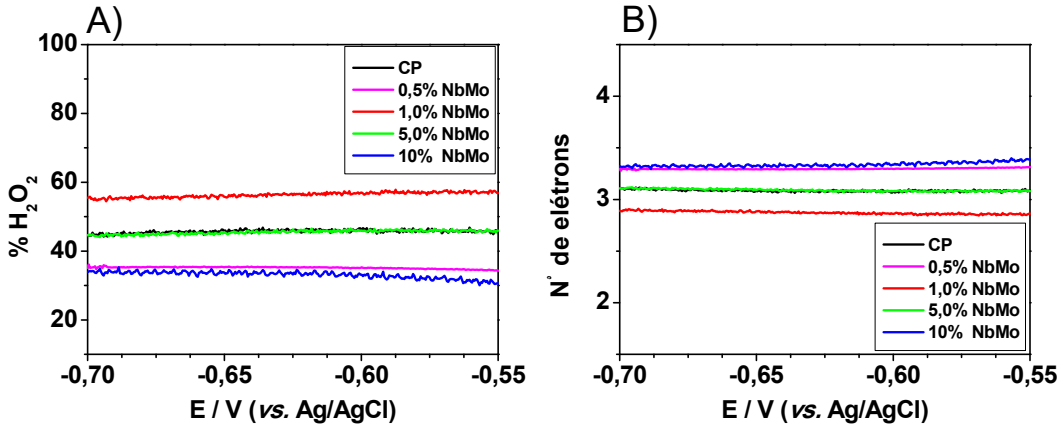
Portando : $$X_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2(2e)}}{n_{O_2(4e)} + n_{O_2(2e)}} = \frac{2\, i_a/N}{i_d + i_a/N}$$

Para o uso destas duas equações (1 e 2) um fator importante é o coeficiente de coleção do RRDE, uma constante que varia de acordo com cada eletrodo e pode ser expresso por $N = -(I_a / I_d)$. O valor informado pelo fabricante é de 0,37, considerando o eletrodo formado por um disco plano de carbono vítreo e o anel de platina. Foi feita a avaliação deste valor por meio de experimentos de voltametria de varredura linear em um eletrólito de 0,1 $molL^{-1}$ de KCl com 1 $mmolL^{-1}$ de $K_3Fe(CN_6)$, sendo o anel polarizado em potencial 0,3 V vs Ag/AgCl (figuras no anexo 1). Com os resultados dos valores de corrente máxima para a reação de redução do Fe^{3+} no disco e posterior oxidação no anel, pode-se confeccionar um gráfico de $-I_d$ vs I_a para que a partir do coeficiente angular seja obtido o valor de N para o experimento. Esses experimentos foram realizados para o carbono vítreo (RRDE sem microcamada) e para o Printex 6L em triplicata, sendo que os valores médios obtidos foram de aproximadamente 0,38 e 0,37, respectivamente. Pode-se então concluir que a aplicação de uma microcamada não provoca uma mudança considerável no valor do coeficiente de coleção e o resultado do Printex 6L será considerado para todos os experimentos que envolvem a aplicação de microcamada.

A Figura 15 mostra a tendência de valores para o uso das duas equações para os experimentos de voltametria de varredura linear dos modificadores de NbMo apresentados anteriormente.

Figura 15: Gráficos correspondentes as equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (esquerda) e número total de elétrons (direita), a partir dos resultados de

voltametria de varredura linear com velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.



Considerando a RRO como uma reação eletroquímica, pode-se dizer que no sistema a corrente total observada no disco tem o comportamento decorrente de fenômenos diferentes de acordo com o potencial. Para os valores de potencial perto do inicio de reação, o efeito de influência é puramente cinético, ou seja, há excesso de espécies na superfície do eletrodo de maneira que a limitação de reação é a própria transferência de carga do eletrodo para a molécula reagente. Com o decorrer do processo (aplicação de sobrepotenciais mais negativos) a corrente observada aumenta de maneira exponencial até que a quantidade de espécies que chegam ao eletrodo não é mais suficiente para dar continuar a reação (ponto de inflexão da curva) e assim os valores de corrente continuam aumentando, porém com uma taxa cada vez menor, até que potencial específico atinge-se um valor de corrente considerado o máximo para a equação, pois é limitado pela quantidade de reagente que chega ao eletrodo. Esse último fenômeno recebe nome de limitação por transporte de massa e a respectiva corrente observada é chamada de corrente limite difusional.[28]

A escala figura foi restringida ao intervalo de potencial no qual há a tendência de corrente limite difusional e sendo assim há a maior produção de H_2O_2 no sistema. Pode-se perceber que os valores calculados tendem a serem regulares nesse intervalo, porém para melhor interpretação dos resultados, a Tabela 1 foi confeccionada com valores em um intervalo específico para a comparação.

Tabela 1: Tabela com valores aproximados para eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio e número total de elétrons, extraídos da Figura 13 (E=-0,65 V).

Material	Carbono Printex 6L	0,5% NbMo	1,0% NbMo	5,0% NbMo	10% NbMo
% H_2O_2	47,4	35,3	55,5	45,6	33,1
$n_é$	3,1	3,3	2,9	3,1	3,3

Com os valores expostos na Tabela 1, pode-se predizer que o melhor teor de modificador do carbono é o de 1% do material, pois aumenta o valor da eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio, ou seja, em uma comparação entre as correntes do disco e do anel, foi o que apresentou um melhor desempenho e também possui o menor valor do número total de elétrons envolvidos na reação, sendo que apesar de ter um valor intermediário, quando comparado com os outros materiais é o que possui o menor valor. Apesar do resultado ser classificado como bom devido a maior formação de peróxido de hidrogênio, vale lembrar que existem outras condições na qual esse resultado pode ser aplicado, como no caso de processos que possuam alguma limitação por excesso de reagente (H_2O_2) tais que podem exigir um potencial específico diferente daquele de maior produção.

Apesar das rotas de reação da RRO não demonstrarem nenhuma redução com três elétrons, esse resultado faz sentido considerando que nenhum caminho de reação é absoluto e a rota depende de vários efeitos na superfície do material, sendo que é o acúmulo de efeitos que gera um produto preferencial, ou como no caso, somente um aumento do produto desejado.

Considerando o valor do carbono comparado com outros trabalhos da literatura, os valores de eficiência de corrente e também de número total de elétrons foi inferior, mas pode ser explicado pela quantidade de Náfion® utilizada ser superior a outros resultados. A deposição de 10 µL de uma solução de 0,1% foi utilizada com fins de contenção física da microcamada, sendo que quantidades menores foram testadas e não promoviam o efeito desejado, ou seja, para cada rotação era aplicada no RRDE era observado o desprendimento do material depositado inutilizando as medidas realizadas.

Como análise comparativa tem-se que os resultados obtidos na voltametria de varredura linear podem manuseados através da equação de Koutecky-Levich (K-L), a qual fornece a tendência da RRO. Essa equação (3) é representada abaixo:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \times \omega^{1/2}} \quad (3)$$

Sendo "i" a corrente obtida na região do disco, "i_k" a corrente cinética e i_d a corrente de difusão. Na segunda igualdade da equação tem-se que a corrente de difusão pode ser reescrita em termos da multiplicação da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo "($\omega^{1/2}$)" e a constante "B", que é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de "i^{-1}" *vs.* "$\omega^{1/2}$", conhecido como gráfico de Koutecky-Levich. A corrente de difusão e a corrente cinética estão descritas pelas Equações 04 e 05, respectivamente:

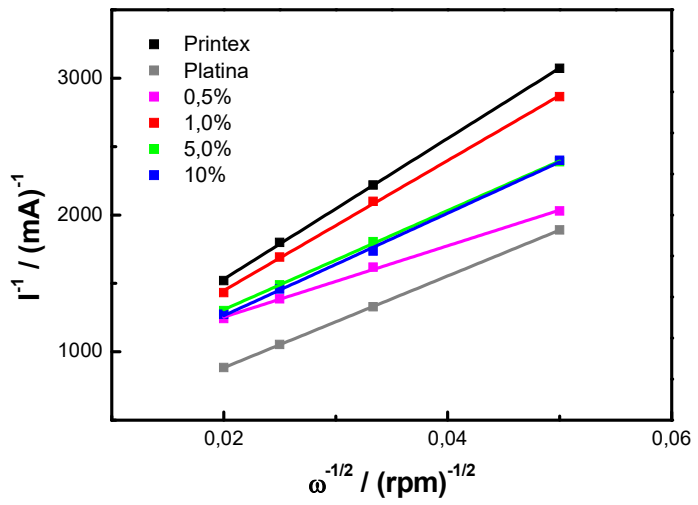
$$i_d = 0{,}62 \times n \times F \times A \times D_{O_2}^{2/3} \times v^{-1/6} \times C_{O_2} \times \omega^{1/2} \quad (4)$$

$$i_k = n \times F \times A \times k \times C_{O_2} \quad (5)$$

sendo "n" o número de elétrons trocados, "F" a constante de faraday, "A" a área do disco do eletrodo, "D" o coeficiente de difusão do O_2, "*v*" a viscosidade cinemática da solução eletrolítica, "C_{O_2}" a concentração de O_2 dissolvida na solução eletrólito suporte e "k" a constante de velocidade da RRO.

Apesar desta equação possuir condições de cálculo muito específicas do eletrólito utilizado e parâmetros que muitas vezes dependem de um estudo mais aprofundado, para o escopo deste trabalho a comparação de materiais pode ser feita de maneira qualitativa, através do ângulo de inclinação da regressão linear feita para um gráfico de I^{-1} x $\omega^{-1/2}$, onde I é a corrente do disco e ω é a velocidade de rotação do eletrodo. Essa comparação (Figura 16) só pode ser feita pelo fato de que o único parâmetro que varia para um mesmo sistema, nas mesmas condições é o número de elétrons "n".

Figura 16: Curvas de Koutecky-Levich para todos os materiais, considerando as rotações de 400, 900, 1600 e 2500 rpm, sendo os potenciais escolhidos para cada material os seguintes: Printex = -0,5 V; Platina = 0,1 V; 0,5% NbMo = -0,4 V; 1,0% NbMo = -0,5 V; 5,0% NbMo = -0,5 V; 10% NbMo = -0,5 V.



A partir da Figura 16, pode-se perceber a tendência de inclinação de cada material, comparativamente com a dos materiais de referência carbono Printex e platina, sendo que aquele que mais se aproximou do carbono foi o material de teor de 1%, o que já foi obtido como resultado pelas equações apresentadas anteriormente. Pode-se perceber também que a inclinação dos outros teores tem tendência de se aproximar um pouco mais da platina, com exceção do material de 0,5 % que possui um comportamento bem diferente dos outros. Esse tipo de desvio pode ocorrer, pois o processo de escolha do melhor potencial para aplicação da equação de koutecky-levich não é uma tarefa tão trivial, de maneira que a construção teórica da equação prevê um valor de corrente no disco que possua contribuição das correntes cinéticas i_k e corrente limite difusional i_d e para o ponto em que a contribuição das duas pode ser considerada como igualitário é o ponto de inflexão da curva de voltametria de varredura linear obtida para o disco.

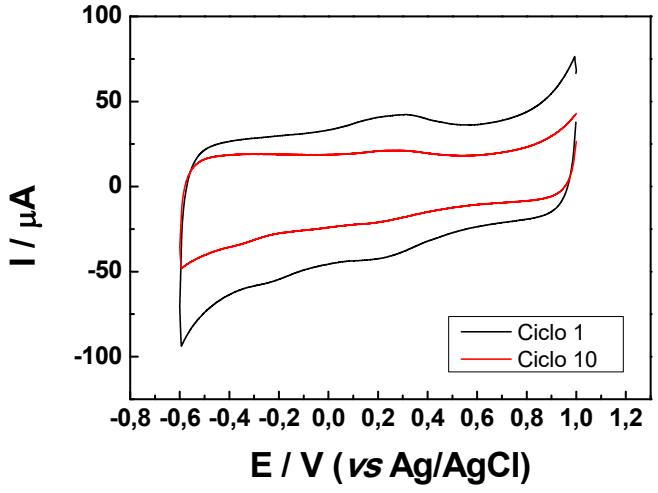
4.3 Estudo das condições de síntese

Um dos grandes problemas da incorporação do carbono ao sistema de reação é a etapa em que ele será inserido. Apesar de mostrado anteriormente alguns trabalhos na literatura a partir do método dos precursores poliméricos, ainda restavam dúvidas incorporação do carbono. A primeira tentativa foi a síntese dos óxidos sem a adição de carbono e posterior incorporação física do mesmo em uma solução com álcool

isopropílico como solvente, procedimento já utilizado para outros materiais no grupo de pesquisa.[30, 31]

Esse procedimento de adição posterior de carbono seria interessante já que permitiria que altas temperaturas fossem aplicadas na etapa de calcinação do material facilitando a avaliação dos diferentes tipos de óxido formados de acordo com a temperatura. O grande problema da metodologia escolhida foi a baixa aderência dos materiais no carbono, sendo que os experimentos de voltametria cíclica demonstram a diminuição de sinal de corrente conforme a realização de mais ciclos no material, até a aproximação do voltamograma observado para o carbono sem modificador. A Figura 17 mostra esses resultados para o décimo ciclo realizado.

Figura 17: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1}.



E nos experimentos de voltametria de varredura linear, os resultados também se aproximavam do resultado do carbono, para diferentes teores, o que pode evidenciara dissolução dos modificadores.

Depois de selecionado a maneira de incorporação do carbono, ainda tinha-se a dúvida do momento certo da adição na sequência da síntese, de modo que primeiramente eram adicionados ácido cítrico e os precursores metálicos em um meio aquoso e posteriormente o etilenoglicol. A decisão foi feita por adicionar-se somente depois do etilenoglicol, por características físicas visualizadas durante o experimento, já que é observada uma melhor dispersão do carbono quanto esta adição é feita em uma

última etapa, como também se for feita a análise da reação de esterificação, já que o método propõe que seja formada a rede polimérica contendo os metais envolvidos pelo íons citratos para que sejam obtidas partículas menores, contudo se houvesse adição precoce do carbono poderia haver prejuízos na reação de formação da rede polimérica do método.

O problema da temperatura foi resolvido pelas técnicas de TGA, como demonstrado anteriormente, porém ainda sim em algumas temperaturas próximas do máximo escolhido era observada a perda de material, possivelmente da reação de formação de CO_2. Após vários experimentos foi definida a rampa descrita neste trabalho.

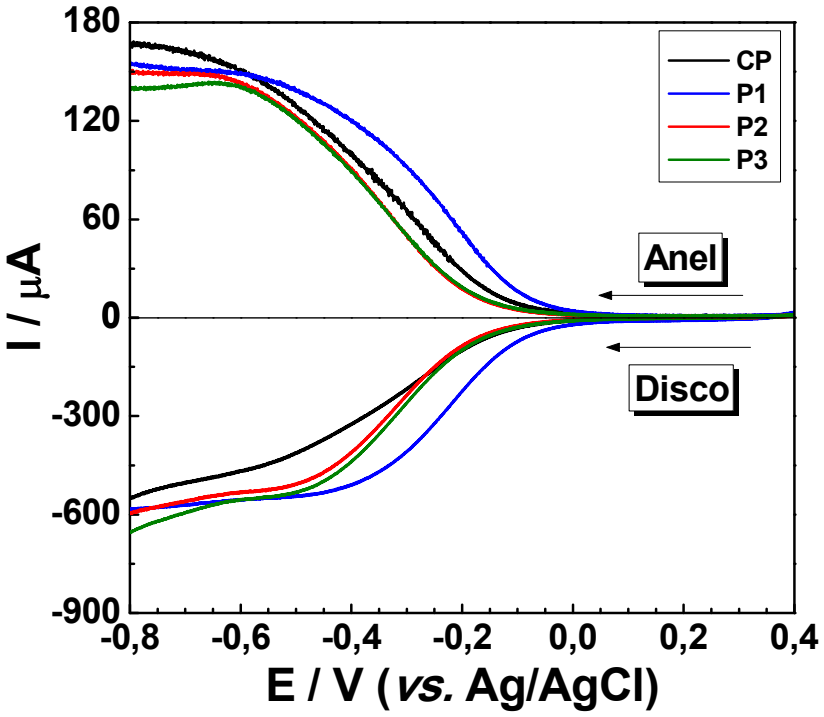
Outro fator muito influente na síntese dos óxidos por este método é a escolha da proporção entre os componentes orgânicos e entre os metais. Foram estudados alguns valores de proporção, sendo que o descrito não foi escolhido arbitrariamente. Para valores de proporção maior do que a escolha foi observada um comportamento de formação de placas duras, e não pó de carbono como era o esperado, assim impossibilitando o procedimento de maceração para diminuição do tamanho dos grãos e preparação do da dispersão com álcool isopropílico para a deposição da microcamada no RRDE. Porém, proporções menores resultavam em aglomerados visuais dos componentes orgânicos no carbono. Essa observação foi analisada pela característica do aparecimento de regiões imiscíveis na superfície da solução reacional promovida antes do encaminhando para calcinação do material. O problema dessas observações é o fato de que uma vez mal distribuída a rede polimérica na matriz carbono, não há mais confiabilidade na homogeneidade do material, bem como no teor de modificação produzido.

Para uma análise das condições em que se poderia realizar a síntese foram estudadas três diferentes proporções que não diferenciavam visualmente dos experimentos anteriores, este estudo tem sua importância no fato da possibilidade da não utilização de uma nova camada na superfície do RRDE (Nafion) e assim a obtenção de valores de correntes mais próximos a estudos já realizados pelo grupo de pesquisa.

Neste sentido foram realizados experimentos nas seguintes proporções 1:1:6 (P1), 1:5:30 (P2) e 1:10:60 (P3) mols de metais para ácido cítrico e etilenoglicol, respetivamente, com o cálculo para massa total de catalisador (carbono + metal) de 1 grama. Essas novas condições na relação entre ácido cítrico e etilenoglicol foram

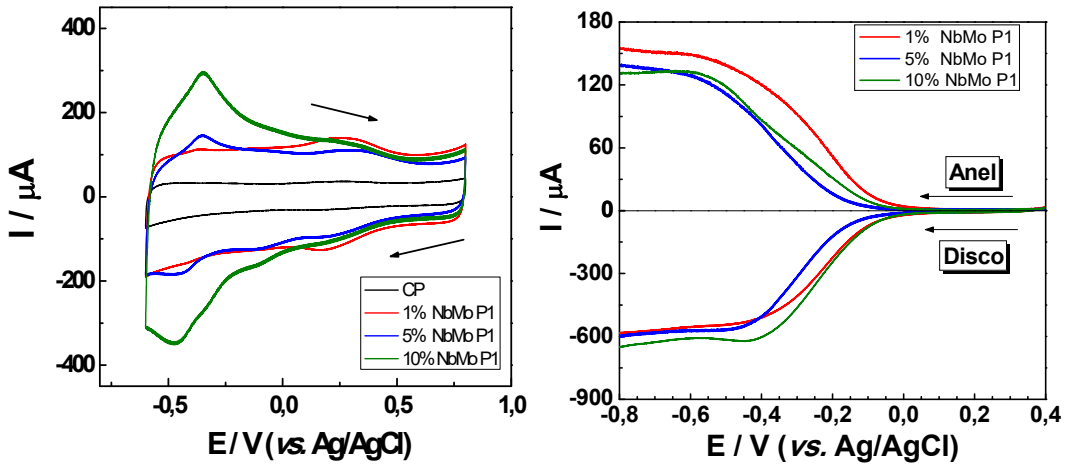
estipuladas com base síntese de pechini, com um pequeno acréscimo na de 1:4 para 1:6 para que haja mais confiança na reação de esterificação e formação do poliéster, pois essa reação não possui rendimento de 100%. Na Figura 18 estão representados os resultados para a mistura dos precursores de nióbio e molibdênio nas três novas condições.

Figura 18: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e modificador 1% NbMo em diferentes proporções de síntese.



Pela Figura pode-se notar que há diferença de acordo com a proporção utilizada dos reagentes do método dos precursores poliméricos, sendo que o material com menor proporção (1:1:6 mols) foi aquele que apresentou resultado mais promissor, observado pelo deslocamento do início de reação para potenciais mais positivos em relação ao carbono Printex 6L. Nesta comparação foi escolhido o teor de 1% baseado nos resultados anteriores, porém para a comprovação desta tendência foram realizados testes na nova proporção escolhida, esses experimentos estão expressos na Figura 19.

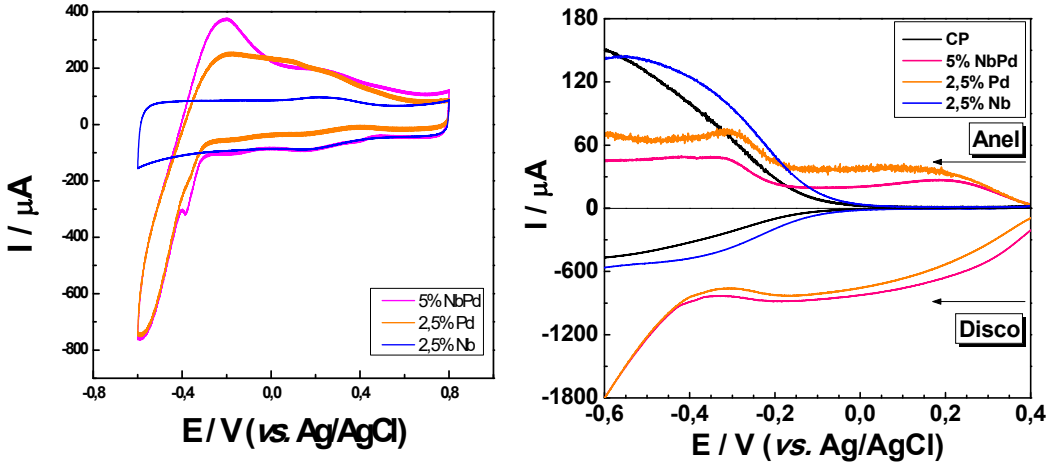
Figura 19: Esquerda: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação. Direita: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono com e sem modificação.



Observa-se novamente o resultado do teor de 1% como a melhor escolha para o aumento de eficiência na modificação do carbono na RRO, sendo que é aquele que possui melhor sinal de corrente no disco e também um deslocamento do potencial de início de reação.

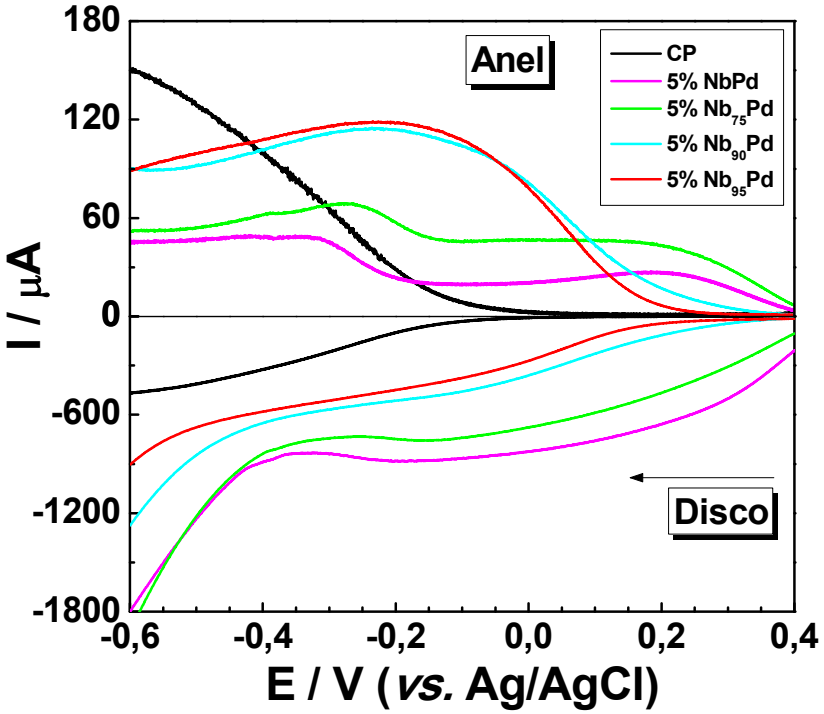
Com a melhora na facilidade da síntese foi proposta a modificação com outro precursor metálico, sendo então utilizado o cloreto de paládio (Pd) nas novas sínteses. Apenas serão mostrados os resultados desse novo metal com o nióbio, pois a síntese com a molibdênio gerou resultados inesperados como a perda de carbono ao final do tratamento térmico. A Figura 20 mostra a comparação desse material com o carbono.

Figura 20: Esquerda: Voltametria cíclica em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com nitrogênio gasoso, em velocidade de 50mV s^{-1} para o carbono com e sem modificação. Direita: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o com e sem modificadores.



Pela observação da Figura esquerda pode-se perceber a ausência de pares redox para o materiais com somente nióbio ou paládio, fato esse que não acontece para os óxidos mistos, pois na região entre - 0,4 e - 0,2V são mostrados dois picos (oxidação e redução) para o material. Utilizando os resultados obtidos pelos experimentos de DRX pode-se estimar que esse pico corresponda a oxidação do paládio do estado de oxidação +2 para +1 com consecutiva redução para o estado inicial do óxido PdO. Com a análise da Figura da direita nota-se a tendência que o óxido de nióbio possui para deslocamento da RRO em relação ao carbono e apesar desse deslocamento ser significativo ainda sim é muito menor quando comparação aos outros dois materiais que possuem o paládio em sua composição, sendo que a reação chega a começar em potenciais positivos com deslocamento de quase 400 mV em relação ao carbono, tanto que o intervalo precisou ser diminuído para – 0,6V em razão da antecipação da reação de formação de H_2. Apesar deste deslocamento a adição de Pd na síntese diminui a corrente relacionada ao H_2O_2 (região superior – Anel) diminuindo a eficiência de corrente quando se considera a comparação entre as correntes do disco e anel. A partir desta observação foi proposta então, a modificação do carbono com quantidades entre nióbio e paládio e na Figura 21 estão mostrados os resultados na proporção de 75, 90 e 95% de nióbio em relação ao paládio, nomeados $Nb_{75}Pd$, $Nb_{90}Pd$, $Nb_{95}Pd$ respectivamente.

Figura 21: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o com e sem modificadores de Nb e Pd.



A partir da Figura acima se observa uma grande diferença para a RRO resultante da variação de proporção entre os metais na síntese. Na primeira diminuição com apenas 25% de paládio em relação ao nióbio pode-se observar que há um aumento no sinal de corrente do anel, provavelmente na região de influência do nióbio, porém ainda é observado o começo de reação por volta do potencial de 0,3 V ainda com um aumento de corrente. Nos modificadores de 90 e 95% de paládio em relação ao nióbio foi observado um grande aumento de corrente na região próxima ao potencial de – 0,1V sem muita distinção entre os dois materiais. Esse efeito mostra a que a influência para o deslocamento de potencial da RRO pelo paládio ainda existe, porém efeitos de eficiência de corrente decorrentes da modificação com nióbio são bem mais evidentes, resultando em um valor próximo ao do carbono, porém com deslocamento de aproximadamente 500 mV para o valor máximo de corrente alcançado.

Para uma melhor compreensão dos resultados, novamente foram utilizadas as equações 1 e 2 e os resultados mostrados na Tabela 2. A escolha do potencial para cada

material foi feita de foram independente, pois de acordo com deslocamento de potencial o valor de corrente limite difusional é atingido em diferentes potenciais.

Tabela 2: Tabela com valores aproximados para eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio e número total de elétrons para a modificação com Nb e Pd.

Material	Carbono Printex 6L E = - 0,6 V	5,0% NbPd E = - 0,3 V	5,0% $Nb_{75}Pd$ E = - 0,3 V	5,0% $Nb_{90}Pd$ E = - 0,1 V	5,0% $Nb_{95}Pd$ E = - 0,1 V
% H_2O_2	90,2	26,7	39,5	76,0	87,7
$n_é$	2,2	3,5	3,2	2,5	2,3

Pela análise dos valores mostrados na tabela 2, pode-se predizer que o melhor teor de modificador do carbono é o de 5% $Nb_{95}Pd$, pois possui um valor da eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio, ou seja, em uma comparação entre as correntes do disco e do anel, muito próximo do carbono, porem com um deslocamento de potencial de aproximadamente 500 mV como já comentado. Também possui o menor valor do número total de elétrons envolvidos na reação de todos os modificadores mostrados.

Os resultados da modificação do carbono Printex 6L com óxidos metálicos mistos são promissores para a aplicação em eletrodos de difusão gasosa (EDG), sendo que um posterior estudo em uma maior escala deverá ser projetado para que sejam obtidos valores de produção de peróxido de hidrogênio mensuráveis e seja analisado a aplicabilidade dos materiais em reatores eletroquímicos na degradação de moléculas orgânicas poluentes. Como um demonstrativo do estudo em EDG, foi analisada a modificação do carbono com grafeno, explicado no próximo tópico.

4.4 Outros Materiais

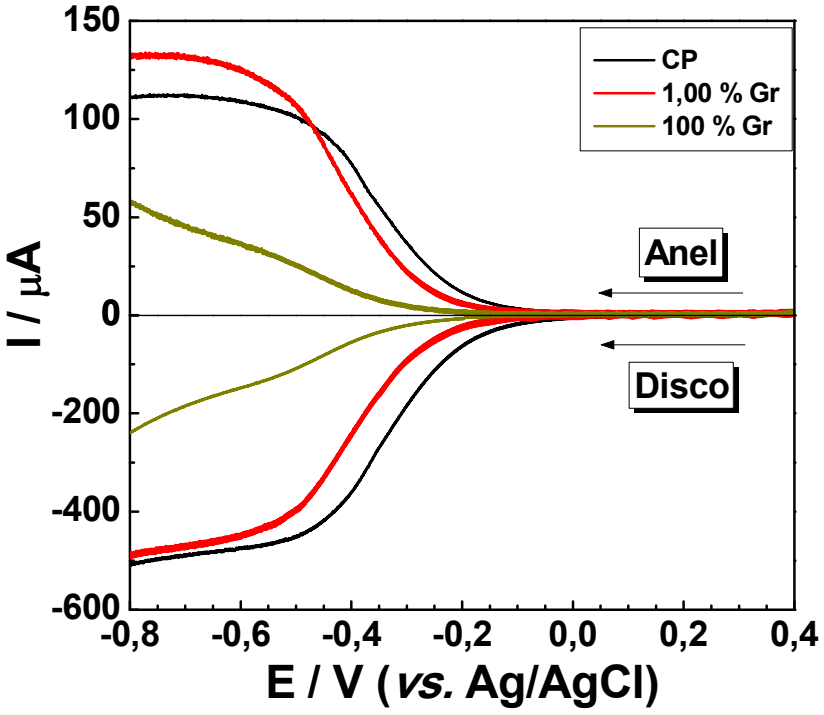
Como trabalho alternativo está foi desenvolvido um estudo de outros materiais que aumentem a eletrogeração de H_2O_2. Como o escopo do projeto é o aumento da eficiência dessa produção, os esforços não focados em apenas os óxidos de metais de transição, sendo que em colaboração com colegas do grupo houve a ideia de incorporação de grafeno (Gr) no Printex 6L.

O primeiro passo para a incorporação é a síntese das folhas de grafeno a partir de flocos de grafite, e apesar de ser um assunto em alta na área de materiais, a síntese

possui muitas variáveis a serem consideradas para extração do produto final do meio reacional. Com as dificuldades impostas pela síntese, foi adquirido um produto comercial (Star – Bioscience) desse material e dependendo da e eficiência nos testes eletroquímicos, foi feita uma discussão da importância do avança nos métodos de síntese.

Foram desenvolvidos estudos de voltametria de varredura linear nas mesmas condições do trabalho principal deste projeto, com exceção de que não foi aplicada uma microcamada de Nafion® sobre a camada de material. Esses resultados podem ser observados na Figura 22.

Figura 22: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação de grafeno.

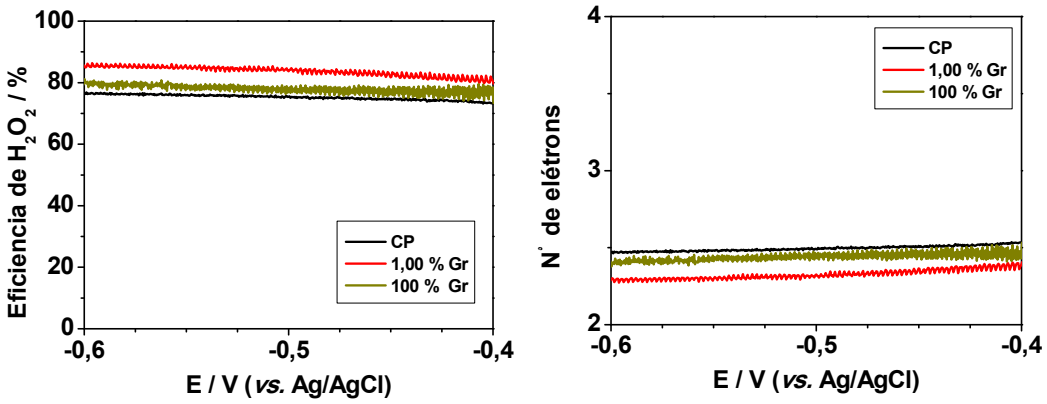


A partir da Figura é possível perceber o aumento da corrente do anel para o teor de 1% de grafeno no carbono. O material 100% Gr é na verdade grafeno não incorporado no carbono e aplicado diretamente sobre o eletrodo e pode-se perceber que apesar da diminuição proporcional de corrente no disco e no anel, há um deslocamento

muito acentuado da reação para valores mais negativos, o que inviabiliza o uso desse material diretamente.

A Figura 23 mostra os cálculos de da eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (% H_2O_2) e também número total de elétrons ($n_é$) estimado envolvidos reação de redução do oxigênio, equações 1 e 2, para os materiais estudados.

Figura 23: Gráficos correspondentes as equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (esquerda) e número total de elétrons (direita), a partir dos resultados de voltametria de varredura linear com velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação.

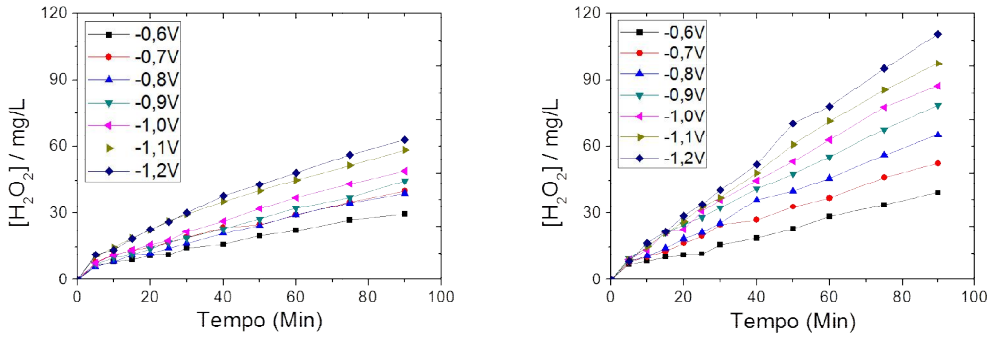


A partir desses resultados pode-se inferir que a incorporação do grafeno no carbono demonstrou resultados eficientes para melhora na formação de H_2O_2 na RRO, sendo que foram obtidos valores de eficiência de corrente de aproximadamente 84, 3% e 74,6%, para o teor de 1% de grafeno e carbono, respectivamente, e valores do número total de elétrons de aproximadamente 2,3 para o teor de 1% de grafeno comparado a 2,5 do carbono. Pode-se também ressaltar a diferença dos resultados obtidos para esse experimento em comparação ao mostrado anteriormente (síntese pelo método dos precursores poliméricos), este último que mostrou uma eficiência para a geração de peróxido de hidrogênio bem superior ao primeiro relacionado neste relatório. Atribui-se a diferença de resultados ao uso da membrana (Nafion) utilização para fixação do material na superfície do RRDE, sendo que para o caso dos experimentos com grafeno, não foi percebido nenhuma desprendimento físico da camada depositada na superfície.

Com a escolha do teor mais adequado para testes feita, foram realizados os experimentos em célula eletroquímica com eletrodo de difusão gasosa como eletrodo de

trabalho. Podem ser observadas na Figura 24 as eletrólises com potenciais fixos partindo de - 0,6 V até - 1,2 V, com insuflamento de gás O_2 pressurizado a 0,2 Bar, sendo a medida concentração de H_2O_2 mediante análise em espectrofotômetro em intervalos de tempo pré-estabelecidos no anteriormente.

Figura 24: Eletrólises realizadas em intervalo de potencial de -0,6 V ≤ E ≤ -1,2 V *vs* Ag/AgCl. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2. Com O_2 pressurizado a 0,2 Bar no EDG - Printex 6L (esquerda) e EDGM - Printex 6L + 1%Grafeno (direita) durante 90 minutos sob agitação mecânica.



Com base nos dados obtidos nas eletrólises pode-se observar, comparando-se as concentrações de H_2O_2 eletrogeradas, que no EDG os potenciais com resultados melhores são os de -1,1 V e -1,2 V, com destaque para -1,2 V (atingindo um valor de aproximadamente concentração de 62 mgL^{-1}). Já no EDGM esses mesmo potenciais atingiram valores muito maiores com valor máximo de aproximadamente 118 mgL^{-1} valor muito superior ao anterior.

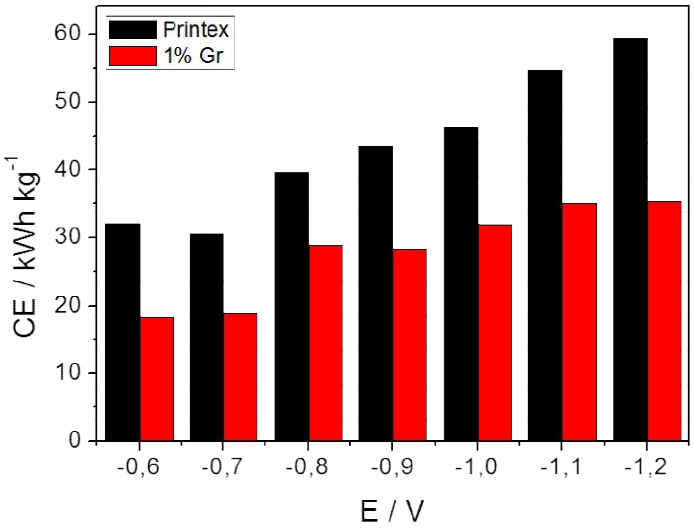
Quando se trata da eletrogeração de peróxido de hidrogênio, um fator muito importante a ser considerado é o consumo de energia durante o processo. Este consumo pode ser calculado a partir da seguinte equação (expressa em kWh/kg):

$$CE = i\,E\,t\,/\,1000\,m$$

Onde *i* representa a corrente (A), *E* representa o potencial de célula (V), *t*, o tempo (s) e *m* a massa de peróxido de hidrogênio eletrogerado (kg).

O gráfico abaixo (Figura 25) mostra o consumo energético em função do potencial aplicado nas eletrólises.

Figura 25: Consumo de energia na faixa de potencial de -0,6 V ≤ E ≤ -1,2 V vs. Ag/AgCl em eletrólito K_2SO_4 0,1 , pH 2, saturado com oxigênio gasoso , para EDG (Printex) e EDGM (1% Grafeno).



Para o cálculo do consumo energético foi necessária a consideração das condições experimentais descritas anteriormente, sendo que a alíquota de eletrólito retirada para análise no espectrômetro de UV foi de 0,5 mL (diluída para um solução de 4,0 mL de molibdato).

O consumo de energia tende a aumentar conforme há um aumento do potencial aplicado para regiões mais negativas. Este fato se torna um parâmetro para que a escolha do eletrodo a ser utilizado, obtendo melhores resultados na eletrogeração de peróxido de hidrogênio e menor consumo energético.

Sendo assim, analisando a Figura 25, que apresentam o consumo energético de acordo com cada potencial aplicado, respectivamente, observa-se que a diferença de aumento do consumo energético do EDG para o EDGM só tende a aumentar e em todo intervalo de potencial estudado a aplicação do EDGM se faz muito eficaz para a eletrogeração de peroxido de hidrogênio, mostrando a incorporação de grafeno no carbono Printex 6L uma alternativa eficaz para aumento da eficiência do processo.

Esses resultados confirmam a eficácia da sequência de análises dos materiais para a RRO. Uma primeira análise é realizada com a utilização do RRDE, que por ser uma técnica que utiliza pouco material, possibilita o estudo com uma maior variedade de composição na incorporação na matriz de Printex 6L. Tendo em vista os processos

de síntese é vantajosa essa análise previa para do melhor teor antes que possam ser confeccionados os EDG modificados.

Para a preparação dos EDG é necessária uma quantidade maior de material, que é importante para a determinação das melhores condições para a eletrogeração de H_2O_2 por ser uma técnica que possibilita a quantificação, porém torna-se inviável a avaliação dos mesmos modificadores estudados no RRDE, pelo tempo de experimento e também pela quantidade de material utilizado. Assim, é de grande importância à coerência que os resultados obtidos para a modificação com grafeno mostram para essas duas técnicas, de modo que o teor mostrado como mais efetivo para a eletrogeração de H_2O_2 em menor escala com a técnica de RRDE, apresentou também quantidades superiores de produção de H_2O_2 em relação ao Printex 6L, quando estudado em um sistema de maior escala, ou seja, utilizando EDG.

5. Conclusão

Pode-se concluir, primeiramente, a partir dos resultados de TGA que há um limite para a síntese pelo método dos precursores poliméricos, para que não haja perda mássica no processo. O limite de temperatura escolhido foi de 400 ºC para que haja eficiente remoção da material orgânica sem a tendência de formação de CO_2 a partir da matriz de carbono.

Os experimentos de FRX comprovam que o método de adição de modificador ao carbono printex 6L foi eficiente, apesar da resposta de sinal de alguns átomos ser muito mais intensa do que outros foi possível analisar a tendência de aumento resposta de sinal conforme há o aumento da quantidade usada de modificador e também a proporção entre os metais é mantida entre os materiais sintetizados.

Nos resultados de DRX foram comprovadas as formações de estruturas cristalinas de óxidos, provenientes dos metais utilizados, sendo que foram sugeridas os óxidos MoO_2 e Nb_2O_5 para a mistura de precursores de nióbio e molibdênio e foi apenas possível ser analisada e sugerida o óxido de PbO para a mistura dos precursores de nióbio e paládio, os quais possivelmente estão presentes em maior quantidade.

Nos experimentos eletroquímicos foram desenvolvidas, inicialmente, curvas de voltametrias cíclicas, as quais serviram para caracterizar o comportamento do aumento de teor de modificador, uma vez que a resposta de sinal aumenta conforme se aumenta a quantidade de modificador e também foram observados pares redox, que podem ser

associados aos estados de oxidação dos metais para os óxidos sugeridos pelos experimentos de DRX.

Nos experimentos de voltametria de varredura linear, foi avaliada a eficiência dos materiais frente ao mecanismo de ocorrência da RRO (via 2 ou $4e^-$) e foi observada uma aumento de eficiência para reação envolvendo $2e^-$, para o modificador de 1% de óxidos mistos de nióbio e molibdênio, em relação ao carbono Printex 6L. Esses resultados foram demonstrados pela análise do voltamograma a 900 rpm e também pelo métodos das equações de número de elétrons, alcançando valor de 2,9 elétrons para o catalisador 1,0 % em comparação ao valor de 3,1 para Printex, e de eficiência de corrente de H_2O_2 com um valor de 55,5 % e de 47,4 % para o teor de 1% e carbono, respectivamente. Nesse sentido, os resultados foram corroborados pela equação de Koutecky-Levich a tendência de comportamento aproximando-se do carbono Printex 6L para o modificador contendo 1%. Para as análises com menor teor orgânico na síntese foi mantida a tendência do modificador de 1% de óxidos mistos de nióbio e molibdênio e foi analisado que o melhor teor de modificador do carbono é o de 5% de óxidos mistos de nióbio e paládio na proporção de 95% de nióbio para 5% de paládio em mols.

6. Perspectivas Futuras

As próximas etapas do trabalho são primeiramente a finalização das caracterizações dos materiais produzidos através do método dos precursores poliméricos, com técnicas como, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia eletrônica de raios x (do inglês, XPS). Assim que concluída essa etapa os melhores teores serão utilizados como material catalítico nos eletrodos de difusão gasosa (EDG) para avaliação de produções em maior escala de H_2O_2.

Nos estudos de modificação com grafeno, há a necessidade de caracterização do material, bem como o desenvolvimento de proficiência na síntese deste material, para que possa ser aprimorada a análise e caso seja avaliado como pertinente, será feita a confecção de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para a aplicação em processos oxidativos avançados (POA) desse material.

7. Referências

1. ALMEIDA, H.C.; SILVEIRA, C. B. da; ERNANI, P. R.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Chemical composition of dregs. **Quimca Nova,** v. 30, n. 7, p. 1669, 2007.

2. ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L.A.C.; CAMPOS, J.C. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering,** v. 28, n. 4, p. 605, 2011.

3. FENT, K.; WESTON, A.A. ;CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals . **Aquatic Toxicology,** v. 78, n. 2, p. 207, 2006.

4. RIBEIRO, M.L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S.Y.; MARCHI, M.R.R. Groundwater contamination by pesticides: preliminary evaluation. **Quimica Nova,** v. 30, n. 3, p. 688, 2007.

5. FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS (FINEP) -. **Tratamento de esgoto sanitários por processo anaeróbico e disposição controlado no solo**. Rio de Janeiro, 1999. Disponível em: < http://www.finep.gov.br/prosab/livros/prosabcamposfinal.pdf >. Acesso: 11 de jan. 2016.

6. YANG, X.; GUO, W.; ZHANG, X.; CHEN, F.; YE, T.; LIU, W. Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate. **Water Research,** v. 47, n. 15, p. 5856, 2013.

7. MUNSTER, M.; FINNVEDEN, G.; WENZEL, H. Future waste treatment and energy systems - examples of joint scenarios. **Waste Management,** v. 33, n. 11, p. 2457, 2013.

8. TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avancados:** conceitos teóricos. Campinas:UNICAMP, 2004. 83p. (Caderno Temático)

9. BECKMAN, E.J.; HANCU, D. Generation of hydrogen peroxide directly from H_2 and O_2 using CO_2 as the solvent. **Green Chemistry,** v. 3, n. 2, p. 80-86, 2001

10. KIRCHNER, J.R. **Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process.** US n. 3.923.967, 02 de dez. 1975

11. FU, L.; YOU, S. J.; YANG, F. L.; GAO, M. M.; FANG, X. H.; ZHANG, G. Q. Synthesis of hydrogen peroxide in microbial fuel cell. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology,** v. 85, n. 5, p. 715, 2010.

12. TERANISHI, M.; NAYA, S.I.; TADA, H. *In situ* liquid phase synthesis of hydrogen peroxide from molecular oxygen using gold nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide photocatalyst. **Journal American Chemical Society,** v. 132, n. 23, p. 7850, 2010.

13. NOMURA, Y., ISHIHARA, T., HATA, Y., KITAWAKI, K., KANEKO, K., MATSUMOTO, H. Nanocolloidal Pd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2 and O_2. **Chemsuschem,** v. 1, n. 7, p. 619, 2008.

14. THEVENET, F.; COUBLE, J.; BRANDHORST, M.; DUBOIS, J. L.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; BIANCHI, D. Synthesis of hydrogen peroxide using dielectric barrier discharge associated with fibrous materials. **Plasma Chemistry and Plasma Processing,** v. 30, n. 4, p. 489, 2010.

15. RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A.; BERTAZZOLI, R. Considerations on the hydrogen peroxide electrogeneration. **Quimica Nova,** v. 24, n. 2, p. 252, 2001.

16. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; SANTOS, M. C. D A. Comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon,** v. 49, n. 8, p. 2842, 2011.

17. YEAGER, E. Electrocatalysts for O_2 reduction. **Electrochimica Acta,** v. 29, n. 11, p. 1527, 1984.

18. BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, BRIAN E.; YEAGER, E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York, Plenum Press, 1991.

19. YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis - mechanisms in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis,** v. 38, n. 1-2, p. 5, 1986.

20. GÖHR, H. W. Fuel cells: modern processes for the electrochemical production of energy, ins englische übersetzt von DJF Ives. Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1970. VII, 501 Seiten, 340 Abbildungen und 44 Tabellen. Preis. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 75, n. 1, p. 94-94, 1971.

21. ZEIS, R.; LEI, T.; SIERADZKI, K.; SNYDER, J.; ERLEBACHER, J. Catalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide by nanoporous gold. **Journal of Catalysis,** v. 253, n. 1, p. 132, 2008.

22. SITTA, E.; GOMEZ-MARIN, A.M.; ALDAZ, A.; FELIU, J.M. Electrocatalysis of H_2O_2 reduction/oxidation at model platinum surfaces. **Electrochemistry Community,** v. 33, p. 39, 2013.

23. LI, Q.; HENSTRIDGE, M. C.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; LAWRENCE, N. S.; HARTSHORNE, R. S.; COMPTON, R. G. Glassy carbon tubular electrodes for the reduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 15, n. 20, p. 7854, 2013.

24. DHAVALE, V.M.; GAIKWAD, S.S.; KURUNGOT, S. Activated nitrogen doped graphene shell towards electrochemical oxygen reduction reaction by its encapsulation on Au nanoparticle (Au@N-Gr) in water-in-oil "nanoreactors". **Journal of Materials Chemistry A,** v. 2, n. 5, p. 1383, 2014.

25. BONAKDARPOUR, A.; LEFEVRE, M.; YANG, R.; JAOUEN, F.; DAHN, T.; DODELET, J. P.;DAHN, J. R. Impact of loading in RRDE experiments on Fe-N-C catalysts: Two- or four-electron oxygen reduction?. **Electrochemical and Solid State Letters,** v. 11, n. 6, p. B105, 2008.

26. BONAKDARPOUR, A.; DAHN, T. R.; ATANASOSKI, R. T.; DEBE, M. K.; DAHN, J. R. H_2O_2 release during oxygen reduction reaction on Pt nanoparticles. **Electrochemical and Solid State Letters,** v. 11, n. 11, p. B208, 2008.

27. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Quimica Nova,** v. 23, n. 4, p. 538, 2000.

28. TICIANELLI, E.A.; CAMARA, G.A.; SANTOS, L. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Quimica Nova,** v. 28, n. 4, p. 664, 2005.

29. YI, Y.; ZHOU, J.; GAO, T.; GUO, H.; ZHANG, J. Continuous and scale-up synthesis of high purity h2o2 by safe gas-phase H_2O_2 Plasma Reaction. **AIChE Journal,** v. 60, n. 2, p. 415, 2014.

30. REIS, Rafael Machado. **Estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas**. 2013.95f. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,2013.

31. VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon,** v. 61, p. 236, 2013.

32. ZAGAL, J.H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 119, p. 89, 1992.

33. THORSETH, M.A.; TORNOW, C.E.; TSE, E.C.M.; GEWIRTH, A.A. Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 257, n. 1, p. 130, 2013.

34. CHAVES, J.A.P.; ARAUJO, M.F.A.; VARELA, J.D.G.; TANAKA, A.A. Eletrocatalysis of the oxygen reduction reaction on graphite electrodes modified with iron tetracarboxyphthalocyanine. **Ecletica Quimica,** v. 28, n. 2, p. 9, 2003.

35. SEHLOTHO, N.; NYOKONG, T. Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 595, n. 2, p. 161, 2006.

36. ANANTH, M.V.; GIRIDHAR, V.V. ;RENUGA, K. Linear sweep voltametry studies on oxygen reduction of some oxides in alkaline electrolytes. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 34, n. 2, p. 658, 2009.

37. FARBEROW, C. A.; GODINEZ-GARCIA, A.; PENG, G.; PEREZ-ROBLES, J. F.; SOLORZA-FERIA, O.; MAVRIKAKIS, M. Mechanistic studies of oxygen reduction by hydrogen on PdAg(110). **Acs Catalysis,** v. 3, n. 7, p. 1622, 2013.

38. STERCHELE, S.; BIASI, P.; CENTOMO, P.; CANTON, P.; CAMPESTRINI, S.; SALMI, T.; ZECCA, M. Pd-Au and Pd-Pt catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide in absence of selectivity enhancers. **Applied Catalysis A: General,** v. 468, p. 160, 2013.

39. WU, Q.; JIANG, L.; TANG, Q.; LIU, J.; WANG, S.; SUN, G. Activity and stability of the Ni(OH)(2)-MnOx/C composite for oxygen reduction reaction in alkaline solution. **Electrochimica Acta,** v. 91, p. 314, 2013.

40. SALAME, I.I.; ANDOSZ, T.J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 210, n. 2, p. 367, 1999.

41. SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Experimental study of water adsorption on activated carbons. **Langmuir,** v. 15, n. 2, p. 587, 1999.

42. KALIJADIS, A. M.; VUKČEVIĆ, M. M.; JOVANOVIĆ, Z. M.; LAUŠEVIĆ, Z. V.; LAUŠEVIĆ, M. D. Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. **Journal of The Serbian Chemical Society,** v. 76, n. 5, p. 757, 2011.

43. PYLYPENKO, S.; MUKHERJEE, S.; OLSON, T.S.; ATANASSOV, P. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles. **Electrochimica Acta,** v. 53, n. 27, p. 7875, 2008.

44. GUO, S.; PAN, X.; YU, L.; BAO, X. Dispersion of metal nanoparticles on carbon nanotubes with few surface oxygen functional groups. **Material Letter,** v. 65, n. 11, p. 1522, 2011.

45. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R. T. S.; ANTONIN, V. S.; SANTOS, M. C. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Applied Catalysis A: General,** v. 411, p. 1, 2012.

46. REYES-RODRIGUEZ, J.L.; GODINEZ-SALOMON, F.; LEYVA, M.A.; SOLORZA-FERIA, O. RRDE study on Co@Pt/C-core shell nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 38, n. 28, p. 12634, 2013.

47. ANTONIN, V. S.; ASSUMPCAO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S., LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta,** v. 109, p. 245, 2013.

48. ASSUMPCAO, M. H. M. T.; RASCIO, D. C.; LADEIA, J. P. B.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Comparative study of different methods for the preparation of coxoy/c for the electrosynthesis of hydrogen peroxide. **International Journal of Electrochemical Science,** v. 6, n. 5, p. 1586, 2011.

49. FORD, D.C.; NILEKAR, A.U.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M. Partial and complete reduction of O-2 by hydrogen on transition metal surfaces. **Surface Science,** v. 604, n. 19-20, p. 1565, 2010.

50. SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R.R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 10, n. 1, p. 159, 2008.

51. TAKASU, Y.; YOSHINAGA, N.; SUGIMOTO, W. Oxygen reduction behavior of RuO2/Ti, IrO2/Ti and IrM (M : Ru, Mo, W, V) O-x/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution. **Electrochemical Community,** v. 10, n. 4, p. 668, 2008.

52. YOSHINAGA, N.; SUGIMOTO, W.; TAKASU, Y. Oxygen reduction behavior of rutile-type iridium oxide in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta,** v. 54, n. 2, p. 566, 2008.

53. ZHANG, L.; WANG, L.; HOLT, C. M.; ZAHIRI, B.; LI, Z.; MALEK, K.; MITLIN, D. Highly corrosion resistant platinum-niobium oxide-carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction in PEM fuel cells. **Energy & Environmental Science,** v. 5, n. 3, p. 6156, 2012.

54. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

55. GOUVEIA, D. S.; ROSENHAIM, R.; DE MAURERA, M. A. M. A.; LIMA, S. J. G.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G. Thermal study of CoxZn7-xSb2O12 spinel obtained by Pechini method using different alcohols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 75, n. 2, p. 453, 2004.

56. KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan,** v. 72, n. 7, p. 1427, 1999.

57. LIU, W.; FARRINGTON, G.C.; CHAPUT, F.;DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn2O4 cathode materials prepared by the Pechini process. **Journal of Electrochemical Society,** v. 143, n. 3, p. 879, 1996.

58. VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nano-crystalline LiNi0.5Co0.5VO4 powders. **Materials chemistry and physics,** v. 91, n. 1, p. 54, 2005.

59. SILVA, Ronaldo Santos. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba1-xCaxTiO3 (0≤ x≤ 0.30) sinterizadas a laser**. 2006. 170f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

60. DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; MOURE, C. Sintering behavior and electrical properties of nanosized doped-ZnO powders produced by metallorganic polymeric processing. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 84, n. 8, p. 1661, 2001.

61. QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ZrO2-CeO2 powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science,** v. 36, n. 15, p. 3825, 2001.

62. SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. The influence of calcination temperature on the corrosion resistance of a Ti/Sno2-Sb electrode for phenol electrooxidation in chloride medium. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 14, n. 3, p. 1015-1027, 2009.

63. ABD EL-SADEK, M.S.; YAHIA, I.S.; SALEM, A.M. Electronic transport mechanism of CdTe nanocrystalline. **Materials Chemistry and Physics,** v. 130, n. 1-2, p. 591, 2011.

64. YAN, H.; ZHANG, J.; YOU, C.; SONG, Z.; YU, B.; SHEN, Y. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe3O4 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics,** v. 113, n. 1, p. 46, 2009.

65. BAYOT, D.A.; DEVILLERS, M.M. Molecular precursor route to bulk and silica-supported Nb2Mo3O14 using water-soluble oxo-oxalato complexes. **Inorganic Chemistry,** v. 45, n. 11, p. 4407, 2006.

66. BOURSICOT, S.; BOUQUET, V.; PÉRON, I.; GUIZOUARN, T.; POTEL, M.; GUILLOUX-VIRY, M. Synthesis of Cu2Mo6S8 powders and thin films from intermediate oxides prepared by polymeric precursor method. **Solid State Sciences,** v. 14, n. 6, p. 719, 2012.

67. HERVAL, L. K.; VON DREIFUS, D.; RABELO, A. C.; RODRIGUES, A. D.; PEREIRA, E. C.; GOBATO, Y. G.; DE GODOY, M. P. The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb2O5. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 653, p. 358, 2015.

68. RABA, A.M.; BARBA-ORTEGA, J.; JOYA, M.R. The effect of the preparation method of Nb2O5 oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Applied Physics A: Materials Science & Processing,** v. 119, n. 3, p. 923, 2015.

69. WANG, S.; AN, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.;QIAN, Y. Ethanothermal reduction to MoO2 microspheres via modified Pechini method. **Journal of Crystal Growth,** v. 293, n. 1, p. 209, 2006.

70. ROSARIO, A.V.; PEREIRA, E.C. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb2O5 film properties prepared by the Pecchini method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v. 38, n. 3, p. 233, 2006.

71. PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A. BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 495, n. 2, p. 134, 2001.

72. ROCHE, I.; CHAINET, E.; CHATENET, M.; VONDRAK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in alkaline medium: Physical characterizations and ORR mechanism. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 111, n. 3, p. 1434, 2007.

8. Anexos

Nessa seção serão apresentados todos os experimentos de voltametria de varredura linear dos materiais estudados.

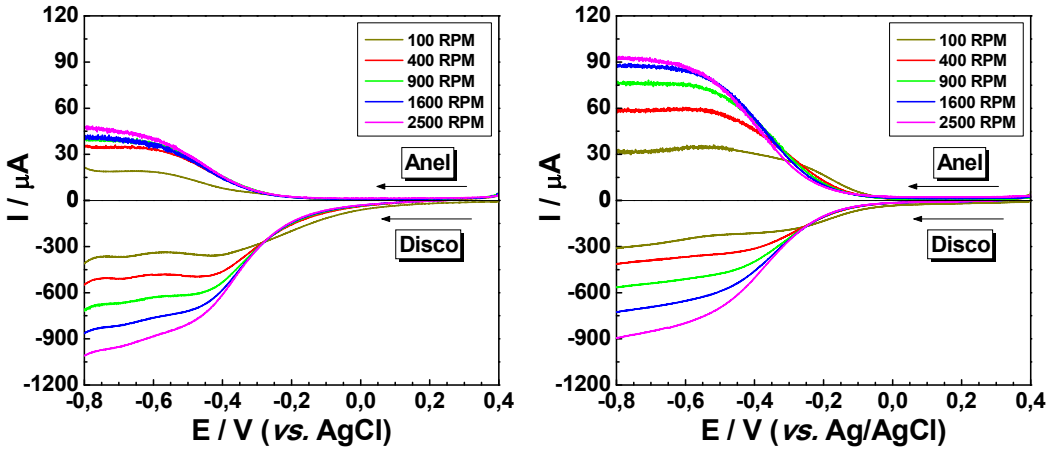


Figura 26: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação coberto com uma camada de Nafion 0,1%. Esquerda: 0,5% NbMo e Direita: 1,0% NbMo.

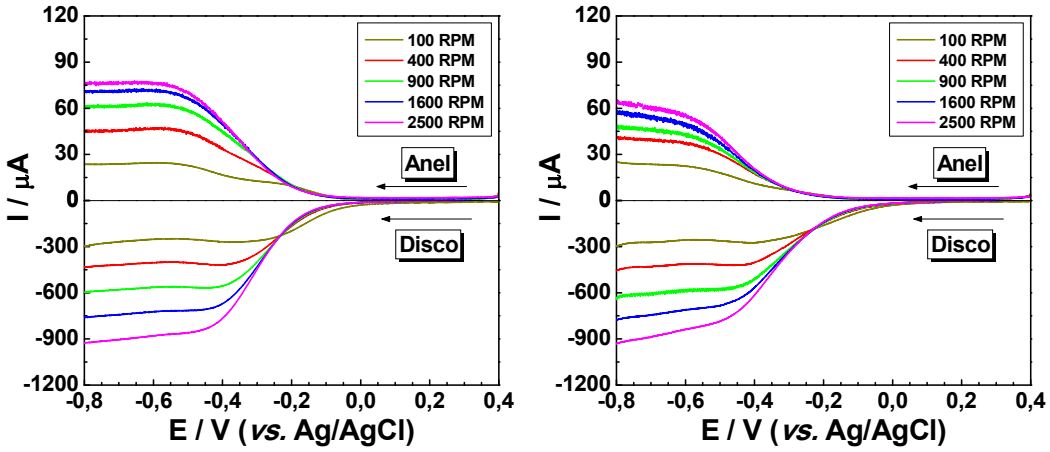


Figura 27: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação coberto com uma camada de Nafion 0,1%. Esquerda: 5,0% NbMo e Direita: 10,0% NbMo.

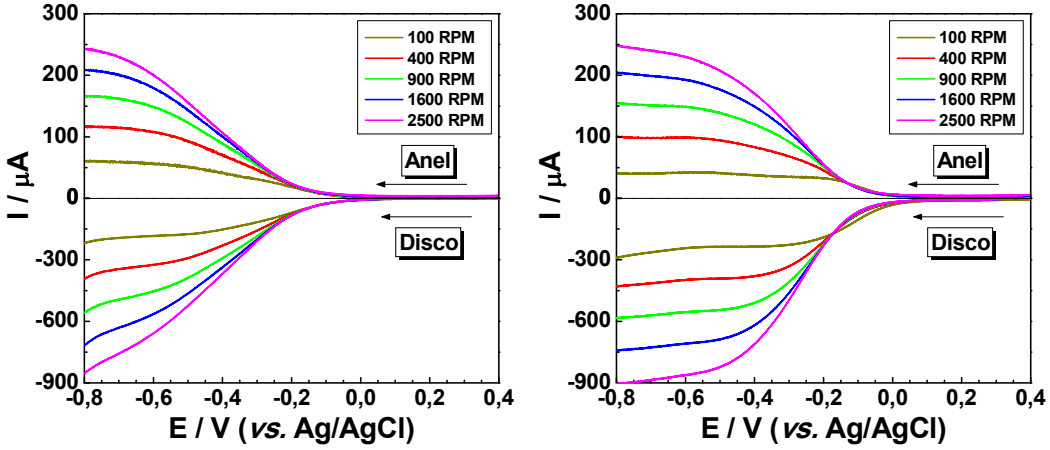


Figura 28: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com e sem modificação. Esquerda: Carbono Printex 6L e Direita: 1,0% NbMo P1.

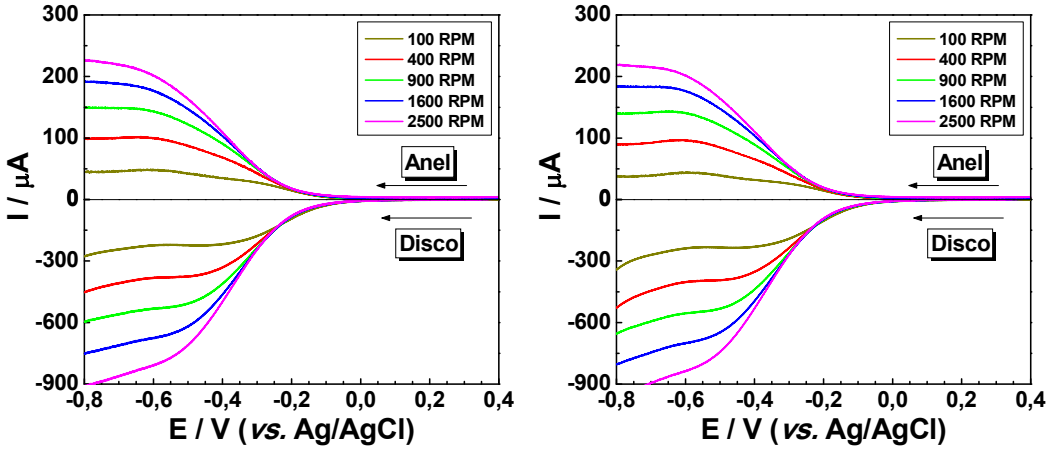


Figura 29: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 1,0% NbMo P2 e Direita: 1,0% NbMo P3.

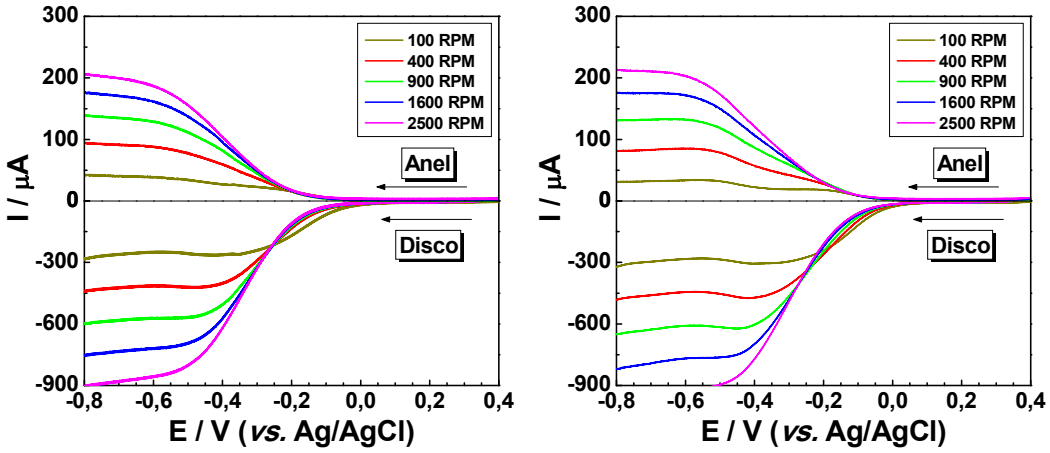


Figura 30: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% NbMo e Direita: 10,0% NbMo.

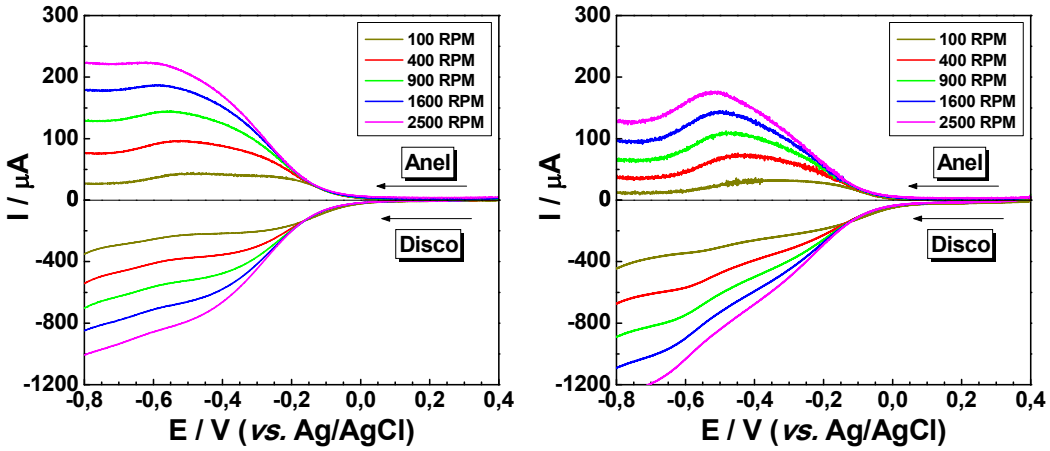


Figura 31: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 2,5% Nb e Direita: 10,0% Nb.

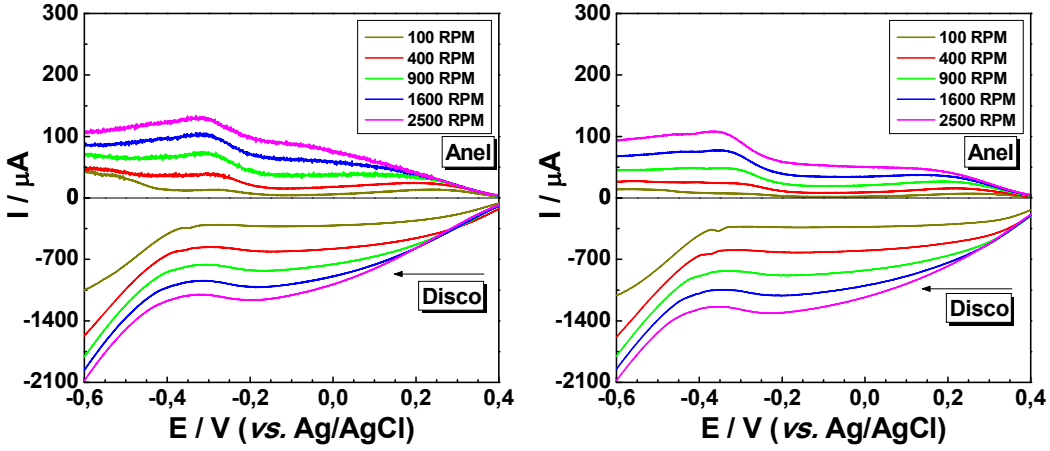


Figura 32: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 2,5% Pd e Direita: 5,0% NbPd.

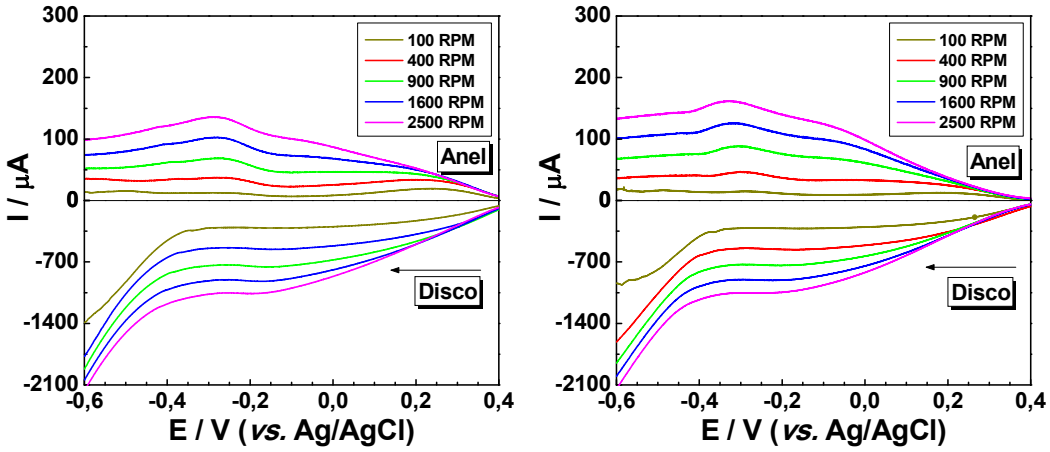


Figura 33: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{75}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{75}Pd$.

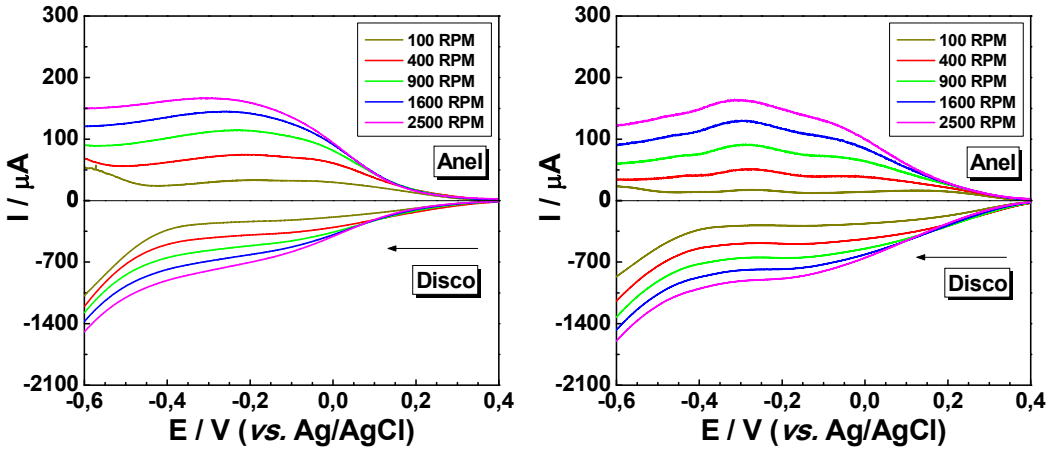


Figura 34: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{90}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{90}Pd$.

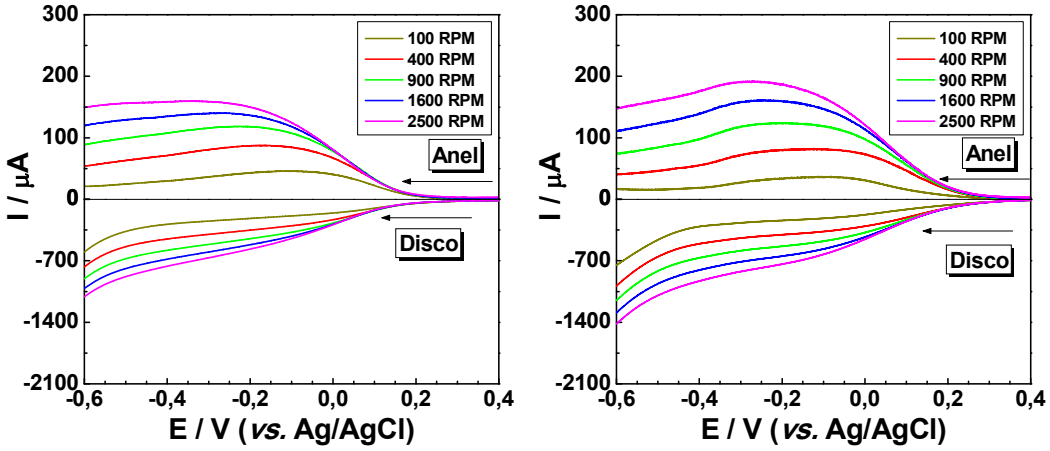


Figura 35: Voltametrias de varredura linear em eletrólito K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, pH 2, saturado com oxigênio gasoso, em velocidade de varredura de potencial 5mV s^{-1} e velocidade de rotação de 900 rpm para o carbono printex 6L com modificação. Esquerda: 5,0% $Nb_{95}Pd$ e Direita: 10,0% $Nb_{95}Pd$.

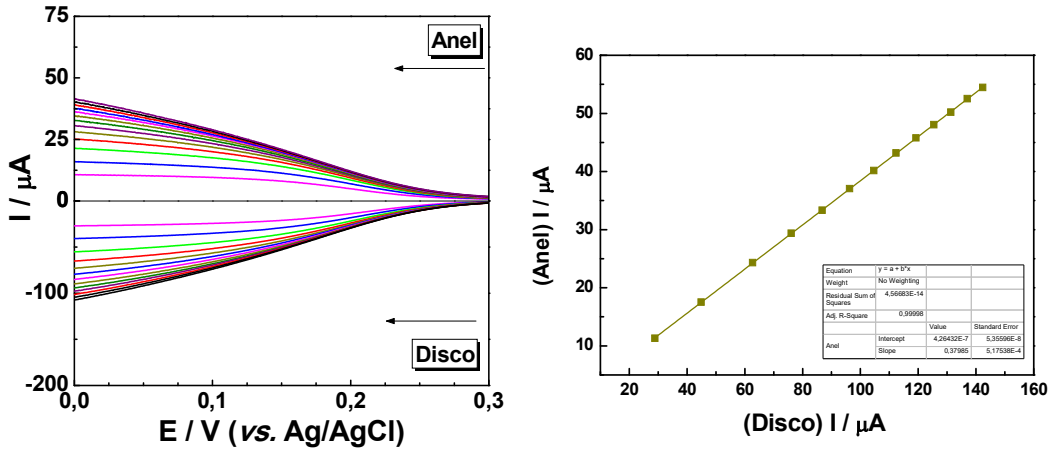


Figura 37: Esquerda: Gráfico de voltametria de varredura linear a 5 mVs^{-1} com E_{anel} = 0,3V. Disco de carbono vítreo ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) e Anel de platina ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) em um eletrólito 0,1 $molL^{-1}$ KCl com 1 m $molL^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$. Direita: Gráfico da corrente máxima de cada rotação para o disco e anel com uma aproximação linear, cujo coeficiente foi 0,379 e R^2 = 0,99998.

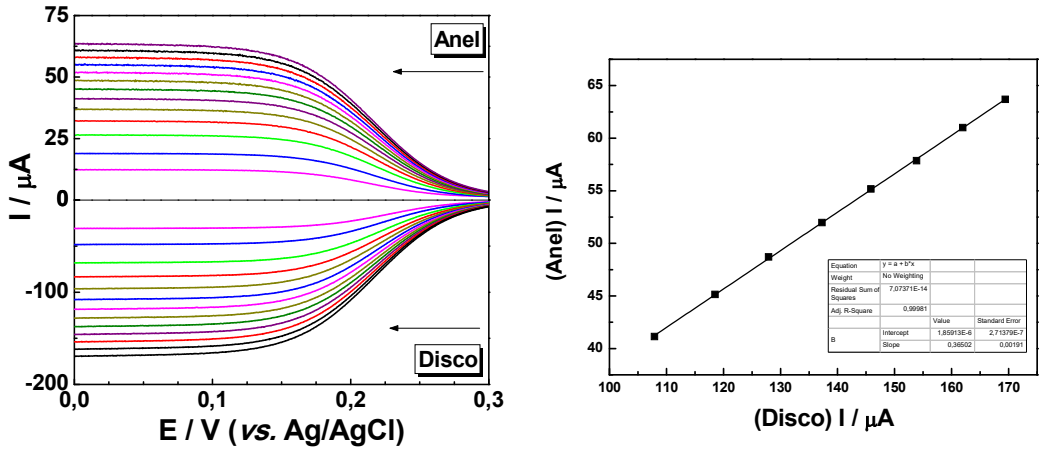


Figura 38: Esquerda: Gráfico de voltametria de varredura linear a 5 mVs^{-1} com E_{anel} = 0,3V. Disco com uma camada carbono Printex 6L ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) e Anel de platina ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) em um eletrólito 0,1 $molL^{-1}$ KCl com 1 m $molL^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$. Direita: Gráfico da corrente máxima de cada rotação para o disco e anel com uma aproximação linear, cujo coeficiente foi 0,369 e R^2 = 0,9998.