Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

Estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas

Rafael Machado Reis

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos 2013

DEDICATÓRIA – *IN MEMORIAN*

Este trabalho é dedicado aos meus avós paternos:

Carlos da Veiga Reis	*** 15/03/1918**	**† 14/09/2005**
Marília Schlittler dos Reis	*** 01/08/1922**	**† 12/03/2008**

AGRADECIMENTOS

A todos os professores e funcionários do IQSC que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação, tanto profissional como pessoal, durante todos estes anos de estudos realizados no IQSC/USP;

A todos os meus amigos e colegas de laboratório, por todos esses anos de convivência;

Ao Guto, técnico do nosso laboratório GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais), pelo auxílio na obtenção das análises de Fluorescência de raios X;

Aos alunos de doutorado Alex Silva e Pollyana Castro e ao prof. Dr. Mauro Bertotti, ambos do LSEME (Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos) do IQ/USP, pelas medidas de Microscopia eletroquímica de varredura;

Ao Robson Rocha e ao Ricardo Valim por todo tempo de convívio e também pelas discussões envolvendo tanto problemas/desafios teóricos como práticos;

A minha namorada Suellen Alves, pelo auxílio, incentivo, paciência, força e apoio na reta final destes 4 anos de trabalho;

Aos meus pais e minha irmã que sempre me deram apoio e incentivo, em todos os momentos, tanto nos tempos mais alegres quanto nos mais difíceis;

Ao meu orientador prof. Dr. Marcos R. V. Lanza pela oportunidade, por todo apoio, suporte e incentivo para a realização deste trabalho de doutorado.

RESUMO

Vários trabalhos na literatura reportam a utilização de catalisadores à base de compostos macrocíclicos metálicos no estudo da reação de redução do oxigênio (RRO). Esta reação possui mecanismos complexos que ainda não foram totalmente compreendidos, sendo que os principais produtos gerados são água e peróxido de hidrogênio. A maior parte dos artigos encontrados na literatura estudam estes catalisadores com intuito de se ter como produto único ou majoritário a água, principalmente para aplicações em células a combustível. Porém, este trabalho tem como objetivo principal identificar catalisadores a base de compostos macrocíclicos metálicos, mais em específico ftalocianinas metálicas, que promovam uma geração majoritária de peróxido de hidrogênio. Em trabalhos futuros, os melhores catalisadores encontrados servirão como modificadores em eletrodos de difusão gasosa (EDG) na aplicação em sistemas de degradação de compostos orgânicos através dos processos oxidativos avançados (POA).

Neste trabalho foram avaliados catalisadores contendo vários teores de ftalocianinas de manganês, ferro, cobre e cobalto incorporadas, separadamente, em uma matriz condutora de carbono Printex 6L. Para isto, foram realizadas medidas de fluorescência de raios X (XRF), medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e linear utilizando um eletrodo disco/anel rotatório (RRDE) e medidas utilizando a técnica de microscopia eletroquímica de varredura (SECM). Os resultados de XRF obtidos indicaram que o método de incorporação das ftalocianinas metálicas foi eficaz. Os resultados da avaliação do direcionamento da RRO a partir das medidas de voltametria linear, cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2, número total de elétrons trocados e gráfico de Koutecký-Levich indicaram que os catalisadores contendo ftalocianina de cobalto mostram-se promissores para a eletrogeração em grandes quantidades de H_2O_2, para posteriores aplicações em POA.

Os resultados de SECM evidenciaram o efeito catalítico observado para o catalisador contendo 10 % de ftalocianina de cobalto, bem como revelou que a superfície do catalisador obtida indica uma distribuição não uniforme do modificador sobre a matriz Printex 6L; porém, outras medidas são necessárias para uma melhor compreensão deste fenômeno.

ABSTRACT

Several papers in the literature report the use of catalysts based on metallic macrocyclic compounds in the study of the oxygen reduction reaction (ORR). This reaction has complex mechanisms that are not yet fully understood, whereas the main products generated are water and hydrogen peroxide. Most articles in literature study these catalysts in order to have water as the major or sole product, particularly for applications in fuel cells. However, this study aims to identify catalysts containing metallic macrocyclic compounds, metallic phthalocyanines more specifically, to promote majority generation of hydrogen peroxide. In future studies, the best catalysts will serve as modifiers in gas diffusion electrodes (GDE) for application of organic compounds degradation systems, via the advanced oxidation processes (AOP).

This study evaluated various contents of catalysts containing manganese, iron, copper and cobalt phthalocyanine incorporated separately into a Printex 6L carbon matrix. It was performed measurements of X-ray fluorescence (XRF), electrochemical experiments of cyclic and linear voltammetry using rotating ring/disk electrode (RRDE) and measurements using the technique of scanning electrochemical microscopy (SECM). XRF results indicated that the incorporation method of metal phthalocyanines was effective. Results of the evaluation of the ORR pathway obtained from linear voltammetry measurements, calculations of current efficiency of H_2O_2, total number of electrons exchanged and Koutecký-Levich plots indicated that the catalysts containing cobalt phthalocyanine proved to be promising to H_2O_2 electrogeneration in large quantities for further applications in AOP.

The SECM results evidenced the catalytic effect observed for the catalyst containing 10% cobalt phthalocyanine and revealed its surface indicates a non-uniform distribution of the modifier on matrix Printex 6L. But other measures are necessary for a better understanding of this phenomenon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sistemas básicos utilizados nos processos oxidativos avançados (POA). 14
Figura 2 – Esquema da reação de obtenção do H_2O_2 utilizando derivados de antraquinonas. 16
Figura 3 – Esquema dos possíveis mecanismos envolvendo a RRO..... 19
Figura 4 – Fórmulas estruturais de alguns tipos de ftalocianinas metálicas. 20
Figura 5 – Possíveis configurações entre uma molécula de O_2 e um metal presente em um complexo metálico..... 21
Figura 6 – Possíveis rotas para eletroredução de O_2 em eletrólito ácido..... 22
Figura 7 – Esquema ilustrativo de um RRDE: a) vista lateral e b) vista frontal (r_{10} raio do disco e r_{30} raio do anel). 24
Figura 8 – a) Representação dos vetores de velocidade do fluido próximo ao disco rotatório e b) Esquema simplificado do fluxo de solução sobre um RRDE. 25
Figura 9 – Ilustrações da aproximação de um *tip* sobre um substrato e respectivos gráfico das curvas de aproximação nos modos: a) *feedback* positivo e b) *feedback* negativo..... 31
Figura 10 – Modo SG/TC de análise da RRO utilizando um SECM: a) substrato não polarizado, b) O_2 reduzido no substrato polarizado e c) detecção do H_2O_2 formado no *tip*.... 32
Figura 11 – Fórmulas estruturas das ftalocianinas contendo como centros metálicos: a) manganês, b) ferro, c) cobre e d) cobalto..... 38
Figura 12 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Mn, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV). 44
Figura 13 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Fe, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV)..... 45
Figura 14 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Cu, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV)..... 46
Figura 15 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Co, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV)..... 47
Figura 16 – Curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios X referente à área dos picos (linha Kα) dos catalisadores contendo os modificadores: (—) Ft-Mn, (—) Ft-Fe, (—) Ft-Cu e (—) Ft-Co..... 48

Figura 17 – Voltametrias cíclicas do catalisador padrão Printex (2 elétrons) em RRDE; solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidades de varredura 10, 50 e 100 mV s^{-1}. 50
Figura 18 – Voltametrias cíclicas do catalisador padrão Pt/C (4 elétrons) em RRDE; solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidades de varredura 10, 50 e 100 mV s^{-1}. 51
Figura 19 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Mn em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}..... 52
Figura 20 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Cu em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}..... 53
Figura 21 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Co em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}..... 54
Figura 22 – Voltamogramas lineares dos catalisadores padrões para RRO em RRDE: a) Printex (2 elétrons) e b) Pt/C (4 elétrons); ambos em H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com O_2 e velocidade de varredura 5 mV s^{-1}. 56
Figura 23 – Voltametrias lineares do Printex (rotação de 900 rpm) em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 (—), saturado com O_2 (—) e corrigido (O_2 – N_2, —). 57
Figura 24 – Comparação (rotação de 900 rpm) entre as voltametrias lineares (corrigidas) da RRO do substrato carbono vítreo (—) e da microcamada porosa da matriz Printex (—), em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M e velocidade de varredura de 5,0 mV s^{-1}. 59
Figura 25 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}..... 60
Figura 26 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 61
Figura 27 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}..... 62
Figura 28 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}..... 63
Figura 29 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn (potenciais indicados na legenda do gráfico). 71

Figura 30 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Fe (potenciais indicados na legenda do gráfico). 72
Figura 31 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Cu (potenciais indicados na legenda do gráfico). 73
Figura 32 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Co (potenciais indicados na legenda do gráfico). 74
Figura 33 – Curva de aproximação do *tip*-SECM sobre a borda do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mM e KCl 0,1 M. 76
Figura 34 – Imagens SECM em potencial de circuito aberto das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2. 77
Figura 35 – Imagens SECM (*tip* polarizado em -0,8 V das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2..... 78
Figura 36 – Imagens SECM (*tip* polarizado em -0,2 V das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2..... 79
Figura 37 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Mn e b) 0,5 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 90
Figura 38 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Mn e b) 3,0 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 90
Figura 39 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo 5,0 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 91
Figura 40 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Fe e b) 0,5 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 91
Figura 41 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Fe e b) 3,0 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 92
Figura 42 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0% de Ft-Fe e b) 10 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 92

Figura 43 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Cu e b) 0,5 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 93
Figura 44 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Cu e b) 3,0 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 93
Figura 45 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0% de Ft-Cu e b) 10 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 94
Figura 46 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Co e b) 0,5 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 94
Figura 47 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Co e b) 3,0 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 95
Figura 48 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0 % de Ft-Co e b) 10 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Mn (potenciais indicados na tabela) 67
Tabela 2 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Fe (potenciais indicados na tabela)..... 68
Tabela 3 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Cu (potencial -0,39 V e + 0,29 V para Pt/C)..... 68
Tabela 4 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Co (potenciais indicados na tabela) 69

SUMÁRIO

1 Introdução 13

1.1 Processos oxidativos avançados (POA) 13

1.2 Síntese de H_2O_2 15

1.3 Reação de redução de oxigênio (RRO) 17

1.3.1 Mecanismos da RRO envolvendo macrocíclicos metálicos 20

1.4 Eletrodo disco/anel rotatório (RRDE) 23

1.4.1 Equação de Koutecký-Levich 26

1.5 Catalisadores derivados de macrocíclicos metálicos aplicados no estudo da RRO 27

1.6 Microscopia eletroquímica de varredura (SECM) 29

1.7 Aplicação da microscopia eletroquímica de varredura na análise de catalisadores para a RRO 33

1.8 Eletrodos de difusão gasosa: geração de H_2O_2 e aplicação na degradação de compostos orgânicos 34

2 Objetivos 36

3 Parte experimental 37

3.1 Materiais e reagentes 37

3.2 Preparação e caracterização dos catalisadores 38

3.3 Obtenção da microcamada porosa 39

3.4 Medidas eletroquímicas utilizando eletrodo disco/anel rotatório (RRDE) 40

3.5 Medidas de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) 41

4 Resultados e discussão 43

4.1 Caracterização dos catalisadores por fluorescência de raios X (XRF) 43

4.2 Caracterização e estudos eletroquímicos dos catalisadores utilizando um eletrodo de disco/anel rotatório (RRDE) 49

4.2.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica 49

4.2.2 Estudos de voltametria linear da reação de redução do oxigênio (RRO) 55

4.2.3 Cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2, número total de elétrons trocados e gráficos de Koutecký-Levich 66

5 Conclusões 81

6 Referências 83

7 Apêndice A 90

1 Introdução

O crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico e industrial alavancaram nas últimas décadas uma crescente interferência do homem no meio ambiente, tanto no que diz respeito à produção/consumo de alimentos como na extração de recursos naturais. Como consequência direta, a quantidade de dejetos e poluentes ambientais gerados tem se tornado cada vez maior, gerando uma preocupação crescente em relação à descontaminação e reuso da água, principalmente nas regiões onde a quantidade de água potável é limitada.

Dentre os vários tipos de poluentes ambientais podem ser destacados os compostos orgânicos, tais como os fármacos (antinflamatórios, analgésicos, antibióticos, hormônios esteroides, etc) sendo que estes compostos e seus metabólicos contaminam o meio ambiente via excreção humana, efluentes não tratados ou despejos irregulares, contaminando águas superficiais e subterrâneas [1-5]. Muitos tipos de agrotóxicos (tais como pesticidas, fungicidas e herbicidas) podem ser encontrados em águas subterrâneas, solo e nos leitos dos rios devido principalmente aos processos de lixiviação, pois estes compostos são utilizados em larga escala nas lavouras e demais plantações agrícolas [6-9]. Estes são apenas alguns exemplos de contaminantes ambientais, o que reforça ainda mais a preocupação com a preservação e mesmo restauração do meio ambiente. Assim, nos últimos anos o desenvolvimento dos processos oxidativos avançados (POA) tem se destacado no sentido do tratamento dos efluentes gerados. A seguir, são demonstrados alguns aspectos e características dos POA.

1.1 Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA envolvem processos de oxidação que utilizam radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) como espécies oxidantes, as quais podem promover a mineralização total da matéria orgânica; formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Porém, nem sempre é possível atingir a mineralização total dos compostos iniciais, sendo então desejada a geração de produtos de degradação que sejam menos tóxicos que os iniciais, ou mesmo que estes sejam biodegradáveis. Existem vários métodos para geração dos radicais hidroxilas, podendo ser divididos em duas grandes classes: sistemas homogêneos e heterogêneos; podendo ainda ser

acoplados a sistemas fotoquímicos (irradiação UV) ou não, como exemplificado na Figura 1 adaptada de Huang *et al*. [10].

	Com irradiação	***Sem irradiação***
Sistemas homogêneos	O_3 / UV	O_3 / H_2O_2
	H_2O_2 / UV	O_3 / OH^-
	Feixe de elétrons	Fenton
	Ultrassom	
	UV / Ultrassom	
Sistemas heterogêneos	***Com irradiação***	***Sem irradiação***
	TiO_2 / O_2 / UV	Eletro-fenton
	TiO_2 / H_2O_2 / UV	

Figura 1 – Sistemas básicos utilizados nos processos oxidativos avançados (POA).

Adaptado de: Huang, C.P.; Dong, C.; Tang, Z. **Waste Manegement**. p. 363, 1993.

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos sistemas homogêneos devido ao uso de catalisadores em fase sólida, os quais são responsáveis pelo aumento da velocidade da reação sem sofrerem alteração química em sua composição, mais conhecida como reações catalíticas. Os catalisadores mais utilizados e descritos na literatura são os semicondutores TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, SiO_2; sendo o TiO_2 o mais ativo e o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presente em águas e efluentes. Estudos fotoeletroquímicos utilizando TiO_2 mostraram um aceleramento ainda maior na reação fotocatalítica, devido a presença dos pares elétron/lacuna presentes nos semicondutores [11].

Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores na forma sólida, sendo que a degradação dos compostos orgânicos pode ser efetuada por dois tipos distintos de mecanismos: fotólise direta com irradiação ultravioleta (UV) e através da geração do radical hidroxila [12]. A fotólise utilizando UV como única fonte capaz de degradar o poluente estudado geralmente possui uma baixa eficiência, sendo na maioria das vezes acoplada a

sistemas que envolvam processos de oxidação da matéria orgânica atuando em conjunto, como por exemplo: H_2O_2/UV, O_3/UV ou mesmo H_2O_2/O_3/UV.

A geração do radical hidroxila pode ocorrer na presença de oxidantes fortes, tais como H_2O_2, O_3 ou mesmo numa combinação deles, na presença ou não de radiação UV. O radical hidroxila pode ser gerado por meio da radiólise, feixe de elétrons, ultrassom ou pela oxidação eletroquímica [10, 12].

Um dos principais meios de obtenção dos radicais hidroxilas ocorre a partir de soluções contendo H_2O_2, o qual pode ser inserido na solução a partir de uma fonte externa ou pode ser gerado diretamente em solução. A seguir, são demonstrados os meios de obtenção industrial e eletroquímico do H_2O_2.

1.2 Síntese de H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis conhecidos devido ao seu alto potencial de oxidação e baixa seletividade, credenciando-o na aplicação do tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos [13]. No processo industrial convencional de síntese do H_2O_2 utilizam-se os gases O_2 e H_2 pressurizados, altas temperaturas e a presença de compostos orgânicos da classe das antraquinonas dissolvidos em solvente orgânico, como descrito na patente de Kirchner e Vaughan [14] e também na patente de Beckman e Hâncu [15]. Um esquema com a reação convencional de obtenção do H_2O_2 pode ser observada na Figura 2.

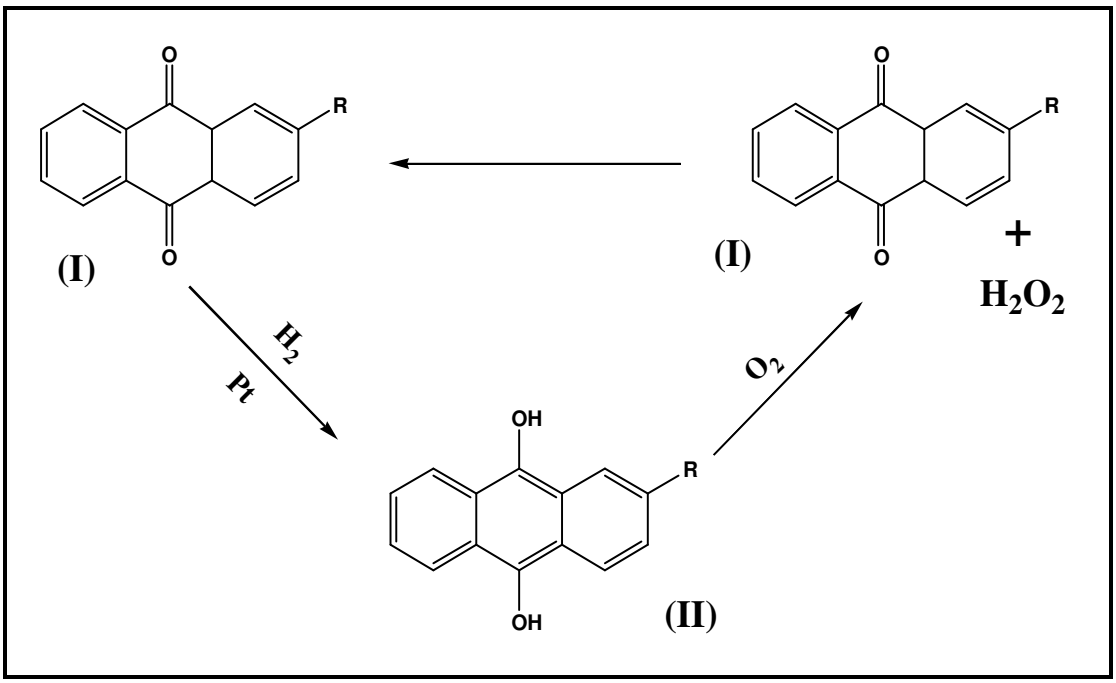

Figura 2 – Esquema da reação de obtenção do H_2O_2 utilizando derivados de antraquinonas.

O sistema inicialmente é mantido pressurizado com gás H_2, aquecido na presença de um catalisador metálico (platina, paládio, etc.) e a reação ocorre em solvente orgânico (benzeno, xileno, etc.). A reação inicia-se com a hidrogenação dos grupamentos quinonas, presentes no composto **I**, formando o composto contento grupamentos hidroquinoas (**II**). Em seguida o catalisador é retirado do sistema por meio de filtração e o sistema então é pressurizado na presença de gás O_2, sendo formado o H_2O_2 e a regeneração do composto original (**I**). O controle da reação é feita até que se obtenha a concentração desejada de H_2O_2, sendo em seguida realizada uma extração em meio aquoso. As principais desvantagens deste processo de obtenção do H_2O_2 são a utilização de um sistema sob alta pressão e temperatura, necessidade de transporte e armazenamento do H_2O_2 e a necessidade de extração líquido-líquido para transferência do H_2O_2 produzido da fase orgânica para fase aquosa.

Uma alternativa que vem sendo apresentada é a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio em meio aquoso, utilizando para isso eletrodos de difusão gasosa (EDG). Este tipo de eletrodo é altamente poroso, composto por uma mistura de elemento condutor (pó de carbono amorfo, contendo ou não um modificador) e dispersão de PTFE (politetrafluoretileno), permitindo que o gás O_2 presente em um compartimento permeie por sua estrutura e por diferença de pressão alcance um segundo compartimento. Após o O_2 permear o EDG e entrar em contato com a solução eletrólito suporte (presente no segundo

compartimento) ocorre na interface sólido-líquido a reação de redução de oxigênio (RRO), gerando eletroquimicamente H_2O_2 em solução aquosa, podendo-se em seguida ser aplicado diretamente no tratamento de compostos orgânicos presente em efluentes e águas contaminadas [16-19].

Neste sentido, a geração de H_2O_2 *in situ* mostra-se um processo atraente para degradação de compostos orgânicos, porém primeiramente é necessário entender um pouco mais sobre a eletrogeração de H_2O_2. Assim, a seguir são demonstradas as etapas envolvendo o mecanismo geral da RRO.

1.3 Reação de redução de oxigênio (RRO)

A RRO é uma das reações mais importantes conhecidas, tendo em vista sua presença no processo de respiração biológica bem como em sistemas de conversão de energia, como as células a combustível [20, 21]. Vários artigos e livros especializados da literatura descrevem as reações eletroquímicas envolvendo a RRO que ocorrem em uma superfície eletrocatalítica [22-27] , as quais envolvem duas rotas de um mecanismo global e que são descritas a seguir:

1 – Rota envolvendo 4 elétrons (geração de água)

– <u>Em meio básico</u>:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad E_0 = 0{,}401\ V \qquad (1)$$

– <u>Em meio ácido</u>:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E_0 = 1{,}229\ V \qquad (2)$$

A Rota 1 envolve diretamente uma reação abrangendo 4 elétrons na RRO, produzindo íons OH^- em meio alcalino (descrito pela Equação 1) ou produzindo água em meio ácido (descrito pela Equação 2).

2 – Rota envolvendo 2 elétrons (geração de peróxido de hidrogênio)

– Em meio básico:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad E_0 = -0{,}065\ V \qquad (3)$$

seguido pela redução por 2 elétrons

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \qquad E_0 = 0{,}867\ V \qquad (4)$$

ou seguido pela decomposição

$$2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2 \qquad (5)$$

– Em meio ácido:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E_0 = 0{,}067\ V \qquad (6)$$

seguido pela redução do peróxido de hidrogênio

$$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E_0 = -1{,}770\ V \qquad (7)$$

ou pela decomposição do peróxido de hidrogênio

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (8)$$

Na Rota 2 a RRO pode ocorrer por meio de vários mecanismos envolvendo 2 elétrons, a qual promove a formação de íons HO_2^- em meio alcalino (Equação 3) e H_2O_2 em meio ácido (Equação 6). Porém, como pode ser observado, a formação de água também pode ocorrer em 2 etapas consecutivas também por 4 elétrons totais; sendo primeiramente formado H_2O_2 adsorvido sobre a superfície eletrocatalítica via redução envolvendo 2 elétrons a partir do O_2 (Equação 6) e em sequência uma redução envolvendo 2 elétrons do H_2O_2 formando

água (Equação 7) em meio ácido. Um esquema simplificado contendo todas as reações das duas rotas pode ser observado na Figura 3 [28].

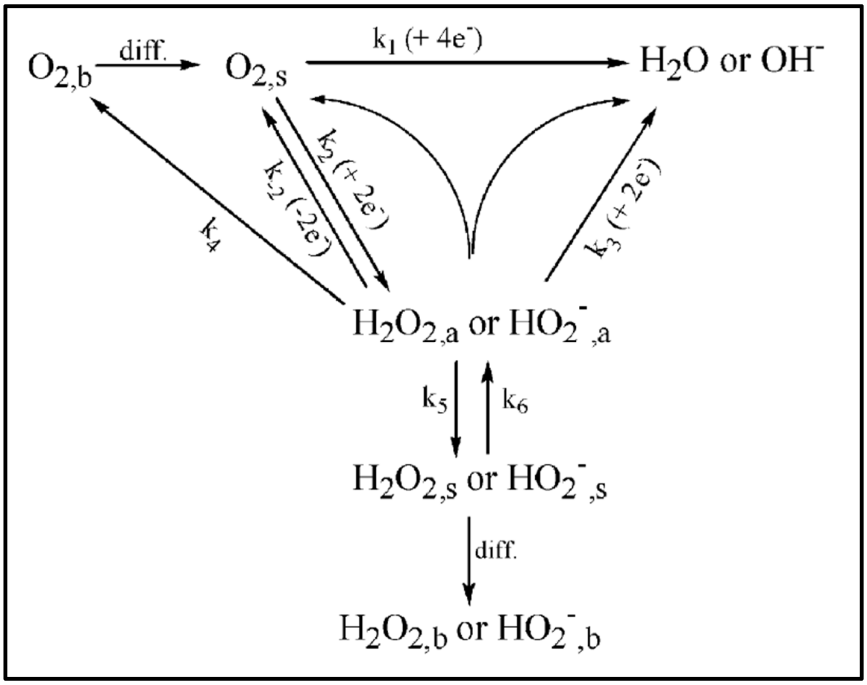

Figura 3 – Esquema dos possíveis mecanismos envolvendo a RRO.

Fonte: WANG, F.; HU, S. **Electrochimica Acta**. p. 4233, 2006.

Os índices indicados na Figura 3 referem-se a: **b** são espécies presentes no seio da solução; **a** são espécies adsorvidas sobre a superfície eletrocatalítica e **s** são espécies próximas a superfície eletrocatalítica.

Algumas das principais classes de catalisadores estudados na RRO são metais [29-31] e ligas metálicas [32, 33]; sendo também estudados materiais não metálicos, tais como óxidos metálicos [34, 35], materiais carbonosos (por exemplo quinonas e azobenzeno) [36-38] e complexos macrocíclicos, tais como porfirinas [39] e ftalocianinas [40, 41]. A seguir, são apresentados e discutidos os mecanismos envolvendo a RRO e complexos macrocíclicos metálicos, em especial as ftalocianinas metálicas.

1.3.1 Mecanismos da RRO envolvendo macrocíclicos metálicos

Os complexos macrocíclicos contam com a presença de metais de transição em sua estrutura, os quais interagem diretamente com a molécula de O_2, sendo responsáveis pela atividade catalítica apresentada na reação eletroquímica estudada. A classe das ftalocianinas metálicas constitui uma importante classe de catalisadores aplicados na RRO, devido ao seu menor custo financeiro em relação aos metais e óxidos metálicos, bem como propicia modelos tanto para estudos teóricos como para estudos experimentais [42, 43]. Na Figura 4 podem ser visualizadas fórmulas estruturais de alguns tipos de ftalocianinas metálicas.

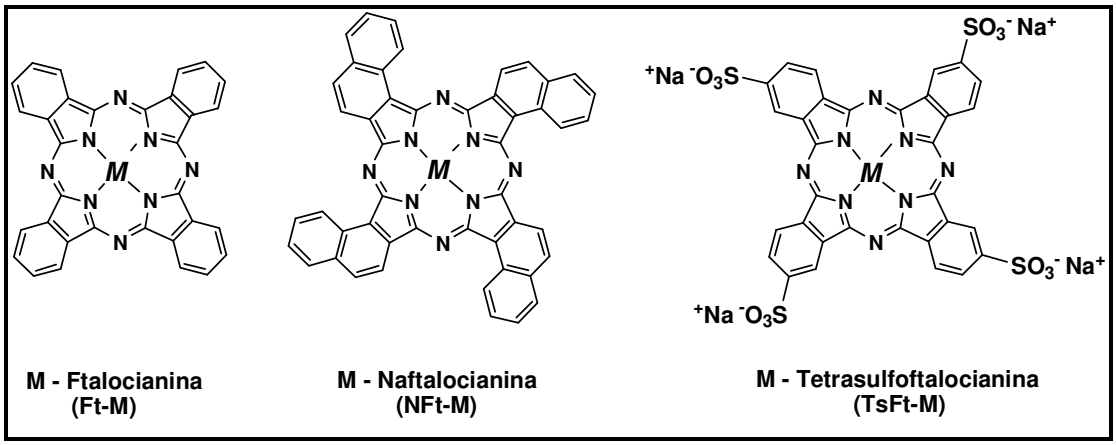

Figura 4 – Fórmulas estruturais de alguns tipos de ftalocianinas metálicas.

As ftalocianinas metálicas (Ft-M) e naftalocianina metálicas (NFt-M) são insolúveis em água, podendo ser incorporadas em eletrodos via sublimação a vácuo, precipitação ou mesmo por adsorção a partir de uma solução orgânica. Já as tetrasulfoftalocianias metálicas (TsFt-M) possuem como característica principal serem solúveis em água, podendo ser adsorvidas irreversivelmente em superfícies de grafite a partir de soluções aquosas [43]. As interações entre a molécula de O_2 e o metal (representado por **M**) presentes nas ftalocianinas podem formar complexos na proporção 1:1 ou 2:1 (relação metal/O_2), sendo que os vários tipos de estruturas propostas relatadas na literatura estão representadas na Figura 5 [43].

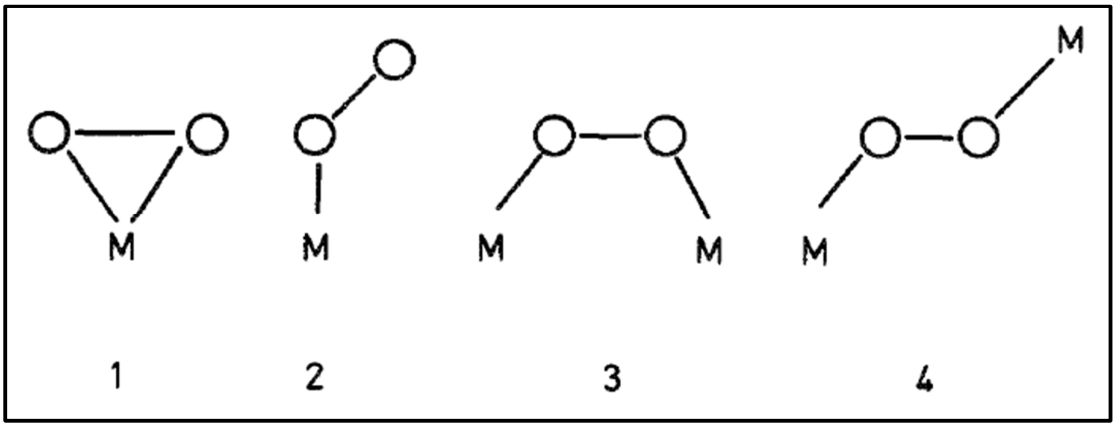

Figura 5 – Possíveis configurações entre uma molécula de O_2 e um metal presente em um complexo metálico.

Fonte: Zagal, J. H. **Coordination Chemistry Reviews**. p. 93, 1992.

As geometrias representadas por **1** (modelo de Griffiths) e **2** (modelo de Pauling) apresentam o mesmo padrão de ligação: ambas apresentam uma interação σ e uma interação π. No modelo de Griffiths a molécula de O_2 se liga de lado em relação ao metal, sendo formada uma ligação σ pela sobreposição dos orbitais π do O_2 e dz^2 do metal e ainda uma ligação π (retrodoação) entre os orbitais dπ do metal e os orbitais π^* parcialmente preenchidos do O_2. No modelo de Pauling é proposta uma interação com apenas um dos átomos de oxigênio do O_2 com o metal, formando assim um ângulo próximo a 120° na ligação entre os átomos de oxigênio. Desta forma, o orbital σ do O_2 doa densidade de elétrons para o orbital dz^2 do metal, formando uma ligação do tipo σ; ocorrendo também uma ligação π entre o orbital dπ do metal e o orbital π^* do O_2, com transferência de carga do metal para o O_2. A principal diferença entre os dois modelos se dá pela influência de fatores estéricos e a natureza da ligação σ formada [43].

As geometrias representadas por **3** (*cis*) e **4** (*trans*) (denominados modelos tipo ponte) podem ocorrer através das interações entre orbitais d do metal e π e π^* do O_2. Os fatores que podem governar estas duas geometrias são atribuídos às baixas simetrias dos orbitais singlete e triplete do O_2. No caso de ligantes macrocíclicos, por exemplo as ftalocianinas e porfirinas, efeitos estéricos podem revelar-se de grande importância, sendo que a geometria do tipo *trans* é conhecida por ocorrer em complexos diméricos de porfirinas [44]. Assim, a partir da adsorção do O_2 sobre o metal do macrocíclico pode ocorrer a transferência de elétrons seguindo os modelos anteriormente descritos; sendo que as possíveis rotas de cada modelo em meio ácido pode ser observada na Figura 6, segundo proposta apresentada por Yeager [45].

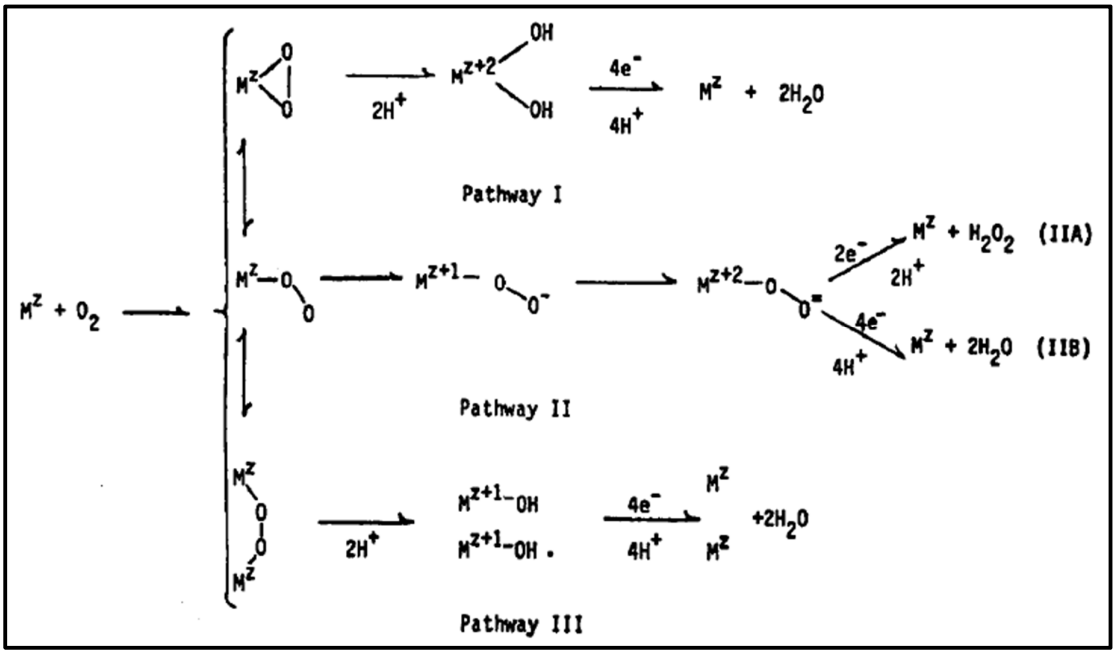

Figura 6 – Possíveis rotas para eletroredução de O_2 em eletrólito ácido.

FONTE: YEAGER, E. **Journal of Molecular Catalysis**. p. 17, 1986.

É possível notar pelos mecanismos propostos que tanto o modelo de Griffiths como os modelos de ponte (*cis* e *trans*) que numa primeira etapa ocorre a protonação da espécie O_2 adsorvida sobre o metal (denotado por $\mathbf{M^z}$), formando espécies hidroxiladas. Numa segunda etapa, ocorre a redução destas espécies hidroxiladas via reação envolvendo 4 elétrons e formando água como produto final. Também é possível observar que pelo modelo de Pauling existem dois caminhos possíveis, sendo que o caminho IIB também leva a formação de água via 4 elétrons. Segundo a proposta apresentada, a formação de H_2O_2 ocorre apenas através do segundo caminho envolvendo o modelo de Pauling (IIA). Na literatura também são reportados que o acoplamento entre a molécula de O_2 e macrocíclicos metálicos ocorre preferencialmente através do modelo de Pauling, uma vez que a estrutura apresenta pelos macrocíclico contribuem com um efeito de impedimento estérico; o qual inviabiliza a adsorção do O_2 através dos modelos de Griffiths e ponte [46].

A interação entre o metal e a molécula de O_2 é influenciada pela densidade de elétrons do metal, que por sua vez é afetada pela natureza dos seus ligantes, determinando a força de campo ligante. Desta maneira, não só a natureza da estrutura do macrocíclico, mas também a

habilidade do metal em se complexar com oxigênio irá afetar as características dos orbitais d do metal [45, 47].

Para um estudo mais preciso no intuito de se conhecer qual rota está sendo favorecida (formação de água ou formação de peróxido de hidrogênio) em determinado catalisador estudado, comumente são realizados estudos eletroquímicos utilizando-se um eletrodo do tipo disco rotatório (RDE, do inglês *Rotating Ring Electrode*) ou mesmo um eletrodo disco/anel rotatório (RRDE, do inglês *Rotating Ring/Disc Electrode*). Outra técnica muito utilizada para avaliação de catalisadores é a técnica de análise de superfície microscopia eletroquímica de varredura (SECM, do inglês *Scanning Electrochemical Microscopy*). Estas técnicas eletroquímicas são de extrema importância para um melhor entendimento e compreensão das etapas envolvidas no mecanismo da RRO, sendo estas técnicas brevemente descritas a seguir.

1.4 Eletrodo disco/anel rotatório (RRDE)

Estudos eletroquímicos visando uma análise cinética de reações complexas são comumente realizados utilizando-se um RDE ou mesmo um RRDE. Por ser constituído por dois eletrodos em um mesmo material, no RRDE é possível obter parâmetros cinéticos de diferentes mecanismos de uma mesma reação, que ocorrem em um dado material estudado. Por exemplo, seja uma reação genérica que ocorra no disco a partir de um reagente A, com a formação de um produto C e que tenha como um segundo caminho a formação de um intermediário B; sendo este intermediário detectado pelo anel e gerando a espécie E [48, 49]. Desta forma, as reações mencionadas seriam denotadas pelas Equações 9 (disco) e 10 (anel):

Reação no disco:

$$\begin{array}{c} A \rightarrow B \rightarrow C \\ \downarrow \\ \text{solução} \end{array} \qquad (9)$$

Reação no anel:

$$B \rightarrow E \qquad (10)$$

Assim, uma das principais aplicações do RRDE são os estudos das etapas do mecanismo da RRO, visando o entendimento dos mecanismos envolvidos desta reação no

desenvolvimento de novos catalisadores [34, 39, 50, 51]. Um esquema representativo do RRDE pode ser observado na Figura 7 [48].

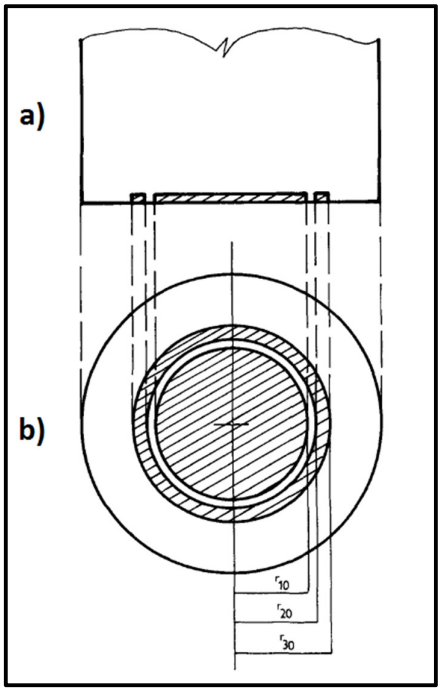

Figura 7 – Esquema ilustrativo de um RRDE: a) vista lateral e b) vista frontal (r_{10} raio do disco e r_{30} raio do anel).

Fonte: Opekar, F.; Beran P. **J. Electroanal. Chem.** p. 25, 1976

Uma explicação resumida a seguir será discutida para uma melhor compreensão dos estudos da RRO ao se utilizar um RRDE. Estudos utilizando este tipo de eletrodo baseiam-se no mecanismo hidrodinâmico, no qual as espécies a serem reduzidas (no caso da RRO o O_2 dissolvido no seio da solução) entram em contato com o eletrodo de trabalho 1 (disco), no qual é varrida uma determinada faixa de potencial onde ocorra a redução do O_2. Em seguida, através dos mecanismos de convecção e difusão os produtos gerados são encaminhados até o eletrodo 2 (anel), no qual é aplicado um potencial fixo em que detecta-se o peróxido de hidrogênio gerado no disco, por meio da reação de oxidação do peróxido de hidrogênio gerado. Através da relação das correntes obtidas no anel e no disco (levando-se em conta suas áreas geométricas) é possível obter uma indicação de qual etapa do mecanismo da RRO (via 2 ou 4 elétrons) está sendo favorecida [52].

Os mecanismos de convecção e difusão são responsáveis pela movimentação das espécies envolvidas (O_2) presentes na solução eletrólito suporte, sendo que o esquema

hidrodinâmico que ocorre nas proximidades da superfície do eletrodo está ilustrado na Figura 8 [53].

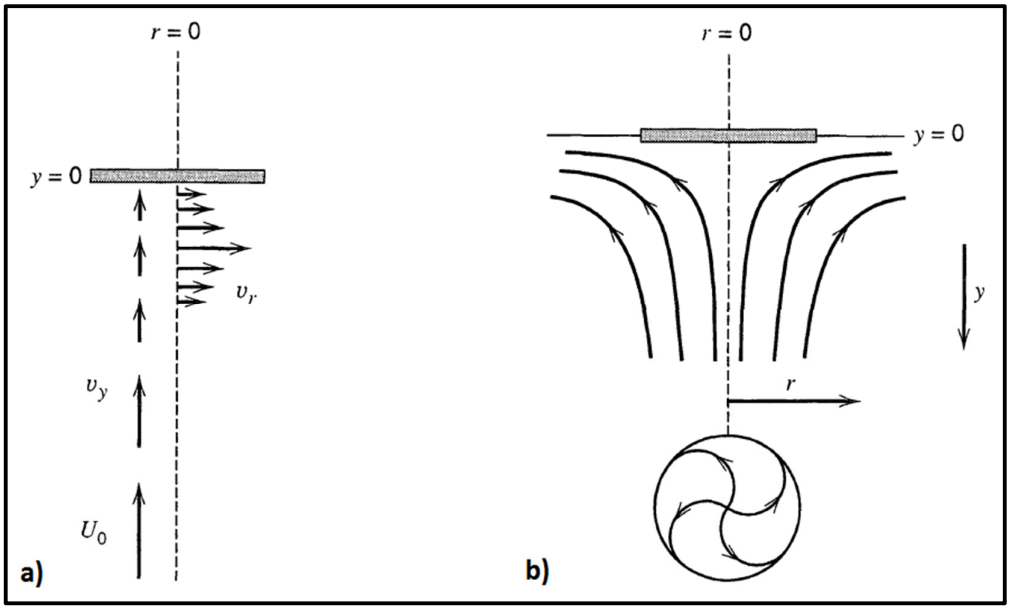

Figura 8 – a) Representação dos vetores de velocidade do fluido próximo ao disco rotatório e b) Esquema simplificado do fluxo de solução sobre um RRDE.

Fonte: Bard, A. J.; Faulkner, L. R. **Electrochemical methods.** p. 337, 2001

No esquema apresentado, pode-se observar que o fluxo de solução entra em contato primeiramente com a superfície do disco do eletrodo, onde é depositado o material (catalisador) a ser estudado e onde ocorre a RRO. O O_2 dissolvido na solução é reduzido e os possíveis produtos formados (H_2O e H_2O_2) a parir desta reação são encaminhados para a região do anel, o qual fica situado ao redor do disco de RRDE, como pôde ser visto na Figura 7. Na região do anel é aplicado um potencial fixo suficiente para que ocorra a oxidação de H_2O_2, regenerando assim o O_2 inicial. Assim, se H_2O_2 for formado na RRO será registrado um valor de corrente na região do anel proporcional a quantidade de H_2O_2 formado referente à oxidação do H_2O_2. Se ocorrer apenas a formação de água como produto da RRO, não será registrado nenhum valor de corrente na região do anel. Desta forma, aplicando uma varredura de potencial na região do disco (voltametria linear) é possível acompanhar, em diferentes valores de potencial aplicado ao disco, qual produto da RRO está sendo preferencialmente formado.

Uma análise comparativa a partir dos valores de corrente obtido na região do disco (utilizando um RDE ou um RRDE) pode ser feita através de equações desenvolvidas pelos pesquisadores Koutechý e Levich; as quais são apresentadas a seguir.

1.4.1 Equação de Koutecký-Levich

A partir dos resultados de voltametria linear obtidos experimentalmente, tanto utilizando um RDE como um RRDE, pode-se avaliar a tendência da RRO através da equação de Koutecký-Levich [53], descrita na Equação 11:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B.\omega^{1/2}} \tag{11}$$

sendo $\boldsymbol{i}$ a corrente obtida na região do disco, $\boldsymbol{i_k}$ a corrente cinética e $\boldsymbol{i_d}$ 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 ($\boldsymbol{\omega^{1/2}}$) e a constante $\boldsymbol{B}$, que é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de i^{-1} *vs.* $\omega^{1/2}$, conhecido como gráfico de Koutecký-Levich. A corrente de difusão e a corrente cinética são descritas pelas Equações 12 e 13, respectivamente:

$$\boldsymbol{i_d = 0,62.n.F.A.D_{O_2}^{2/3}.\nu^{-1/6}.C_{O_2}.\omega^{1/2}} \tag{12}$$

$$\boldsymbol{i_k = n.F.A.k.C_{O_2}} \tag{13}$$

sendo $\boldsymbol{n}$ o número de elétrons, $\boldsymbol{F}$ a constante de Faraday, $\boldsymbol{A}$ a área do disco do eletrodo, $\boldsymbol{D}$ o coeficiente de difusão do O_2, $\boldsymbol{\upsilon}$ a viscosidade cinemática da solução eletrólito suporte, $\boldsymbol{C_{O_2}}$ a concentração de O_2 dissolvida na solução eletrólito suporte e $\boldsymbol{k}$ a constante de velocidade da RRO.

Consequentemente, a partir das Equações 11 e 12 é possível observar que para uma mesma solução eletrólito suporte todas as grandezas mencionadas são constantes, com exceção apenas ao número de elétrons, que varia conforme o catalisador estudado. Assim, é

possível estudar o direcionamento da RRO para diferentes catalisadores traçando-se gráficos de Koutecký-Levich de diferentes catalisadores e inferir o direcionamento da RRO por comparação entre os diferentes coeficientes angulares das retas obtidas para cada um dos catalisadores analisados.

Muitos estudos envolvendo a utilização de compostos macrocíclicos metálicos vem sendo desenvolvidos com o intuito de aplicar estes compostos como catalisadores para a RRO. No próximo tópico são apresentados alguns destes estudos reportados na literatura.

1.5 Catalisadores derivados de macrocíclicos metálicos aplicados no estudo da RRO

Vários trabalhos encontrados na literatura reportam o uso do RRDE para avaliação e caracterização de novos materiais catalíticos com base em compostos macrocíclicos metálicos para a RRO; alguns destes trabalhos são brevemente apresentados nesta seção.

O primeiro trabalho reportado na literatura envolvendo a ftalocianina de cobalto em estudos da RRO para utilização em células a combustível foi reportado por Jasinski [54]. Neste trabalho, o autor utilizou um eletrodo formado por uma mistura de carbono, ftalocianina de cobalto e Teflon, depositados sobre um eletrodo de tela de níquel e obteve resultados satisfatórios para aplicação deste material como cátodo em células a combustível. No trabalho de revisão feito por Zagal [43], o autor cita o efeito catalítico de várias ftalocianinas metálicas utilizadas em reações eletroquímicas, de onde foram retiradas as propostas de acoplamento entre moléculas de O_2 e o metal de um complexo macrocíclico, demonstrado na seção 1.3.1. Neste trabalho também se encontram propostas de atividade eletrocatalítica em função dos orbitais destes complexos macrocíclicos, bem como outros tipos de reações; tais como a oxidação eletroquímica de hidroxiamina e de mercaptoetanol.

Song e Zhang [21] descreveram em um capítulo de livro os efeitos eletrocatalíticos envolvidos na RRO de vários tipos de catalisadores, entre eles as ftalocianinas metálicas. Pode-se encontrar uma proposta do mecanismo de catálise redox, onde num primeiro momento forma-se um aduto entre a molécula de O_2 e o centro metálico do complexo macrocíclico, como descrito pelas Equações 16, 17 e 18:

$$[LM^{II}] + O_2 \leftrightarrow [LM^{\delta+} ..... O_2^{\delta-}] \quad (14)$$

$$[LM^{\delta+} ..... O_2^{\delta-}] + H^+ \rightarrow [LM^{III} ..... O_2H]^+ \quad (15)$$

$$[LM^{III} ..... O_2H]^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow [LM^{II}] + H_2O_2 \quad (16)$$

Com a adição de prótons presente na solução eletrólito suporte, juntamente com a transferência de elétrons, é possível produzir peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio pode ser o produto final da reação ou pode ser ainda reduzido para produzir água, dependendo do composto macrocíclico metálico utilizado. Também pode ser encontrada uma relação de atividade destes compostos com respeito ao metal central do complexo, seguindo a ordem: Fe>Co>Mn>Ni>Cu. Para um mesmo metal central, os átomos quelantes presentes em diferentes macrocíclicos podem mudar a atividade catalítica da RRO. Por exemplo, a sequência de atividade apresentada para complexos contendo o metal Fe seguem a ordem: N_4>N_2O_2> N_2S_2>O_4≈S_4 (inativos); para os complexos com metal Co: N_2O_2>N_4>N_2S_2>O_4≈S_4; complexos com o metal Cu: N_2>O_4> N_2O_2>N_2S_1>S_4 e complexos com metal Ni: O_4> N_2O_2>N_2S_2>N_4 [21].

Bouwkamp-Wijnoltz, Visscher e van Veen [55] estudaram a pirólise das tetrafenilporfirinas de cobalto (TFP-Co) e de cobre (TFP-Cu) em eletrólito ácido. O tratamento térmico do material catalítico (em reator de fluxo a 700 ^oC por 2 h) se deu pela mistura do macrocíclico suportado em carbono, separadamente. Durante este tratamento, os complexos metálicos perdem sua estrutura de anéis aromáticos, restando somente unidades do tipo metal-nitrogênio (M-N_4), ligando-se quimicamente a superfície do carbono, utilizado como suporte. Os autores concluíram que a reação via 4 elétrons teve um papel importante em altos valores de potencial, obtendo baixos valores de corrente. Porém, em baixos valores de potencial predominou a reação via 2 elétrons, com a geração de peróxido de hidrogênio.

Em um estudo sobre a incorporação dos modificadores ftalocianinas de cobalto e de ferro (separadamente ou misturadas entre si) em carbono do tipo Ketjen, Bambagioni *et al.* [56] também verificaram que a pirolise dos catalisadores a 600 ^oC geraram unidades do tipo metal-nitrogênio (M-N_4). Catalisadores pirolisados a 800 ^oC resultaram em partículas metálicas nanoestruturadas, óxidos metálicos ou ligas entre os metais estudados. Os estudos eletroquímicos da RRO utilizando um RDE em meio alcalino revelaram que os catalisadores pirolisados a 800 ^oC possuem uma atividade catalítica superior ao observado para o carbono sem modificador. Os catalisadores pirolisados a 600 ^oC demonstraram uma atividade catalítica ainda maior, com comportamento voltamétrico similar ao obtido para o catalisador

padrão comercial para reação de 4 elétrons, catalisador este a base de platina (Pt/C, da E-TEK).

Guillet *et al*. [57] estudaram a incorporação da tetrametoxifenilporfirina de cobalto (TMFP-Co) em carbono (Vulcan XC 72-R), que foi primeiramente pirolisado a 900 ^{o}C por 2 h em atmosfera inerte. Os resultados de análise utilizando um RRDE obtidos em meio ácido (H_2SO_4 e pH = 1) revelaram que a incorporação do modificador TMFP-Co (até 0,2 % de massa em relação ao Co) tiveram um importante efeito catalítico na RRO, em relação ao deslocamento de potencial, porém sem grandes diferenças na geração de H_2O_2. Porém, quando a quantidade do modificador foi maior do que 0,2 %, a geração de H_2O_2 diminui gradativamente conforme se aumentou a quantidade do modificador. Uma possível explicação levantada pelos autores foi que com o aumento de sítios ativos de Co, o H_2O_2 produzido foi novamente reduzido em outro sítio catalítico antes de deixar a camada catalítica em direção ao seio da solução. Este evento de reações consecutivas envolvendo 2 elétrons seria favorecida pelo aumento de sítios catalíticos, devido ao aumento de Co incorporado.

Uma importante técnica que vem se destacando nos últimos anos com relação à caracterização dos catalisadores desenvolvidos para os estudos da RRO é a microscopia eletroquímica de varredura. A seguir, são apresentados alguns conceitos envolvendo esta técnica.

1.6 Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

O surgimento do microscópio eletroquímico de varredura é atribuído aos pesquisadores Royce C. Engstrom e Allen J. Bard que, em meados dos anos 80, reportaram os primeiros trabalhos envolvendo o uso de um ultramicroeletrodo (UME) para o estudo das superfícies de macroeletrodos. Em 1986 Engstrom *et al.* [58] utilizaram um UME como um sensor a fim de se obter o perfil de concentração referente à camada de difusão na interface de um microelétrodo. Em 1989 Kwak e Bard [59] cunharam o termo *"Scanning Electrochemical Microscopy"* em um trabalho que reportou uma descrição quantitativa da corrente limite difusional utilizando um UME sobre um macroeletrodo planar [59].

Basicamente, a microscopia eletroquímica de varredura consiste no monitoramento de um sinal de corrente ou potencial proveniente de uma ponta-de-prova (do inglês *tip*, sendo

este adotado daqui por diante) constituído por um UME e posicionado próximo à superfície de um eletrodo (também chamado como substrato), ambos imersos em uma solução. A partir dos sinais coletados, é possível obter informações das interfaces em estudos, tais como propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas. É possível obter imagens com resolução micrométrica utilizando-se uma controladora que promova o deslocamento do *tip* nas direções X, Y e Z com velocidades constantes na ordem de $\mu m.s^{-1}$. O deslocamento do *tip* é feito em relação ao substrato que pode estar polarizado ou não, dependendo da natureza da análise envolvida. A corrente obtida no *tip*, quando se aplica um potencial constante, é proveniente de processos faradaicos que ocorrem com espécies eletroativas adicionadas à solução ou provenientes do substrato, bem como devido à distância entre o *tip* e o substrato [60-62]. Devido à sua versatilidade, podem ser utilizados vários modos de operação, podendo-se destacar os modos "*feedback*", "*generation-collection*" e "*collection-generation*".

No modo *feedback* o *tip* é polarizado em um dado potencial onde ocorra uma reação eletroquímica, sendo posicionado próximo ao substrato. As medidas são realizadas utilizando um mediador redox inserido na solução, o qual deve ser selecionado em função da informação requerida e do substrato estudado. Quando o *tip* está afastado do substrato, a corrente obtida é relacionada apenas com as espécies eletroativas que chegam à sua superfície (R), sendo independente da natureza do substrato. Ao se aproximar o *tip* de um substrato condutor o produto formado na superfície do *tip* (O), representado na Equação 14, difunde até a superfície do substrato, ocorrendo a reação reversa (regeneração de R), representado na Equação 15. Este fenômeno é denominado *feedback* positivo.

$$R - ne^- \rightarrow O \qquad (17)$$

$$O + ne^- \rightarrow R \qquad (18)$$

Os valores de corrente provenientes deste processo são registrados em função da distância Z em relação ao substrato, obtendo-se um gráfico de corrente *vs.* distância (i *vs.* d). O gráfico obtido é denominado como curva de aproximação de onde podem ser obtidas informações sobre o perfil e reatividade do substrato, bem como revelar a distância exata de separação entre o *tip* e o substrato. Um segundo procedimento seria a aproximação do *tip* sobre um substrato não condutor (isolante), procedimento denominado *feedback* negativo. Neste caso, as espécies formadas no *tip* (O) não podem ser regeneradas na superfície do substrato, ocorrendo uma diminuição de corrente com a aproximação do *tip* em relação ao

substrato. A quantidade de espécies eletroativas provenientes do seio da solução diminui, provocando assim uma diminuição nos valores de corrente obtidos [63]. Na Figura 9 é possível observar as representações dos modos de operação e exemplos das respectivas curvas de aproximação: (a) modo *feedback* positivo e (b) modo *feedback* negativo.

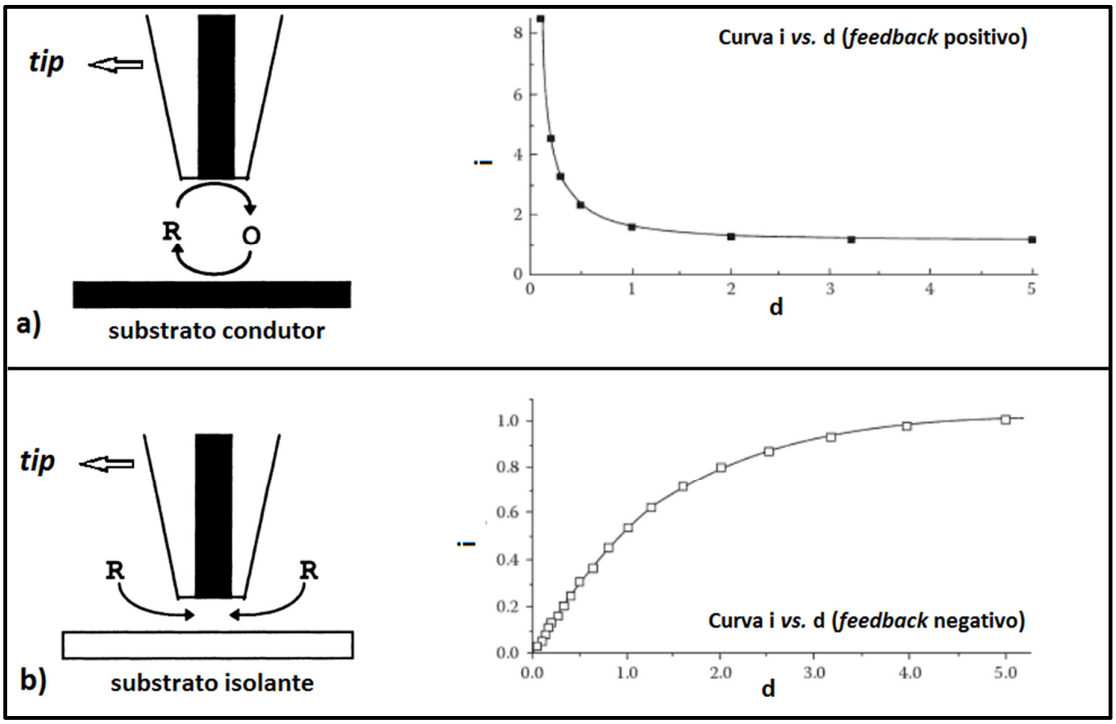

Figura 9 – Ilustrações da aproximação de um *tip* sobre um substrato e respectivos gráfico das curvas de aproximação nos modos: a) *feedback* positivo e b) *feedback* negativo.

Nos modos "*generation/collection*" e "*collection/generation*" (GC e CG, respectivamente) o mediador redox não é inserido na solução, sendo esta espécie gerada em um dos eletrodos de trabalho e coletada no outro eletrodo de trabalho. Se um composto é reduzido (ou oxidado) na superfície do substrato este pode ser detectado no *tip*, sendo este processo denominado "*sample-generation/tip-collection*" (SG/TC). Neste modo, o *tip* opera como "gerador" e o substrato como "coletor" e devido a grande diferença de tamanho entre o *tip* e o substrato, a eficiência de coleção pode chegar próxima a 100% para espécies estáveis formadas. No caso inverso (CG), o *tip* é utilizado como "coletor" e o substrato como "gerador", obtendo-se nesse caso o perfil de concentração de espécies geradas ou consumidas ou mesmo um mapeamento da superfície do substrato (controlando-se o *tip* no posicionamento em relação às ordenadas X e Y, em relação ao substrato). Estes modos de operação são muito utilizados em estudos cinéticos de filmes depositados sobre os substratos,

obtenção de informações sobre mecanismos de reação, determinação de coeficientes de difusão, entre outros [64]. Na Figura 10 é possível observar uma representação do mecanismo de detecção de H_2O_2 eletrogerado pela RRO utilizando SECM no modo SG/TC.

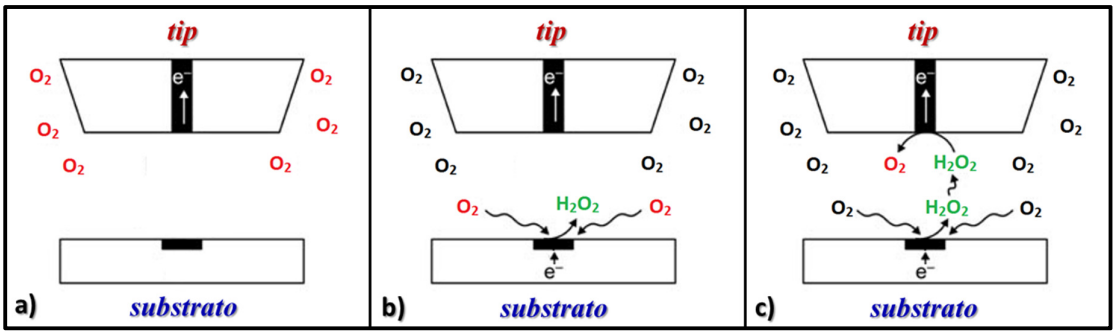

Figura 10 – Modo SG/TC de análise da RRO utilizando um SECM: a) substrato não polarizado, b) O_2 reduzido no substrato polarizado e c) detecção do H_2O_2 formado no *tip*.

Neste exemplo de aplicação do SECM no modo SG/TC, primeiramente a solução eletrólito suporte é saturada com gás O_2. Enquanto o substrato, contendo o catalisador a ser estudado, não for polarizado em potencial suficiente para ocorrer a RRO não é registrada nenhuma corrente no *tip*. Quando se polariza o substrato de tal modo que ocorra a RRO, o O_2 difunde do seio da solução até a superfície do substrato, sendo reduzido a H_2O_2. Em seguida, o H_2O_2 formado é difundido na solução e encontra a superfície do *tip* que está polarizado de forma a oxidar o H_2O_2, sendo assim registrado um valor de corrente proporcional ao H_2O_2 formado e regenerando o O_2 de volta à solução. Com a movimentação do *tip* sobre a superfície do substrato é possível obter uma imagem tridimensional da atividade catalítica do catalisador estudado, sendo esta imagem denominada imagem SECM.

Trabalhos reportados na literatura envolvendo a técnica SECM são apresentados na próxima seção e em seguida são apresentados trabalhos que visaram o desenvolvimento e aplicação de novos catalisadores para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*.

1.7 Aplicação da microscopia eletroquímica de varredura na análise de catalisadores para a RRO

Como mencionado anteriormente, a técnica SECM tem como uma de suas aplicações o estudo de catalisadores visando a RRO. Assunção *et al.* [65] fizeram um estudo de comparação entre dois materiais suporte a base de carbono utilizados para o ancoramento de diversos tipos de modificadores visando a RRO. O estudo realizado em solução básica utilizando um RRDE revelou que o carbono Printex 6L produziu uma maior quantidade de H_2O_2 se comparado ao carbono Vulcan XR-72 R, com uma eletrogeração de H_2O_2 de 88 % e 51 %, respectivamente. As medidas de SECM destes carbonos confirmaram a maior quantidade de H_2O_2 formada pelo catalisador Printex 6L através das imagens obtidas, onde foi possível observar que os valores de corrente do *tip* alcançaram um máximo de 80 nA; enquanto para o catalisador Vulcan XR-72 R o valor máximo atingido foi em torno de 39 nA.

Dobrzeniecka *et al.* [66] por meio da microscopia eletroquímica de varredura no modo de competição redox (abreviado por RC-SECM) e também utilizando um RRDE estudaram três catalisadores: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (abreviado por MWCNTs), protoporfirina de cobalto (P-Co) e um compósito MWCNTs/P-Co em tampão fosfato 0,1 M e pH 7,4. Os resultados utilizando o RRDE demonstraram um efeito catalítico do catalisador MWCNTs/P-Co em comparação ao MWCNTs sem modificação, com um deslocamento nos valores de potencial da RRO no sentido de valores menos negativos. Os resultados de RC-SECM somados aos resultados de RRDE demonstraram que o produto preferencial formado pelo catalisador MWCNTs foi H_2O_2 e que a presença do modificador P-Co presente no catalisador MWCNTs/P-Co contribuiu para a decomposição química do H_2O_2 eletrogerado, sendo que a contribuição da eletroredução do H_2O_2 desempenhou um papel menor.

Okunola e *et al.* [67] estudaram a atividade eletrocatalítica localizada de porfirinas metálicas contendo os metais manganês, ferro e cobalto (TTP-Mn, TTP-Fe e TTP-Co) utilizando o modo de competição redox a partir de imagens SECM (RC-SECM) em solução de tampão fosfato 0,1 M e pH 7,25. Os autores adquiriram imagens SECM em três diferentes potenciais referentes à RRO: -200, -400 e -600 mV (em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl) e observaram que para o catalisador TTP-Mn com o aumento do potencial ocorreu um aumento da corrente na imagem observada, indicando uma maior eletrogeração de H_2O_2. Uma comparação entre os resultados obtidos no potencial de -600 mV mostrou que o

catalisador TTP-Mn revelou ser o catalisador mais ativo na RRO, seguido pelo catalisador TTP-Fe e, para surpresa dos autores, o catalisador TTP-Co exibiu a menor atividade; uma vez que este catalisador é conhecido por ser um bom catalisador da RRO.

1.8 Eletrodos de difusão gasosa: geração de H_2O_2 e aplicação na degradação de compostos orgânicos

Medidas eletroquímicas utilizando RRDE provam ser uma interessante e eficiente ferramenta na avaliação de novos catalisadores para RRO, para posterior aplicação dos melhores catalisadores desenvolvidos para eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ* a partir de um eletrodo de difusão gasosa (EDG). Assumpção *et al.* [34] estudaram o efeito da incorporação do óxido de cério no catalisador carbono Vulcan, preparado através do método dos precursores poliméricos. Os autores estudaram primeiramente a incorporação de diferentes teores de óxido de cério empregando o uso do RRDE em solução eletrólito suporte NaOH 1,0 M. A partir do melhor resultado obtido, realizaram experimentos de geração de H_2O_2 utilizando EDG com e sem o óxido em célula eletroquímica. Os resultados obtidos confirmaram que o EDG contendo óxido obteve melhores resultados referente à eletrogeração de H_2O_2, atingindo uma concentração final de H_2O_2 em solução duas vezes maior em comparação ao catalisador carbono Vulcan sem modificador. Assim, os autores demonstraram que estudos de novos catalisadores utilizando RRDE mostram-se promissores para eletrogeração de H_2O_2 utilizando um EDG.

Vários estudos de eletrogeração de H_2O_2 utilizando EDG em células eletroquímicas e sua aplicação na degradação de compostos orgânicos pode ser encontrada na literatura, tais como trabalhos de degradação de corantes têxteis [19]; ou mesmo a eletrogeração de H_2O_2 utilizando EDG em reatores eletroquímicos do tipo reator em fluxo [16] e suas aplicações na degradação de fármacos, tais como diclofenaco [18] e ranitidina [17].

Diante do contexto até aqui apresentado, o estudo desenvolvido neste trabalho refere-se ao desenvolvimento de novos catalisadores para a RRO utilizando ftalocianinas metálicas incorporadas em suporte de carbono visando a eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio. Para isso, foram realizados experimentos eletroquímicos utilizando RRDE e a técnica SECM. Diferentemente da maioria dos trabalhos reportados na literatura, não foi

realizado nenhum tipo de tratamento térmico dos compostos estudados. Os experimentos foram realizados em meio ácido com intuito de, no futuro, os melhores catalisadores serem aplicados na modificação de EDGs visando a eletrogeração de H_2O_2 *in situ* em células eletroquímicas e em reatores eletroquímicos e serem aplicados em POAs, viabilizando a aplicação de experimentos do tipo Fenton.

2 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho foram avaliar catalisadores contendo os modificadores ftalocianinas de manganês, ferro, cobre e cobalto (separadamente) suportados em matriz (material suporte) de carbono Printex 6L no estudo da reação de redução de oxigênio (RRO), visando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio como produto principal. Para caracterização e avaliação da incorporação dos modificadores utilizou-se as técnicas de fluorescência de raios X (XRF) e eletroquímica, por voltametria cíclica, respectivamente. Para determinação dos produtos da RRO foram realizados experimentos eletroquímicos de voltametria linear bem como cálculos para determinar o direcionamento dos produtos gerados: água ou peróxido de hidrogênio.

Medidas de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) foram feitas com intuito de comprovar o efeito catalítico do catalisador contendo o modificador mais promissor alcançado; verificando também a distribuição deste modificador sobre a superfície do material suporte utilizado através das imagens SECM obtidas.

3 Parte experimental

Esta seção foi subdividida em 5 tópicos, os quais contém as descrições dos materiais e reagentes utilizados, preparação e caracterização dos catalisadores, preparação/formação da microcamada porosa, medidas eletroquímicas utilizando eletrodo de disco-anel rotatório e medidas de microscopia eletroquímica de varredura, respectivamente.

3.1 Materiais e reagentes

O catalisador Printex 6L (denominado aqui apenas como matriz Printex, da Degussa do Brasil Ltda) foi utilizado como catalisador padrão para eletrogeração de H_2O_2. O Printex também foi utilizado como matriz suporte para os diferentes modificadores macrocíclicos a base de ftalocianina contendo diferentes metais: manganês (II), ferro (II), cobre (II) e cobalto (II); ambos com 99% de pureza (Sigma-Aldrich). As fórmulas estruturais das ftalocianinas metálicas utilizadas podem ser observadas na Figura 11. Como catalisador padrão para eletrogeração de H_2O utilizou-se o Vulcan XC-72 contendo 20% de platina (m/m) (abreviado neste texto como Pt/C, da marca E-TEK).

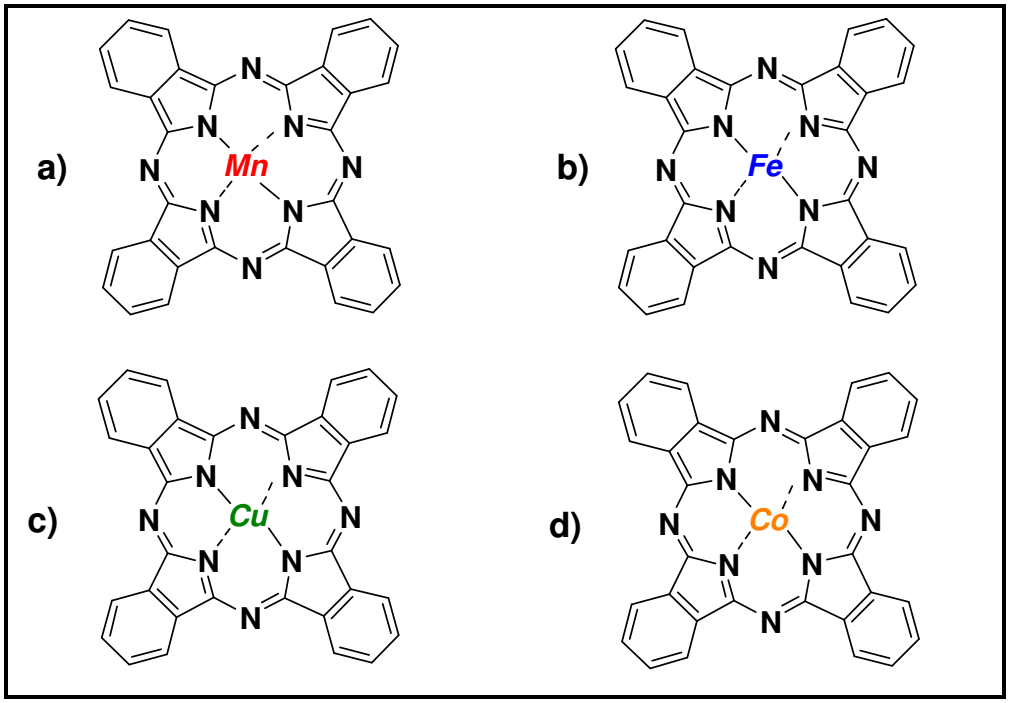

Figura 11 – Fórmulas estruturas das ftalocianinas contendo como centros metálicos: a) manganês, b) ferro, c) cobre e d) cobalto.

Os demais reagentes utilizados foram: álcool isopropílico 99,5% (J. T. Baker), ácido sulfúrico 97,8% (J. T. Baker), sulfato de potássio 99% (Synth), solução de Nafion® 5% (v/v, Sigma-Aldrich), ferricianeto de potássio 99% (Synth) e água ultrapura (Milli-Q, Millipore 18 MΩ.cm). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tipo de purificação prévia.

3.2 Preparação e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores contendo ftalocianina de manganês (II) (Ft-Mn), ftalocianina de ferro (II) (Ft-Fe), ftalocianina de cobre (II) (Ft-Cu) e ftalocianina de cobalto (II) (Ft-Co) foram preparados em diferentes teores (m/m) em relação à matriz Printex, com teores de 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 e 10% do modificador em relação à matriz.

O procedimento de preparação dos catalisadores foi realizado adicionando-se o modificador (Ft-Mn ou Ft-Fe ou Ft-Cu ou Ft-Co) na matriz Printex nas proporções anteriormente citadas, totalizando 2,0 g de catalisador (modificador + matriz). Em seguida, acrescentou-se 20 mL de álcool isopropílico e deixou-se a suspensão formada em agitação

magnética por 1h. Em seguida, a mistura catalisador + álcool isopropílico foi colocada em estufa por cerca de 2 h à 60 ^{o}C e logo em seguida à 100 ^{o}C por cerca de 1h, para total evaporação do álcool isopropílico. Depois da retirada dos catalisadores da estufa, estes foram macerados com auxílio de um almofariz e em seguida foram caracterizados pela técnica de Fluorescência de Raios X (XRF).

Para a caracterização dos catalisadores obtidos, pesou-se 300 mg de cada um dos catalisadores preparados e realizou-se medidas de XRF. As análises foram feitas em um equipamento MiniPal 4 modelo PW 4024 com tudo de raio X de Ródio, da PANalytical B.V. (Almelo, Holanda). Foram utilizados 4 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. A partir dos espectros obtidos, foi feita uma análise semi-quantitativa em relação às áreas dos picos referentes aos sinais de emissão de fluorescência dos metais presentes no composto macrocíclico (manganês, ferro, cobalto ou cobre).

3.3 Obtenção da microcamada porosa

As microcamadas porosas dos catalisadores estudados foram preparadas conforme trabalho reportado pelo nosso grupo de pesquisa (GPEA – Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais) [68], sendo descrito detalhadamente a seguir.

A formação das microcamadas foi feita a partir de dispersões dos catalisadores, contendo ou não os modificadores, em água ultrapura na proporção de 1,0 mg/1,0 mL (catalisador/água) dentro de um Becker de vidro, colocando-se em banho ultrassônico (modelo Soni-top 404A, potência máxima de 200 W, da Soni-tech) por cerca de 15 minutos. Coletou-se 20 µl dessa dispersão (mantida em banho ultrassônico) e depositou-se sobre o disco de carbono vítreo do RRDE. A secagem da gota formada sobre o eletrodo foi feita com fluxo constante de N_2 a 1,0 mL min^{-1} até obter-se um filme fino e seco.

Depositou-se 20 µl de uma solução 0,05% de Nafion® (solução preparada a partir de uma solução padrão comercial 5,0 % de Nafion®, da Sigma-Aldrich) sobre a microcamada de catalisador previamente depositada e logo em seguida fez-se a secagem com N_2, do mesmo modo descrito anteriormente.

Para as medidas de SECM, a metodologia de preparação das microcamadas porosas foi feita conforme citado anteriormente; porém foram depositados 5,0 μL da dispersão do catalisador ao invés de 20 μL sobre o eletrodo de carbono vítreo, bem como 5 μL de solução 0,05% de Nafion®. Os procedimentos de secagem foram mantidos os mesmos citados anteriormente.

3.4 Medidas eletroquímicas utilizando eletrodo disco/anel rotatório (RRDE)

Os experimentos eletroquímicos utilizando RRDE foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos contendo os eletrodos separados; sendo o eletrodo de trabalho o RRDE, o contra eletrodo uma placa de platina e como eletrodo referência foi usado um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Todos os potenciais descritos neste trabalho estão relacionados ao ECS, salvo quando discriminados. O eletrólito suporte utilizado em todos os experimentos foi 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4, totalizando 150 mL.

Os ensaios eletroquímicos de avaliação dos modificadores misturados em diferentes proporções na matriz de catalisador Printex foram realizados utilizando-se a técnica da microcamada porosa (descrita na sessão 3.3) depositada sobre o RRDE (disco de carbono vítreo e anel de platina) da Pine, modelo E7R9 (diâmetro do disco de 5,61 mm e coeficiente de coleção N = 0,37) acoplado a um módulo RRDE Pine 616 e este acoplado a um bi-potenciostato Autolab PGSTAT-302N.

Primeiramente, borbulhou-se gás N_2 por no mínimo 20 minutos na solução eletrólito suporte e manteve-se o fluxo de N_2 sobre esta solução durante as medidas de voltametria cíclica e linear, evitando-se assim a presença de O_2. A fim de se obter um filme mais estável e livre de possíveis traços de álcool presente na solução padrão de Nafion®, foram obtidos voltamogramas cíclicos na faixa de potencial de +0,6 a -0,6 V com velocidade de varredura de 1,0 V s^{-1} até que houvesse uma sobreposição dos últimos voltamogramas obtidos (total de 50 ciclos). Em seguida, para caracterização eletroquímica das microcamadas formadas, foram obtidos voltamogramas na mesma faixa de potencial, porém com velocidades de varredura de

10, 50 e 100 mV s^{-1}. Com exceção para a microcamada do catalisador Pt/C, onde a faixa de potencial utilizada foi de + 0,9 V a -0,35 V.

Ainda em atmosfera de gás N_2, foram realizadas medidas de voltametria linear. Os parâmetros experimentais foram: faixa de potencial de +0,4 a -0,8 V, velocidade de varredura de 5,0 mV s^{-1} e manteve-se um potencial aplicado de +1,0 V ao eletrodo anel de platina para detecção de H_2O_2 formado na região da microcamada. Neste valor de potencial, a detecção de H_2O_2 é limitada por difusão. Com exceção para a microcamada do catalisador Pt/C, onde a faixa de potencial utilizada foi de + 1,0 V a - 0,3 V. Durante as medidas o eletrodo de trabalho RRDE foi rotacionado à velocidade constante durante cada uma das medidas, sendo obtidos voltamogramas lineares nas velocidades de 100, 400, 900, 1.600 e 2.500 rpm.

Em seguida, borbulhou-se gás O_2 por no mínimo 40 minutos (para completa saturação da solução eletrólito suporte) e manteve-se o fluxo de O_2 sobre a solução eletrólito suporte durante as medidas de voltametria linear. Todos os parâmetros experimentais foram mantidos os mesmos mencionados anteriormente para voltametria linear em atmosfera de N_2.

3.5 Medidas de microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

As medidas utilizando microscopia eletroquímica de varredura (SECM) foram realizadas com o intuito de observar e estudar, através das imagens obtidas das superfícies das microcamadas porosas dos catalisadores, a influência da presença do modificador ftalocianina de cobalto II em relação à matriz Printex. Todas as imagens obtidas e descritas neste trabalho foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Mauro Bertotti, do grupo de pesquisa LSEME (Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos), no IQ/USP.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um microscópio eletroquímico de varredura da Sensolytics, Bochum, equipado com um módulo de alta resolução. Como ponta-de-prova (do inglês *tip*, terminologia que será adotada daqui por diante) utilizou-se um ultramicroeletrodo (UME) com microdisco de platina. Para sua confecção empregou-se um puxador de micropipeta mecânico modelo P-97 Flaming/Brown (Sutter Instrument Company).

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de quatro eletrodos: *tip* de platina (r = 10 µm e RG = 10) e substrato de carbono vítreo (r = 1 mm), fio

de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência ECS. Como eletrólito suporte utilizou-se uma solução de 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 + 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4, totalizando um volume de 1,0 mL e borbulhou-se gás O_2 na solução eletrólito suporte por no mínimo 40 min. Os catalisadores foram depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo seguindo procedimento descrito anteriormente (seção 3.3).

Primeiramente, realizou-se uma curva de aproximação, no modo *feedback* negativo. Após esse procedimento, o *tip* foi posicionado a 50 µm do substrato para aquisição das imagens SECM. Primeiramente obteve-se uma imagem da microcamada a ser analisada sem polarização do substrato de carbono vítreo. Em seguida, foram obtidas imagens polarizando-se o substrato em -0,2 V ou em -0,8 V, sendo as imagens SECM (300 µm x 300 µm) obtidas com passos de varredura de 20 µm. O *tip* foi polarizado em + 1,0 V para detecção do H_2O_2 formado durante a varredura da superfície da microcamada porosa. Ressalta-se que a solução de eletrólito suporte (saturada com O_2) foi trocada para obtenção de cada imagem obtida neste trabalho. A obtenção das três imagens SECM de cada catalisador foi realizada sempre numa mesma região da microcamada porosa analisada.

4 Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho; sendo esta seção dividida em 3 subseções. Primeiramente são apresentadas as caracterizações e semi-quantificação dos modificadores macrocíclicos presentes nos catalisadores utilizando a técnica de XRF (subseção 4.1). Em seguida (subseção 4.2), são apresentados os resultados de caracterização eletroquímica em meio ácido por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) e os estudos eletroquímicos da RRO em meio ácido dos catalisadores utilizando um RRDE por meio da técnica de voltametria linear (VL) de todos os catalisadores preparados e estudados neste trabalho. Na última subseção (4.3) são mostradas as imagens SECM do melhor catalisador analisado, o qual foi escolhido a partir dos resultados obtidos de RRDE. As imagens SECM adquiridas para este catalisador foram comparadas com as imagens SECM da matriz Printex, nas mesmas condições experimentais.

4.1 Caracterização dos catalisadores por fluorescência de raios X (XRF)

Como descrito na subseção 3.2, os catalisadores (em pó) contendo os modificadores Ft-Mn, Ft-Fe, Ft-Cu e Ft-Co foram caracterizados utilizando-se a técnica de XRF. Como previamente descrito, foram utilizados (alternadamente) 4 filtros para a radiação de raios X incidentes na amostra; porém, para efeito de comparação e análise semi-quantitativa dos materiais contendo os modificadores macrocíclicos, os dados analisados e mostrados neste trabalho referem-se somente aos espectros coletados utilizando-se o filtro Ominian 1 (filtro de Ag, de 30 kV). É possível observar os espectros de emissão de fluorescência de raios X obtidos para todos os catalisadores preparados contendo os modificadores estudados: Ft-Mn (Figura 12), Ft-Fe (Figura 13), Ft-Cu (Figura 14) e Ft-Co (Figura 15). Os pares de picos mais intensos presentes em todos os espectros (na faixa de 6,0 a 9,0 keV) são provenientes dos metais presentes nos centros metálicos de cada um dos modificadores macrocíclicos estudado, como descrito a seguir.

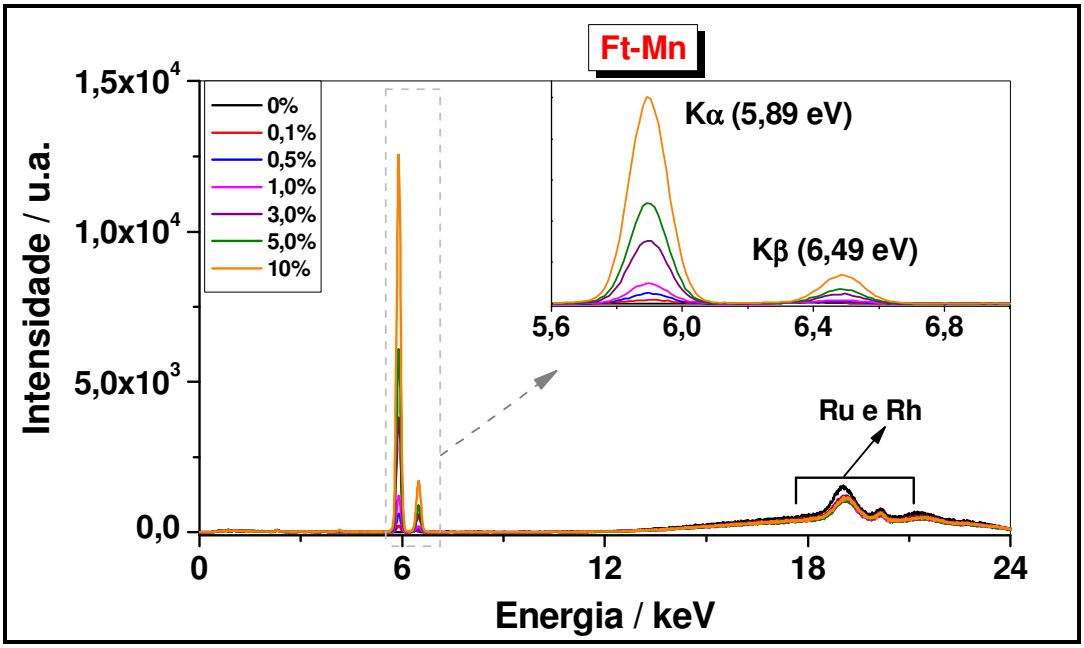

Figura 12 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Mn, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV).

Em destaque na Figura 12 observa-se uma ampliação feita na região das linhas de emissão de fluorescência de raios X provenientes das linhas Kα em 5,89 keV e Kβ em 6,49 keV, referentes ao metal manganês presente no centro metálico do modificador Ft-Mn. Os valores tabelados para este metal são Kα em 5,894 keV e Kβ em 6,489 keV, demonstrando assim que os valores experimentais coincidem com os valores tabelados. Nota-se também que a intensidade dos picos é proporcional ao aumento da quantidade do modificador incorporado à matriz Printex; ou seja, quanto maior a quantidade de modificador adicionada ao Printex maior o pico obtido proveniente da linha de emissão de fluorescência de raios X.

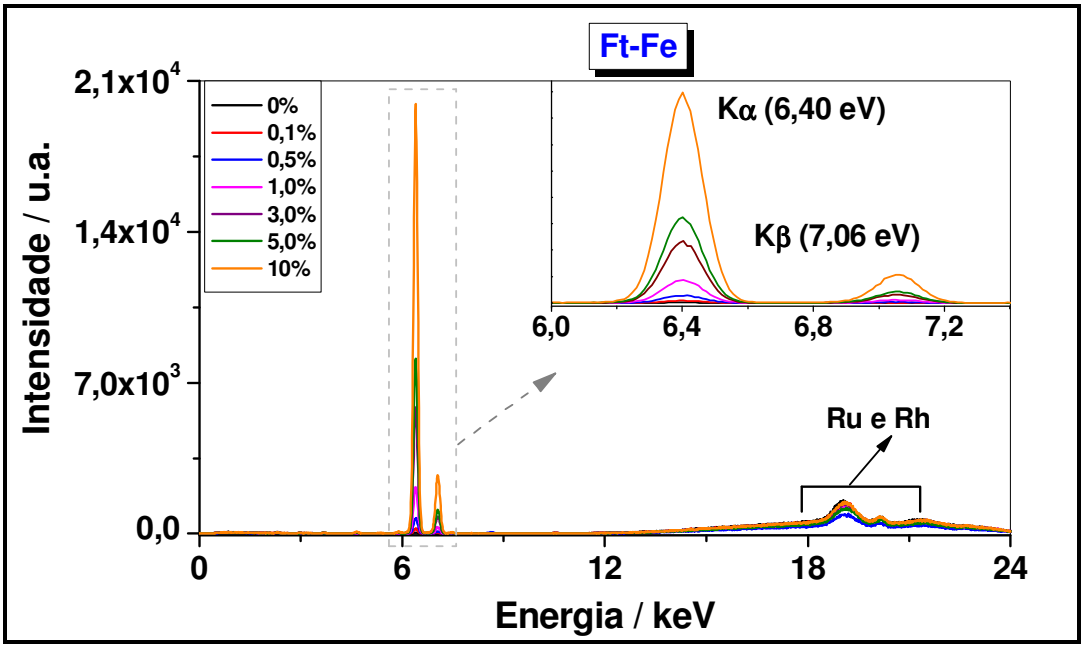

Figura 13 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Fe, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV).

O mesmo comportamento pode ser observado para os espectros obtidos para os catalisadores contendo Ft-Fe, na Figura 13. Também é possível notar na ampliação presente nesta figura os picos referentes às linhas de emissão de fluorescência de raios X Kα em 6,40 keV e Kβ em 7,06 eV, referentes ao metal ferro, sendo que os valores tabelados para este metal são Kα = 6,398 keV e Kβ = 7,057 keV.

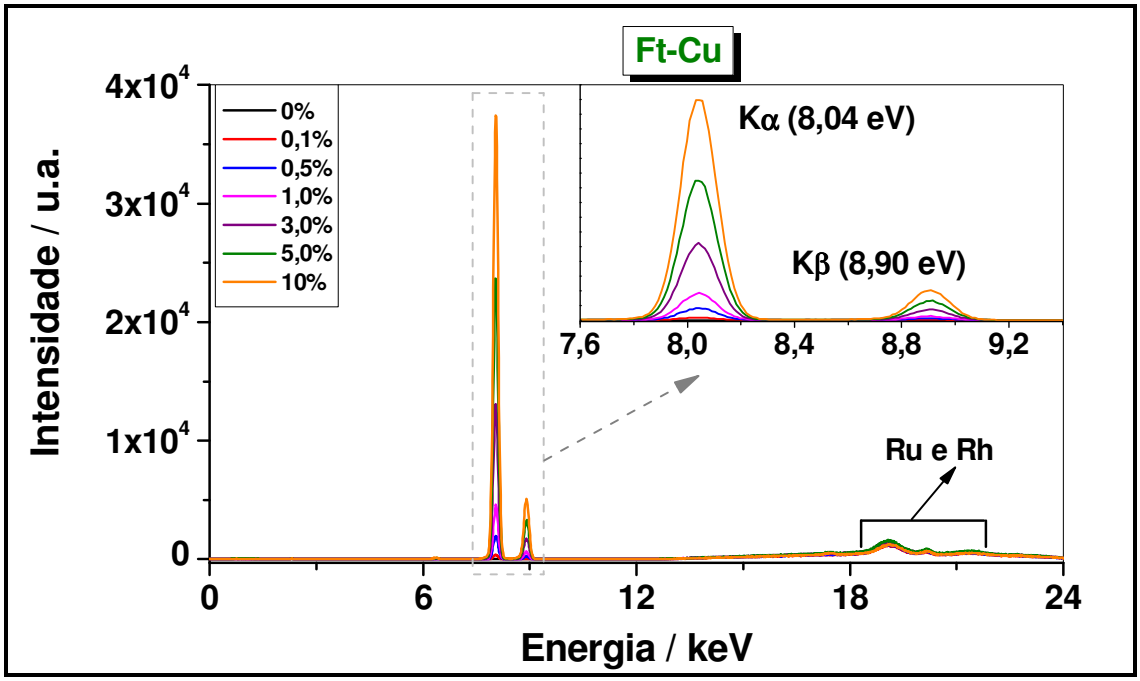

Figura 14 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Cu, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV).

Na Figura 14 pode-se observar o mesmo comportamento obtido para os catalisadores contendo Ft-Mn e Ft-Fe; ou seja, quanto maior a quantidade de modificador incorporado ao catalisador, maior a intensidade dos picos obtidos referentes aos metais cobre e cobalto, respetivamente. Na ampliação do gráfico da Figura 14 é possível observar os picos referentes às linhas de emissão de fluorescência de raios X Kα em 8,04 keV e Kβ em 8,90 keV, sendo que os valores tabelados para o metal cobre são Kα = 8,040 keV e Kβ = 8,904 keV.

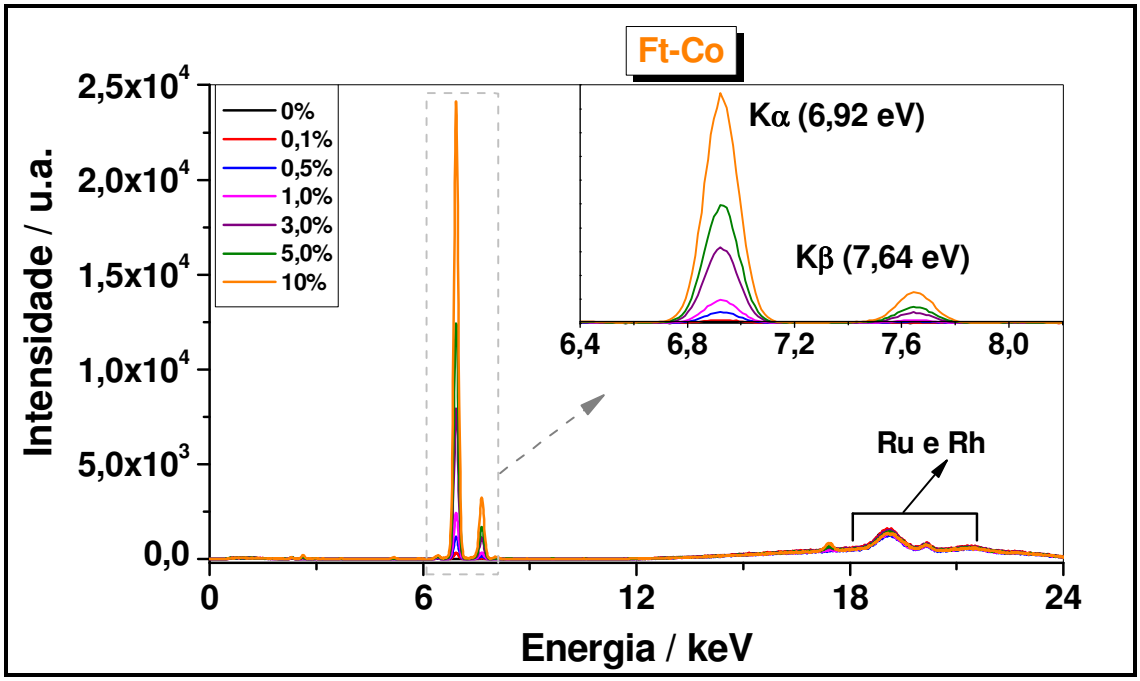

Figura 15 – Espectros de emissão de fluorescência de raios X dos catalisadores contendo o modificador Ft-Co, todos suportados na matriz Printex (filtro de Ag, de 30 eV).

Já na Figura 15 é possível observar os picos referentes às linhas de emissão de fluorescência de raios X Kα em 6,92 keV e Kβ em 7,64 keV, sendo que os valores tabelados para o metal cobalto são Kα = 6,924 keV e Kβ = 7,648 keV. Assim, pode-se concluir que os resultados experimentais obtidos para os catalisadores contendo Ft-Cu e Ft-Co estão de acordo com os valores tabelados. Ressalta-se ainda que a presença de picos na região entre 18 e 21 keV, presente em todos os espectros de todos os catalisadores preparados, são referentes às linhas de emissão Kα e Kβ dos metais rutênio e ródio, respectivamente. Estas interferências são provenientes do tubo de emissão de raios X utilizado (tubo de ródio) e que não foram totalmente retidas pelo filtro utilizado.

A partir das áreas dos picos referentes às linhas de emissão mais intensas (linhas Kα) realizou-se uma análise semi-quantitativa, uma vez que não foi possível obter uma curva padrão de calibração dos compostos macrocíclicos utilizados neste trabalho. As curvas de tendência obtidas podem ser observadas no gráfico da Figura 16.

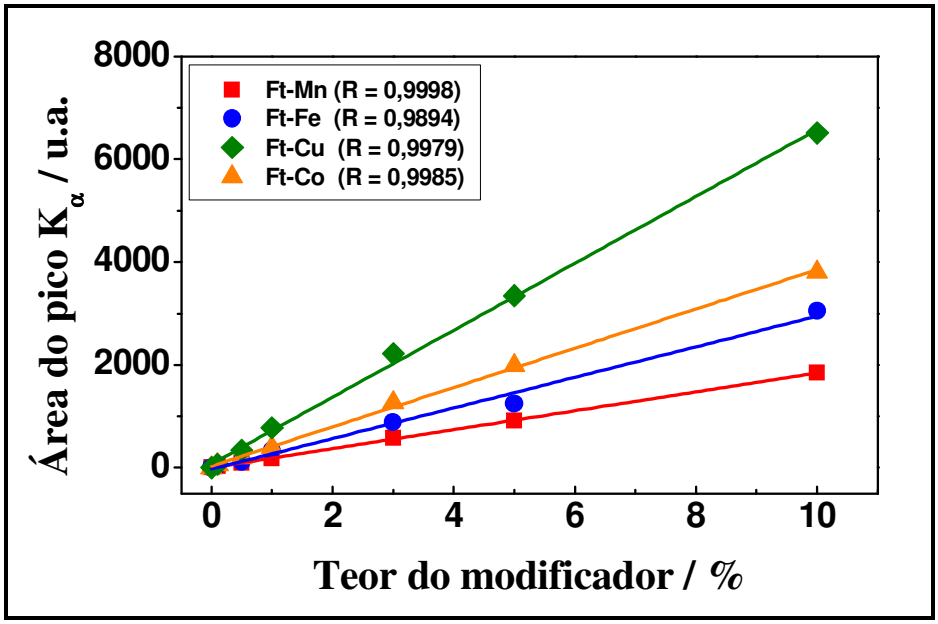

Figura 16 – Curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios X referente à área dos picos (linha Kα) dos catalisadores contendo os modificadores: (—) Ft-Mn, (—) Ft-Fe, (—) Ft-Cu e (—) Ft-Co.

A partir dos valores das áreas dos picos das linhas de emissão Kα de raios X dos metais contidos nos modificadores, traçou-se uma reta correlacionando a área dos picos em função da quantidade (teor) de modificador presente no catalisador. Os coeficientes de regressão linear obtidos foram R = 0,9998 para os catalisadores contendo Ft-Mn, R = 0,9894 para os catalisadores contendo Ft-Fe, R = 0,9979 para os catalisadores contendo Ft-Cu e R = 0,9985 para os catalisadores contendo Ft-Co. Assim, a partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os catalisadores preparados possuem uma tendência linear na quantidade de modificador incorporado ao catalisador, mesmo não sendo possível confirmar os teores exatos presentes em cada um dos catalisadores preparados.

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização eletroquímica utilizando a técnica de voltametria cíclica e o estudo da RRO através da técnica eletroquímica de voltametria linear das microcamadas porosas dos catalisadores preparados.

4.2 Caracterização e estudos eletroquímicos dos catalisadores utilizando um eletrodo de disco/anel rotatório (RRDE)

Primeiramente são demonstrados os resultados de caracterização eletroquímica dos catalisadores estudados através da técnica de voltametria cíclica (VC), na subseção 4.2.1. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais dos estudos da RRO de todos os catalisadores através da voltametria linear (VL), na subseção 4.2.2. Na última subseção são apresentados os resultados dos cálculos obtidos a partir dos resultados de VL: eficiência de peróxido, número total de elétrons trocados e gráficos de Koutecký-Levich, na subseção 4.2.3.

4.2.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

Primeiramente, estudou-se a caracterização eletroquímica do catalisador padrão da RRO para geração de peróxido de hidrogênio (matriz Printex, envolvendo 2 elétrons trocados). Também foi feita a caracterização do catalisador padrão para geração de água (Pt/C envolvendo 4 elétrons trocados). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução saturada com N_2 e são apresentados na Figura 17 (matriz Printex) e Figura 18 (Pt/C).

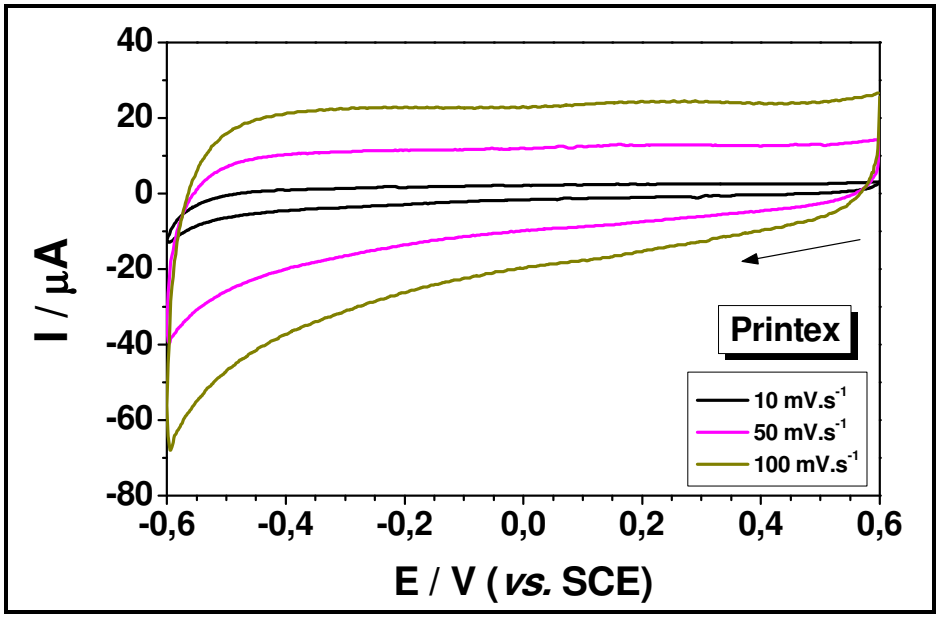

Figura 17 – Voltametrias cíclicas do catalisador padrão Printex (2 elétrons) em RRDE; solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidades de varredura 10, 50 e 100 mV s^{-1}.

Os experimentos de voltametria cíclica da matriz Printex foram realizados na faixa de potencial de +0,6 a -0,6 V, iniciando-se a varredura em +0,6. Para os experimentos utilizando o catalisador Pt/C a faixa de potencial foi de +0,9 a -0,35 V, iniciando-se em +0,9V. As velocidades de varredura utilizadas foram 10, 50 e 100 mV s^{-1}, obtendo-se três ciclos para cada velocidade estudada. Para efeito de comparação, apenas o terceiro ciclo obtido para cada catalisador é mostrado neste trabalho. Observa-se que não há a presença de picos de oxidação ou redução significativos para o catalisador Printex (Figura 17) na região estudada, sendo possível observar na região de potencial mais negativo (de -0,4 a -0,6 V) um valor de corrente referente ao início da reação de evolução de hidrogênio (REH), proveniente da redução dos íons H^+ presentes na solução eletrólito suporte ácido utilizado.

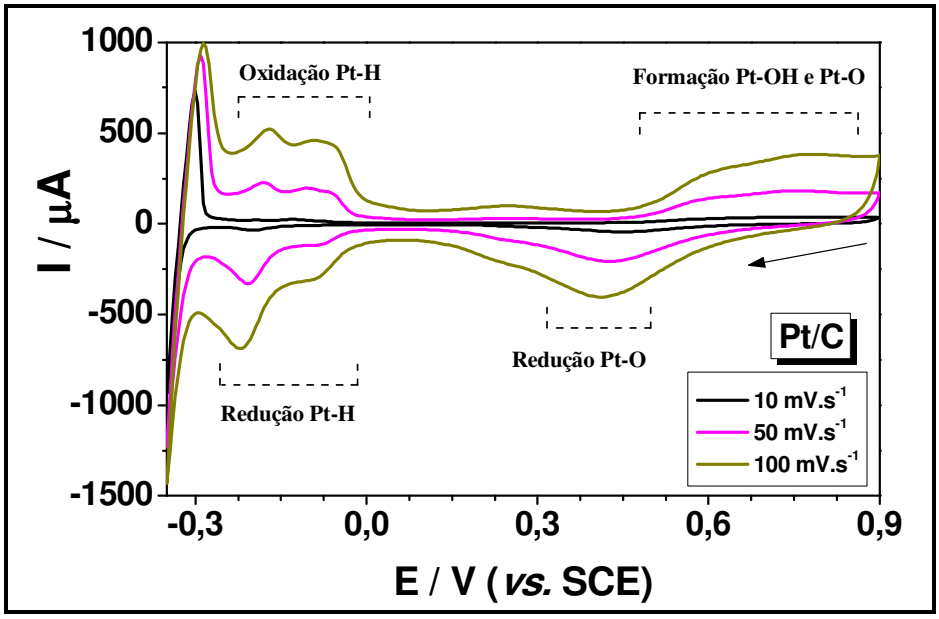

Figura 18 – Voltametrias cíclicas do catalisador padrão Pt/C (4 elétrons) em RRDE; solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidades de varredura 10, 50 e 100 mV s^{-1}.

Na Figura 18 é possível observar o voltamograma típico da platina (presente no catalisador Pt/C), com a presença de dois pares de picos redox referentes à adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a superfície de platina, na região de 0 a -0,3 V. Em potenciais mais positivos (de +0,6 à +0,9 V) é possível observar a presença do pico referente à formação de óxido de platina sobre a superfície, sendo que o pico de redução relativo a este óxido pode ser observado no potencial em torno de +0,4 V; como descrito previamente na literatura [69].

Também foram obtidas as caracterizações eletroquímicas por meio de voltametria cíclica de todos os catalisadores contendo os modificadores macrocíclicos: Ft-Mn (Figura 19), Ft-Cu (Figura 20) e Ft-Co (Figura 21), respectivamente. Os voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores contendo Ft-Fe foram similares aos obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn.

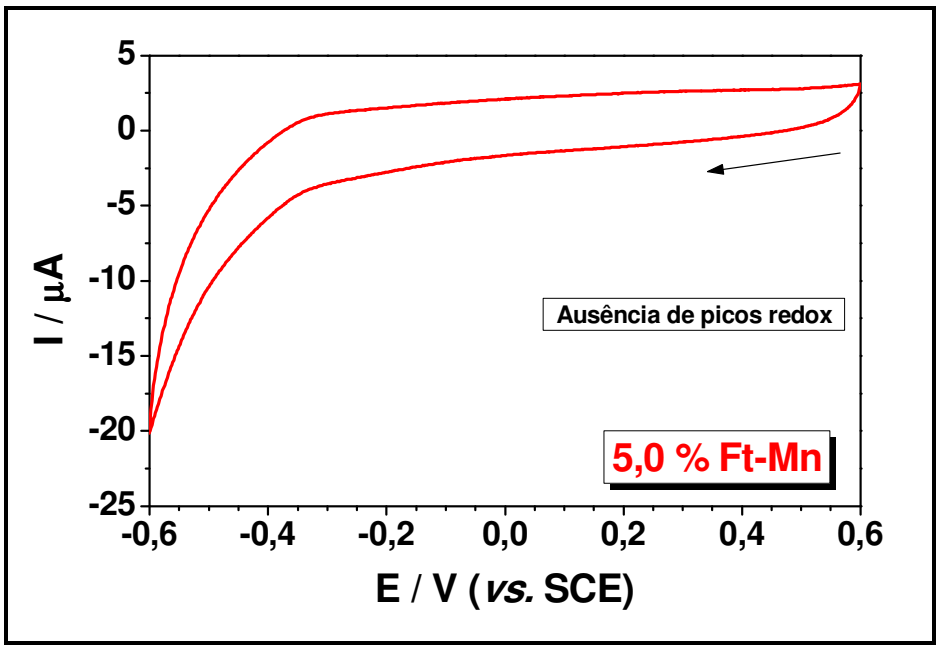

Figura 19 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Mn em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.

Todos os experimentos de voltametria cíclica dos catalisadores contendo os macrocíclicos metálicos foram realizados nas mesmas condições experimentais realizadas para a matriz Printex; ou seja, na faixa de potencial de +0,6 a -0,6 V e iniciando-se a varredura em +0,6 V. Na Figura 19 nota-se que o catalisador contendo 10 % de Ft-Mn possui um perfil muito similar ao apresentado pela matriz Printex (Figura 17); ou seja, sem a presença de picos significativos de oxidação ou redução. Ressalta-se ainda que a adição de Ft-Mn aparentemente influencia no aumento da REH, fato este indicado pelo aumento no valor de corrente na região de potenciais mais negativos, na faixa de potencial que compreende o intervalo de -0,4 a -0,6 V. Outro fato a ser ressaltado é que todos os voltamogramas cíclicos obtidos para todos os catalisadores contendo tanto o modificador Ft-Mn como o modificador Ft-Fe possuem comportamentos similares em relação às correntes capacitivas relacionadas à microcamada porosa formada, bem como a ausência de picos redox na faixa de potencial estudada.

No trabalho de Zagal *et al.* [41] são reportados voltamogramas cíclicos de várias ftalocianinas metálicas sobre eletrodo de grafite pirolítico ordinário (OPG), as quais foram depositadas diretamente sobre a superfície deste eletrodo, sem a presença de qualquer material suporte. Voltamogramas obtidos para a ftalocianina de manganês em solução eletrólito suporte NaOH 0,1 M apresentaram dois pares de picos reversíveis, aos quais os autores

atribuíram às espécies redox Mn^{3+} / Mn^{2+} em torno de -0,1 V e Mn^{2+} / Mn^{1+} em torno de -0,7 V; ambos em relação ao eletrodo referência SCE. Voltamogramas obtidos para a ftalocianina de ferro em solução eletrólito suporte de H_2SO_4 0,05 M + ácido cítrico 0,05 M (pH ≈ 2) também apresentaram dois pares de picos redox reversíveis, atribuídos às espécies Fe^{3+} / Fe^{2+} em torno de +0,4 V e Fe^{2+} / Fe^{1+} em torno de -0,3 V; ambos em relação ao SCE.

A ausência de picos redox nos voltamogramas obtidos neste trabalho, em relação aos catalisadores contendo Ft-Mn e Ft-Fe, pode ser atribuída à baixa concentração das respectivas ftalocianinas ancoradas na matriz Printex. Assim, a corrente capacitiva proveniente da microcamada depositada do catalisador estaria sobrepujando os picos referentes aos processos redox dos metais mencionados. Na Figura 20 se encontra representado o voltamograma cíclico do catalisador contendo 10 % de Ft-Cu.

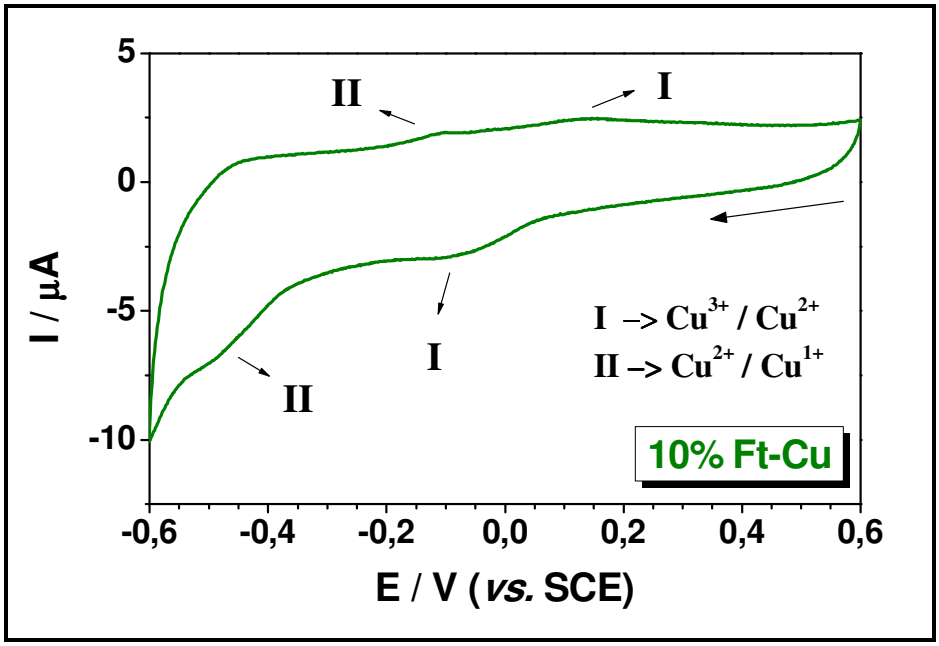

Figura 20 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Cu em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.

É possível observar que o voltamograma cíclico do catalisador contendo 10% de Ft-Cu possui dois pares de picos de pequena intensidade; sendo o par de picos representado por **I** atribuídos às espécies Cu^{3+} / Cu^{2+} nos potenciais +0,15 V e -0,09 V (referentes aos processos de oxidação e redução, respectivamente). O segundo par redox **II** ocorre nos potenciais de -0,11 V e -0,49 V (referentes aos processos de oxidação e redução, respectivamente) e podem ser atribuídos ao processo redox envolvendo as espécies Cu^{2+} / Cu^{1+}. Deve-se ressaltar que

estes picos são observados somente para os catalisadores contendo os maiores teores preparados em relação ao modificador Ft-Cu (entre 5,0 e 10,0 % de Ft-Cu), não sendo observado para os catalisadores contendo os menores teores deste modificador (de 0,1 a 3,0 %), provavelmente devido ao baixo teor do modificador. Não foram encontrados na literatura caracterizações em condições similares; porém, utilizando o mesmo raciocínio empregado no trabalho de Zagal *et al.* [41] as atribuições feitas aos picos redox mostra-se coerente. O voltamograma obtido para o catalisador contendo 10 % de Ft-Co está representado na Figura 21.

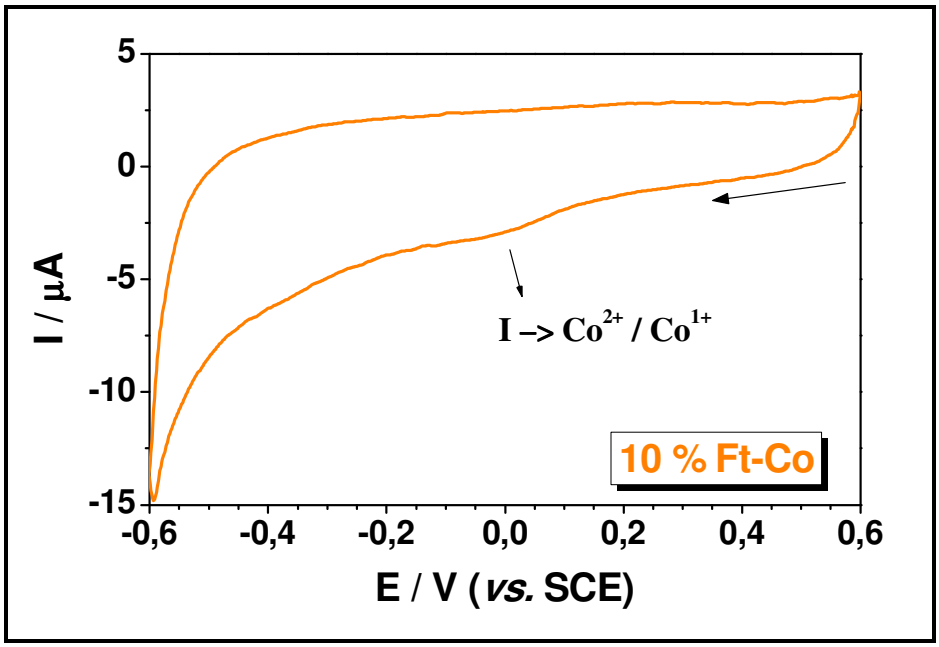

Figura 21 – Voltametria cíclica do catalisador contendo 10% de Ft-Co em RRDE, solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.

Pode-se observar a presença de apenas um pico de redução (**I**) de pequena intensidade no voltamograma representado na (Figura 21), o qual ocorre em valor de potencial -0,02 V e que foi atribuído ao processo de redução envolvendo as espécies Co^{2+}/Co^{1+}. Porém, não é possível observar nenhum pico de oxidação, o qual provavelmente encontra-se encoberto pela corrente capacitiva proveniente da microcamada porosa depositada. Este pico de redução foi observado somente para os catalisadores contendo teores de 5,0 e 10,0 % de Ft-Co; não sendo observado para os catalisadores contendo de 0,1 a 3,0 % de Ft-Co. Esta atribuição é aceitável se comparada aos resultados alcançados no trabalho de Zagal *et al.* [41], no qual se observa um pico de redução no valor de potencial em torno de -0,1 V. Neste mesmo trabalho, os

autores se depararam com o pico referente ao processo redox Co^{3+} / Co^{2+} em valores de potencial em torno de + 0,75 V (SCE), sendo este valor de potencial fora da faixa analisada neste trabalho.

Logo após serem feitas as caracterizações eletroquímicas dos catalisadores estudados, foram realizados os experimentos de voltametria linear para estudo e avaliação da influência dos modificadores macrocíclicos metálicos em relação à RRO.

4.2.2 Estudos de voltametria linear da reação de redução do oxigênio (RRO)

Com descrito anteriormente, foram realizados experimentos eletroquímicos da RRO em meio ácido de todos os catalisadores, através da técnica de voltametria linear.

Primeiramente é preciso ressaltar que os voltamogramas lineares apresentados neste trabalho possuem sinais eletroquímicos obtidos a partir dos dois eletrodos de trabalho presentes no RRDE. Ou seja, no disco de carbono vítreo, onde está depositada a microcamada do catalisador a ser analisado, são coletados valores de corrente referentes diretamente à RRO, sendo o potencial varrido no sentido de +0,4 a -0,8 V para a matriz Printex e no sentido de +1,0 a -0,2 V para o catalisador Pt/C. No anel são obtidos os sinais referentes à detecção de H_2O_2 formado proveniente da RRO, sendo aplicado um potencial constante de +1,0 V. Deste modo, todos os gráficos contendo resultados de voltametria linear apresentados neste trabalho podem ser divididos em duas partes: na parte inferior (valores de corrente negativa) estão representadas as voltametrias lineares obtidas nas várias rotações avaliadas (salvo quando especificado), sendo que os valores de corrente registrados foram traçados em função do potencial aplicado na região do disco do RRDE, onde foi depositada a microcamada do catalisador a ser estudado. Na segunda região do gráfico, localizada na parte superior do gráfico (valores de corrente positiva), são traçados os perfis de correntes coletados no anel em função do potencial aplicado ao disco, os quais estão diretamente relacionados ao H_2O_2 gerado na RRO.

Os resultados obtidos para os catalisadores padrões da RRO são mostrados nas Figura 22a (catalisador padrão Printex para formação de peróxido de hidrogênio) e Figura 22b (catalisador padrão Pt/C para formação de água).

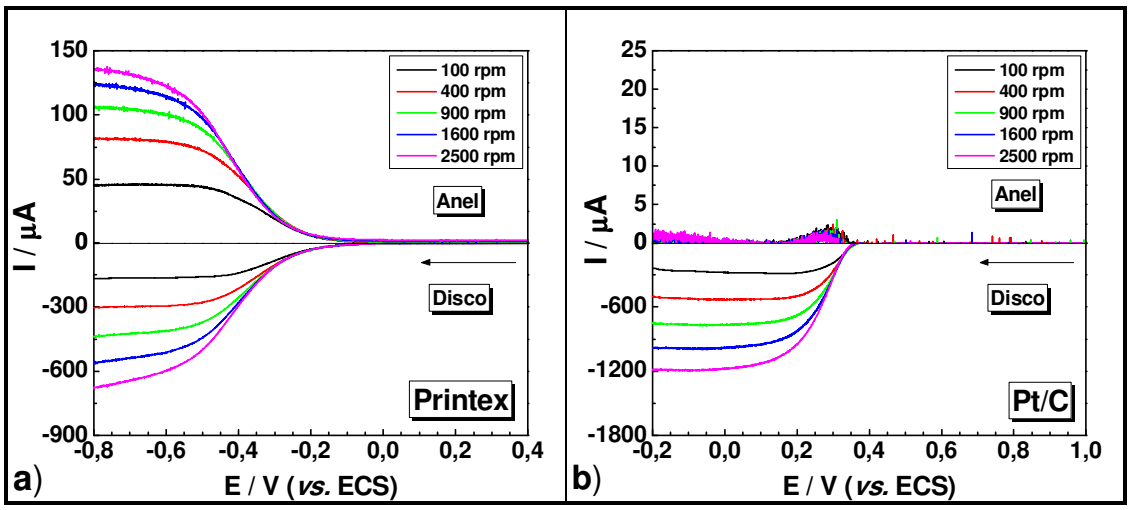

Figura 22 – Voltamogramas lineares dos catalisadores padrões para RRO em RRDE: a) Printex (2 elétrons) e b) Pt/C (4 elétrons); ambos em H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com O_2 e velocidade de varredura 5 mV s^{-1}.

Pode-se observar na Figura 22a que na faixa de potencial de em torno de +0,4 a -0,1 V (região do disco) não há a presença de corrente faradaicas, somente corrente capacitivas provenientes da microcamada porosa. Na região que compreende a região de potencial em torno de -0,1 V a -0,6 V o processo deve ser controlado pelo regime misto; ou seja, uma mistura dos regimes de transferência de carga e transporte de massa, ocorrendo um aumento nos valores de corrente proporcional ao potencial aplicado ao sistema. Nesta região é possível observar que com o aumento da corrente proveniente da RRO (disco) ocorre um aumento proporcional na corrente do anel, indicando que há a formação de H_2O_2 sendo eletrogerado no disco. E por fim, na região de potencial em torno de -0,6 a -1,0 V o processo ocorre através do controle de massa, sendo alcançado um valor máximo e constante de corrente no disco, devido à restrição da quantidade de O_2 que chega à microcamada de Printex; independentemente do valor de potencial aplicado ao sistema. Com relação aos valores de corrente provenientes do anel também se observa um valor máximo e constante de corrente, indicando que esta corrente observada deve-se somente à formação de H_2O_2 e que é restrita à RRO que ocorre no disco.

Na Figura 22b pode-se observar que o catalisador Pt/C possui um comportamento similar, com relação aos valores de correntes obtidos no disco. Na região de potencial em torno de +1,0 a +0,4 V não há a presença de corrente faradaicas, somente corrente capacitivas provenientes da microcamada porosa. Já a região em torno de +0,4 a 0 V deve corresponder

ao controle misto. Nesta região é possível observar um aumento proporcional de corrente com o aumento de potencial aplicado à microcamada porosa. E na região em torno de 0 a -0,2 V o controle deve ser governado por meio do transporte de massa, sendo alcançado um valor máximo de corrente que se mantém constante, independentemente do potencial aplicado. Os valores de corrente obtidos no anel em toda a faixa analisada (+1,0 a -0,2 V) são muito pequenos e alcançam valores máximos de 4 μA; como esperado, uma vez que este catalisador é utilizado como padrão para formação de H_2O; ou seja, com mínima eletrogeração de H_2O_2. O perfil obtido e aqui descrito referente à região do disco, para os dois catalisadores reportados, possui um comportamento similar ao previsto pela teoria de processos eletroquímicos hidrodinâmicos ao se utilizar um RRDE [53, 70].

Como descrito na parte experimental, todos os resultados de voltametria linear foram realizados em meio saturado com O_2 e subtraídos dos resultados obtidos em meio saturado com N_2, com o intuito de eliminar qualquer contribuição de reações paralelas à RRO; como por exemplo, a REH. Uma ilustração destes resultados pode ser observada na Figura 23, onde são mostradas as voltametrias lineares obtidas para a microcamada contendo a matriz Printex em solução eletrólito suporte ácido saturado com N_2 (—), saturado com O_2 (—) e o resultado da subtração das voltametrias na presença de $O_2 - N_2$ (—).

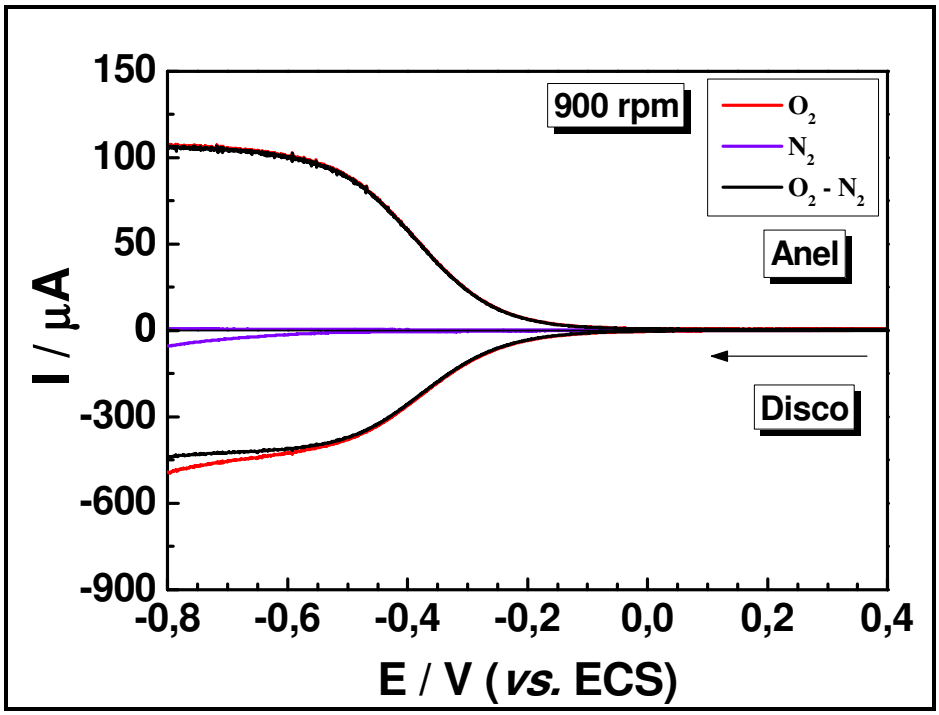

Figura 23 – Voltametrias lineares do Printex (rotação de 900 rpm) em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturado com N_2 (—), saturado com O_2 (—) e corrigido ($O_2 - N_2$, —).

Como é possível observar, na região que compreende a faixa de potencial de +0,4 a -0,6 V as correntes obtidas são insignificantes na presença de N_2, tanto para as corrente obtidas na região do disco como na região do anel. Este fato indica que a influência de possíveis reações paralelas é insignificante nesta região de potencial mencionada. Já na faixa de potencial de -0,6 a -0,8 V é possível observar valores de correntes mais significativas para as medidas em meio saturado com N_2, sendo que os valores de corrente aumentam com o aumento do potencial aplicado. Nota-se também que as curvas das voltametrias lineares resultantes da subtração das medidas realizadas em meio saturados com O_2 e N_2 ($O_2 - N_2$) atingem um valor de corrente máxima próxima a um valor constante na faixa de potencial de -0,6 a -0,8 V, diferentemente da voltametria linear obtida em meio saturado de O_2, em que nesta mesma faixa de potencial os valores de corrente possuem um ligeiro aumento. Assim, este comportamento obtido indica que este procedimento de subtração dos valores de correntes adquiridos experimentalmente tende a minimizar a influência da REH. Portanto, daqui por diante todos os gráficos contendo resultados de voltametria linear representados neste trabalho são referentes aos voltamogramas corrigidos ($O_2 - N_2$), salvo quando especificado.

Para uma melhor visualização e entendimento de que o carbono vítreo (substrato) utilizado para a deposição das microcamadas dos catalisadores não possui uma influência significativa sobre os resultados obtidos na RRO, fez-se uma comparação entre as voltametrias lineares do carbono vítreo sem nenhuma microcamada porosa e a microcamada da matriz Printex, como observado na Figura 24.

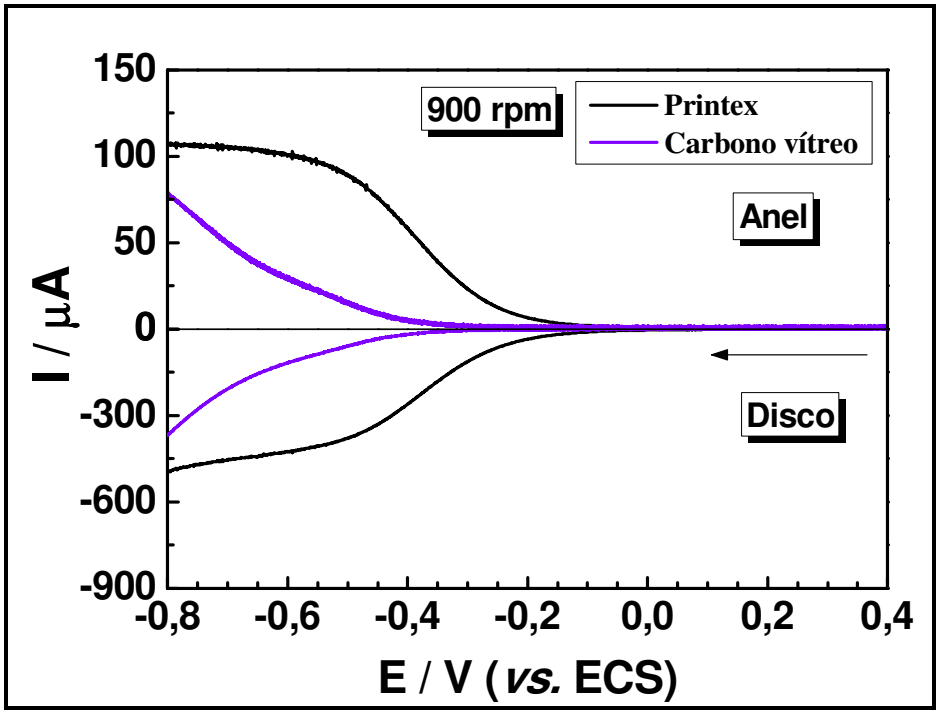

Figura 24 – Comparação (rotação de 900 rpm) entre as voltametrias lineares (corrigidas) da RRO do substrato carbono vítreo (——) e da microcamada porosa da matriz Printex (——), em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M e velocidade de varredura de 5,0 mV s^{-1}.

Os valores de corrente provenientes da RRO que ocorre no substrato de carbono vítreo (curva representada por ——) parecem não influenciar diretamente nos valores de corrente referentes ao catalisador Printex (curva representada por ——), pois não há um aumento significativo nos valores de corrente na faixa de valores de potencial de -0,5 a -0,8 V, como observado na curva referente ao substrato carbono vítreo.

Observa-se pelos comportamentos das voltametrias lineares que a matriz Printex por si só apresenta características de ser um catalisador para a RRO no sentido de formação de H_2O_2 em relação ao carbono vítreo, como já mencionado anteriormente. Este fato ocorre devido ao deslocamento de potencial (em torno de 250 mV) no sentido de potenciais mais positivos em comparação ao carbono vítreo. Recordando que o sentido de varredura iniciou-se em +0,4 e terminou em -1,0 V, é possível inferir que necessita-se de um menor potencial aplicado ao sistema contendo a microcamada de Printex para que a RRO ocorresse, implicando assim num menor consumo de energia elétrica para a eletrogeração de H_2O_2.

Neste sentido, a principal finalidade deste estudo foi encontrar modificadores macrocíclicos metálicos que pudessem promover um efeito catalítico ainda maior na geração de H_2O_2 a partir da RRO, utilizando como matriz (ou suporte) o catalisador Printex. A seguir,

são apresentados os resultados de voltametria linear dos catalisadores preparados a partir dos modificadores macrocíclico metálicos estudados. Na seção Apêndice A estão presentes todos os voltamogramas adquiridos nas diversas velocidades de rotação do RRDE obtidos para todos os catalisadores estudados. Para uma melhor visualização e comparação dos resultados, foram traçados em um mesmo gráfico os voltamogramas lineares obtidos em um só valor de rotação (900 rpm) para todos os teores utilizados para um mesmo modificador. Os resultados de voltametria linear obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn são apresentados na Figura 25.

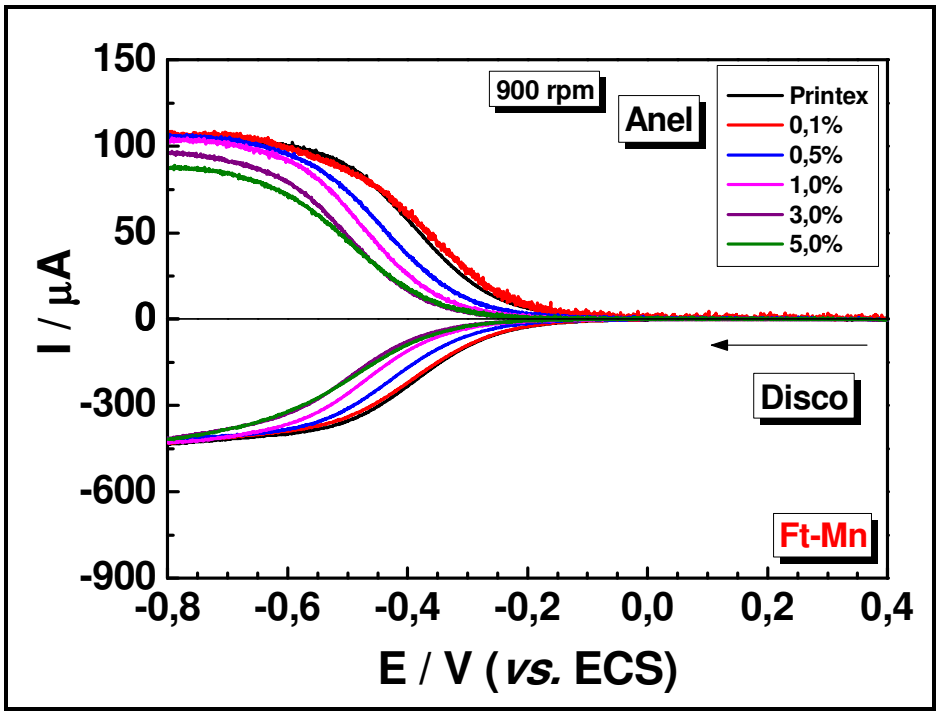

Figura 25 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Pode-se observar que o catalisador contendo 0,1 % de Ft-Mn possui um comportamento muito próximo ao obtido para o catalisador Printex sem adição de modificador (0%), com valores de corrente obtidos similares e um deslocamento de potencial mínimo em relação aos voltamogramas lineares obtidos. Porém, com uma adição maior do modificador Ft-Mn ao catalisador há um deslocamento de potencial em relação às voltametrias lineares relativamente proporcionais ao teor do modificador, no sentido de valores de potenciais mais negativos. O deslocamento máximo obtido (em torno de 100 mV)

ocorreu para o catalisador contendo 5,0 % de Ft-Mn em relação ao catalisador Printex. Porém, deve-se ressaltar que os perfis das curvas obtidos são muito similares, com valores máximos de corrente obtidos praticamente iguais para todos os catalisadores (aproximadamente -420 µA no potencial de -0,8 V), indicando que as microcamadas porosas preparadas possuem comportamentos eletroquímicos similares.

Além disso, com a adição do modificador Ft-Mn há uma queda nos valores de corrente registradas na região do anel, sendo mais pronunciada para os catalisadores contendo teores iguais ou superiores a 3,0 %, indicando assim uma diminuição na produção de H_2O_2 gerado pelo catalisador. Estes resultados indicam que a adição deste modificador na matriz Printex prejudica a geração de H_2O_2, se comparados ao Printex sem o modificador. Outro fato negativo é o deslocamento de potencial das voltametrias lineares para valores mais negativos, o que acarretaria um maior consumo de energia elétrica para geração do H_2O_2. Os resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Fe podem ser observados na Figura 26.

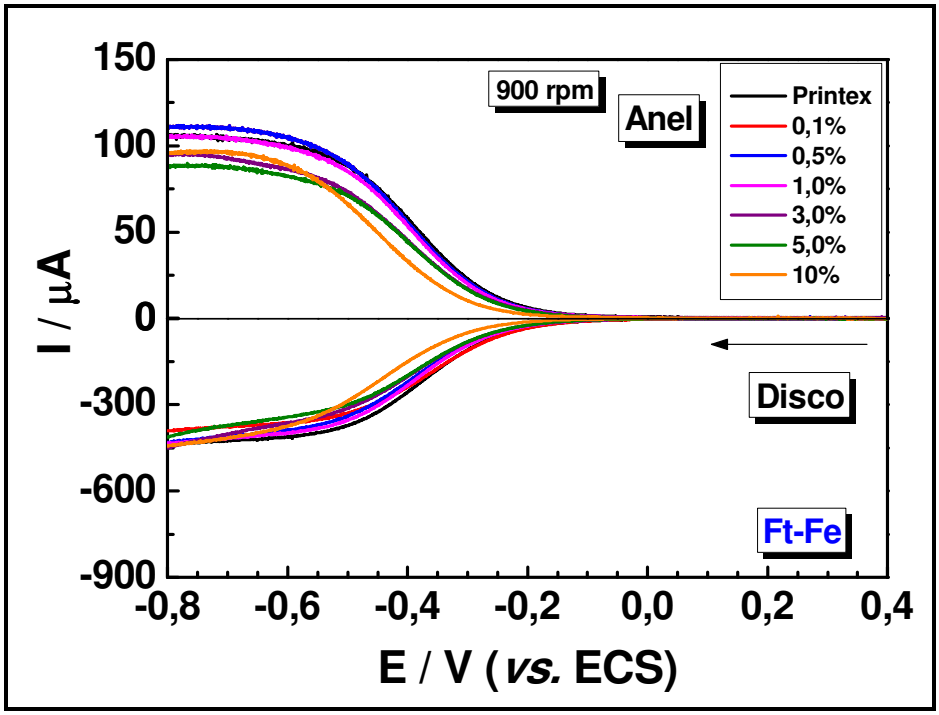

Figura 26 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Diferentemente dos resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn, na Figura 26 pode-se observar que não há uma variação significativa em termos de deslocamento

de potencial das voltametrias lineares obtidas para os catalisadores contendo o modificador Ft-Fe. Com exceção apenas para o catalisador contendo 10 % de Ft-Fe, no qual a voltametria linear obtida apresentou um pequeno deslocamento de potencial (cerca de 50 mV em relação ao Printex sem modificador). Também é possível notar que os catalisadores contendo 0,1; 0,5 e 1,0 % de Ft-Fe possuem valores de corrente na região do anel muito similares; sendo que somente os catalisadores contendo teores de 3,0; 5,0 e 10 % de Ft-Fe apresentaram valores de correntes menores que os demais catalisadores. Assim, a adição de baixos teores do modificador Ft-Fe (0,1; 0,5 e 1,0 %) indicou não provocar uma influencia significativa na geração de H_2O_2; enquanto os resultados dos catalisadores contendo 3,0; 5,0 e 10 % mostraram que ocorreu uma pequena diminuição na corrente do anel em relação ao Printex; ou seja, uma menor geração de H_2O_2. Na Figura 27 pode ser observado o gráfico que contém os voltamogramas lineares obtidos para os catalisadores contendo o modificador Ft-Cu.

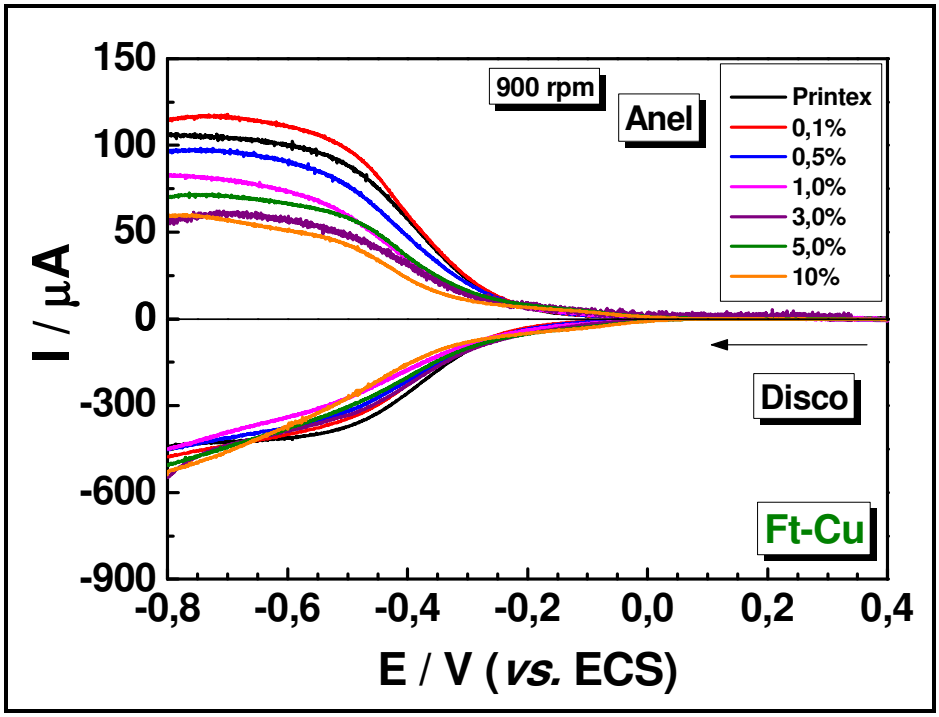

Figura 27 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

É possível observar que não há um deslocamento de potencial significativo nos perfis de voltametrias lineares dos catalisadores contendo diferentes teores de Ft-Cu. Outro fato a ser observado é que os perfis de voltametria linear obtidas na região do disco são muito

parecidos, possuindo valores de corrente máximos pouco superiores ao apresentado para os catalisadores contendo Ft-Mn (variando de -430 a -530 μA no potencial de -0,8 V).

Porém, na parte superior da mesma figura (região do anel) observa-se uma tendência na diminuição dos valores de corrente obtidos, indicando uma diminuição na eletrogeração de H_2O_2 com o aumento do teor de Ft-Cu incorporado ao catalisador. Esta diminuição nos valores de corrente é mais pronunciada se comparada aos resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn, indicando assim que o modificador Ft-Cu apresentou os piores resultados em relação à eletrogeração de H_2O_2.

De maneira diferente, os resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Co demostram um comportamento diferenciado dos demais catalisadores até aqui apresentados, como pode ser observado na Figura 28.

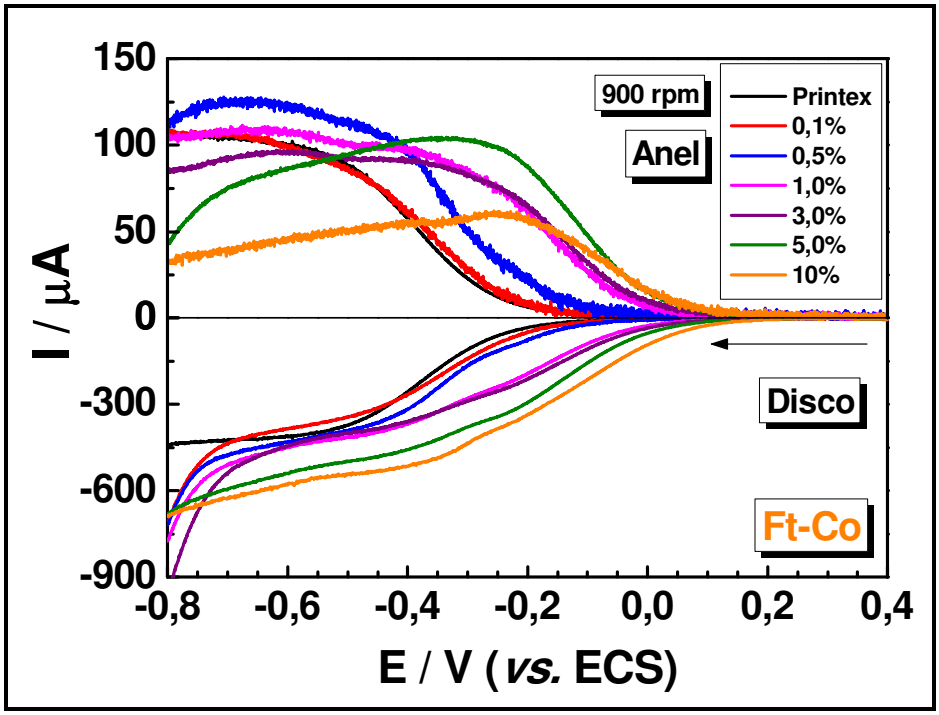

Figura 28 – Estudo da RRO utilizando voltametria linear (corrigida) dos catalisadores contendo Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação 900 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Na Figura 28 fica evidente que há um deslocamento de potencial referente às voltametrias lineares obtidas para todos os catalisadores contendo diferentes teores de Ft-Co. Nota-se que com o aumento do teor do composto macrocíclico incorporado ao Printex, há um deslocamento gradativo das curvas de voltametria linear para valores de potencial mais

positivo, com um deslocamento máximo de + 340 mV para o catalisador contendo 10 % de Ft-Co (em relação à matriz Printex). Este comportamento indica um efeito catalítico (em termos de potencial aplicado ao sistema) para a RRO no sentido da eletrogeração de H_2O_2. Este fato reflete numa economia de energia elétrica para a produção do H_2O_2 gerado eletroquimicamente, uma vez que o potencial aplicado ao sistema é diretamente proporcional ao consumo energético, como pode ser analisado na Equação 19 [71]:

$$\boldsymbol{CE = \frac{E_{cel}.i.t}{1000.m}} \tag{19}$$

sendo **CE** o consumo energético (ou energia elétrica específica); $\mathbf{E_{cel}}$ o potencial de célula aplicado ao sistema (V); **i** a corrente aplicada (A); **t** o tempo de reação (h) e **m** a quantidade de amostra reduzida (kg).

Um segundo fato a ser observado é que os valores de corrente máxima obtidos no anel (detecção de H_2O_2) alcançam valores de corrente similares (em torno de + 100 μA), com exceção apenas para o catalisador contendo 10 % de Ft-Co, no qual o valor de corrente máximo é menor que os demais (em torno de + 50 μA).

Sehlotho e Nyokong [72] estudaram o efeito da adição de vários tipos de substituintes (ligantes) periféricos na ftalocianina de manganês e os autores propuseram um mecanismo da RRO para os diferentes compostos sintetizados. Estes compostos foram diretamente depositados (sem a presença de material suporte) sobre a superfície de carbono vítreo de um RDE e analisados em soluções ácidas ou levemente básicas. O mecanismo proposto pelos autores está descrito pelas Equações 19-23:

$$Mn^{3+}Ft + e^- \rightarrow Mn^{2+}Ft \tag{20}$$

$$Mn^{2+}Ft + O_2 \rightarrow (O_2)Mn^{2+}Ft \rightarrow (O_2^-)Mn^{3+}Ft \tag{21}$$

$$(O_2^-)Mn^{3+}Ft + H^+ \rightarrow (O_2H)Mn^{3+}Ft \tag{22}$$

$$(O_2H)Mn^{3+}Ft + e^- + H^+ \rightarrow Mn^{3+}Ft + H_2O_2 \tag{23}$$

Os autores do trabalho basearam-se nos resultados eletroquímicos, envolvimento de prótons durante a reação e evidências espectroscópicas para formação de complexos do tipo μ-oxo, representado pela espécie $(O_2^-)Mn^{3+}Ft$. Este mecanismo é basicamente o mesmo apresentado na parte introdutória (seção 1.5). Zagal e Cárdenas-Jirón [73] estudaram a

reatividade da ftalocianina de cobalto para eletroredução de O_2 e concluíram que no sistema estudado por eles o mecanismo envolvendo a RRO segue as mesmas etapas descritas pelas Equações 19-23, apenas trocando-se o metal Mn por Co. Os autores ainda inferiram que a etapa determinante da reação global é representada pela Equação 23, a qual envolve a transferência de elétrons. Ainda segundo o trabalho de revisão de Zagal *et al*. [74] os autores sugeriram que a ftalocianina de ferro pode interagir com a molécula tanto através do modelo de adsorção de Grifftis como pelo modelo de Pauling (Figura 5); ou seja, a RRO teria tanto a geração de peróxido de hidrogênio como geração de água, proveniente da redução do peróxido de hidrogênio formado. A Equação 24 descreve o mecanismo de redução do H_2O_2 formando como produto final água a partir da Equação 24.

$$(O_2H)Fe^{3+}Ft + 3e^- + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+}Ft + 2H_2O \qquad (24)$$

Baseado neste mecanismo e nos resultados obtidos neste trabalho aqui desenvolvido pode-se inferir que a ordem de atividade eletrocatalítica especificamente para eletrogeração de H_2O_2 em função do metal presente no centro metálico das ftalocianinas segue a ordem decrescente: Co>Fe>Mn>Cu. Ressaltando que os resultados dos catalisadores contendo os metais Co, Fe e Mn tendem a eletrogeração de H_2O_2. Porém, em relação ao deslocamento de potencial das curvas de RRO, estas indicaram que a incorporação de Ft-Fe parece não promover um deslocamento significativo, enquanto a incorporação de Mn indica um deslocamento da RRO para valores de potencial mais negativo. Já os resultados sobre a incorporação de Ft-Co indicam um deslocamento significativo de potencial da RRO no sentido de valores mais positivos. Já os resultados apresentados para os catalisadores contendo o metal Cu indicam uma tendência à eletrogeração de água com o aumento do teor de Ft-Cu incorporada ao catalisador

Contudo, apenas a comparação dos valores de corrente obtidos no anel ou mesmo o deslocamento de potencial obtido nas voltametrias lineares não fornecem informações suficientes para uma boa compreensão em relação à incorporação de diferentes quantidades dos modificadores na matriz Printex. Neste sentido, foram realizados cálculos a partir dos voltamogramas lineares e perfis de corrente do anel obtidos para todos os catalisadores estudados, sendo que os principais resultados são apresentados a seguir.

4.2.3 Cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2, número total de elétrons trocados e gráficos de Koutecký-Levich

A partir dos resultados de voltametria linear utilizando RRDE de todos os catalisadores estudados foi calculada a eficiência de corrente de peróxido de hidrogênio (**H_2O_2 %**) e número total de elétrons trocados (**n_t**); os quais foram obtidos pela Equação 25 [29] e Equação 26 [75], respectivamente.

$$\boldsymbol{H_2O_2}\% = \frac{\mathbf{200}.\boldsymbol{i_a}/\boldsymbol{N}}{\boldsymbol{i_d} + \boldsymbol{i_a}\ /\boldsymbol{N}} \tag{25}$$

$$\boldsymbol{n_t} = \frac{\mathbf{4}.\boldsymbol{i_d}}{\boldsymbol{i_d} + \boldsymbol{i_a}\ /\boldsymbol{N}} \tag{26}$$

sendo **H_2O_2%** a eficiência de corrente de peróxido de hidrogênio (%); **i_a** a corrente obtida no anel (A); **i_d** a corrente obtida no disco (A); **n_t** o número total de elétrons trocados e **N** o coeficiente de coleção do RRDE (N = 0,37 para o RRDE utilizado). Para obter-se uma padronização dos cálculos realizados para todos os catalisadores estudados, os valores de H_2O_2% e n_t foram calculados a partir dos voltamogramas lineares obtidos na rotação de 900 rpm. Como alguns dos catalisadores apresentaram um deslocamento de potencial em seus respectivos voltamogramas, optou-se por utilizar os valores de correntes registrados no disco e no anel em um determinado potencial, sendo escolhido o potencial presente na parte mais central da região de controle misto de cada um dos voltamogramas analisados. Os valores de potencial utilizado, de onde foram retirados os valores de i_a e i_d, estão descritos nas tabelas de cada grupo de catalisadores. Os valores calculados para os catalisadores contendo Ft-Mn podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Mn (potenciais indicados na tabela)

Ft-Mn *(E / V)*	**Printex** *(-0,39V)*	**0,1 %** *(-0,39V)*	**0,5 %** *(-0,41V)*	**1,0 %** *(-0,45V)*	**3,0 %** *(-0,48V)*	**5,0 %** *(-0,48V)*	**10,0 %** *(----)*	**Pt/C** *(+0,29)*
H_2O_2 %	75,4	65,9	75,6	78,3	76,6	72,2	---	1,5
n_t	2,5	2,7	2,5	2,4	2,5	2,5	---	3,9

Como é possível observar, para a matriz Printex sem incorporação de modificador (0%), no potencial -0,39 V o valor de H_2O_2 % alcança 75,4 %; ou seja, 75,4 % da RRO geram peróxido de hidrogênio, enquanto 24,6 % da RRO geram água. Em relação aos valores de H_2O_2% calculados para os catalisadores contendo Ft-Mn nota-se uma mesma tendência obtida para a matriz Printex, onde os valores calculados variaram de 72,2 a 78,3 %, com exceção apenas para o catalisador contendo 0,1 % de Ft-Mn, o qual apresentou um valor de eficiência de H_2O_2 abaixo dos demais catalisadores (65,9 %). Nota-se também que o valor de H_2O_2 % calculado para o catalisador Pt/C possui um valor muito baixo, alcançando um valor máximo de 1,5 % em potencial +0,29 V. Comportamento esperado, como mencionado anteriormente, por se tratar do catalisador padrão para a eletrogeração de água.

Um comportamento semelhante pode ser observado para os valores calculados de n_t, nos quais observa-se uma mínima variação nos valores obtidos, onde foram envolvidos em torno de 2,4 a 2,5 elétrons na RRO. Novamente, a exceção foi para o catalisador contendo 0,1 % de Ft-Mn, com n_t de 2,7 elétrons trocados. O valor obtido para o Printex foi de 2,5 elétrons trocados, o qual indica que dos 4 elétrons totais possíveis a serem envolvidos na RRO (e 2 elétrons seriam o mínimo) foram envolvidos na média 2,5 elétrons. Também se destaca o valor obtido para o catalisador Pt/C, apresentando um valor de 3,9 elétrons trocados, dos 4 elétrons possíveis. Estes resultados corroboraram com os resultados descritos na seção anterior, uma vez que não ocorreu uma grande variação nos valores de corrente observados para os catalisadores contendo Ft-Mn, tanto na região do disco como na região do anel. Os valores calculados para os catalisadores contendo Ft-Fe estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Fe (potenciais indicados na tabela)

Ft-Fe *(E / V)*	**Printex** *(-0,39V)*	**0,1 %** *(-0,39V)*	**0,5 %** *(-0,39V)*	**1,0 %** *(-0,39V)*	**3,0 %** *(-0,39V)*	**5,0 %** *(-0,39V)*	**10,0 %** *(-0,42V)*	**Pt/C** *(+0,29)*
H_2O_2 %	75,4	73,5	80,9	76,6	75,0	75,2	74,4	1,5
n_t	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	3,9

Como descrito nos resultados apresentados na seção anterior, a adição do modificador Ft-Fe não promoveu um deslocamento de potencial significativo nas voltametrias lineares obtidas, assim os cálculos foram feitos no potencial de -0,39 V para todos os catalisadores contendo Ft-Fe. Única exceção para o catalisador contendo 10 % de Ft-Fe, sendo que os cálculos foram feitos no potencial de -0,42 V. Os resultados foram similares aos obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn, com uma variação de 73,5 a 80,9 % nos valores de eficiência de H_2O_2 calculados. Os valores de número de elétrons totais trocados segue também a mesma tendência da matriz Printex, com valores variando de 2,4 a 2,5 elétrons trocados. Estes resultados corroboram com os valores descritos na seção anterior, evidenciando que a adição do modificador Ft-Fe parece não influenciar significativamente na eletrogeração de H_2O_2. A Tabela 3 mostra os valores calculados para os catalisares modificados com Ft-Cu.

Tabela 3 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Cu (potencial -0,39 V e + 0,29 V para Pt/C)

Ft-Cu *(E / V)*	**Printex** *(-0,39V)*	**0,1 %** *(-0,39V)*	**0,5 %** *(-0,39V)*	**1,0 %** *(-0,39V)*	**3,0 %** *(-0,39V)*	**5,0 %** *(-0,39V)*	**10,0 %** *(-0,39V)*	**Pt/C** *(+0,29)*
H_2O_2 %	75,4	82,9	74,4	68,1	53,3	64,2	56,8	1,5
n_t	2,5	2,4	2,5	2,6	2,9	2,7	2,9	3,9

Como já descrito anteriormente, os voltamogramas lineares dos catalisadores contendo Ft-Cu não apresentaram um deslocamento de potencial significativo, apenas uma redução nas corrente registradas na região do anel com o aumento do teor deste modificador. Assim, os cálculos foram realizados no mesmo valor de potencial de -0,39 V para todos os catalisadores, sem exceção. Em relação aos valores de H_2O_2% calculados, nota-se uma tendência na diminuição dos valores com o aumento do teor de modificador incorporado à matriz Printex,

alcançando 56,8 % de eficiência de corrente de H_2O_2 para o catalisador contendo 10 % de Ft-Cu. Um fato a ser destacado é que a menor quantidade de modificador incorporado ao Printex (0,1 % Ft-Cu) promoveu um pequeno aumento no valor de H_2O_2 %, porém com a incorporação de 0,5% Ft-Cu o valor obtido é praticamente igual ao valor do catalisador Printex. Um comportamento semelhante pode ser observado para os valores calculados de n_t, nos quais também se observa que conforme aumenta-se o teor de Ft-Cu adicionado ao catalisador , maior é o valor do número total de elétrons envolvidos na RRO, atingindo um valor máximo de 2,9 elétrons trocados para o mesmo catalisador contendo 10% de Ft-Cu. Mais uma vez os valores calculados corroboram com os valores visualizados nas voltametrias lineares obtidas, sendo que os valores de H_2O_2% calculados demonstraram que a adição deste modificador promoveu uma diminuição na eletrogeração de H_2O_2 de até 20 % em relação ao Printex sem nenhum modificador. Os resultados dos cálculos realizados para os catalisadores contendo Ft-Co podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %) e número de elétrons totais (n_t) dos catalisadores contendo Ft-Co (potenciais indicados na tabela)

Ft-Co *(E / V)*	**Printex** *(-0,39V)*	**0,1 %** *(-0,37V)*	**0,5 %** *(-0,32V)*	**1,0 %** *(-0,16V)*	**3,0 %** *(-0,15V)*	**5,0 %** *(-0,10V)*	**10,0 %** *(-0,05V)*	**Pt/C** *(+0,29)*
H_2O_2 %	75,4	74,7	91,1	92,3	90,5	90,5	65,2	1,5
n_t	2,5	2,5	2,2	2,2	2,2	2,2	2,7	3,9

Os valores de H_2O_2 % e n_t calculados para os catalisadores contendo Ft-Co não foram obtidos em um mesmo valor de potencial fixo como os obtidos para a maioria dos demais catalisadores, uma vez que as voltametrias lineares deslocaram-se entre si, como já mencionado. Os valores dos potenciais onde foram realizados os cálculos para cada um dos catalisadores estão inseridos na tabela. Os valores de H_2O_2 % dos catalisadores contendo 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % de Ft-Co são similares entre si, sendo obtidos valores que variaram de 90,5 a 92,3 %; destacando-se ainda que todos apresentaram valores acima do obtido para a matriz Printex (75,4 %). Porém, o catalisador contendo 10,0 % de Ft-Co possui o valor calculado mais baixo entre todos (65,2 %), mesmo tendo apresentado o maior deslocamento da voltametria linear para valores mais positivos (cerca de 340 mV). A mesma tendência pode ser observada para os valores calculados de n_t, onde os catalisadores contendo 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % apresentaram o mesmo valor de 2,2 elétrons trocados; indicando uma maior tendência

na eletrogeração de H_2O_2 em comparação com a matriz Printex. Novamente o catalisador 10,0% de Ft-Co apresentou valores que divergem dos demais, apresentando o maior valor de n_t (2,7 elétrons trocados), indicando assim uma menor tendência de eletrogeração de H_2O_2 em relação aos demais.

Diante dos resultados demonstrados e discutidos até aqui, fica claro o efeito catalítico apresentado pelos catalisadores contendo Ft-Co, uma vez que com sua incorporação na matriz Printex houve um aumento nos valores de eficiência de H_2O_2 eletrogerado e um menor valor de elétrons trocados. Além disso, este mesmo modificador promoveu um deslocamento máximo da RRO em torno de +340 mV em relação a potenciais menos negativos, o que acarretaria num menor consumo energético para eletrogeração de H_2O_2 em maiores escalas (escala industrial). Já os demais modificadores demonstraram não possuir uma influencia significativa em relação à RRO (incorporação de Ft-Fe ou Ft-Mn) ou uma menor eficiência na eletrogeração de H_2O_2 (incorporação de Ft-Cu).

Também foram traçadas curvas de Koutecký-Levich (i^{-1} *vs.* $\omega^{-1/2}$) utilizando para isso a Equação 11, descrita na seção 1.4.1 (Introdução), a fim de se observar a tendência da RRO com relação ao direcionamento da reação para formação de peróxido de hidrogênio ou formação de água, para todos os catalisadores estudados. Lembrando que o catalisadores padrões da RRO Printex e Pt/C tendem a envolver 2 e 4 elétrons trocados, respectivamente. Além disso, estes cálculos levam em consideração apenas as correntes registradas na região do disco (i_d), diferentemente do cálculo do número total de elétrons trocados (n_t), no qual utilizou-se as corrente registradas tanto no disco como no anel (i_d e i_a, respectivamente). Para efeito de comparação da tendência das curvas obtidas, as curvas traçadas para estes catalisadores padrões estão presentes em todos os gráficos de todos os modificadores macrocíclicos estudados. As curvas calculadas estão traçadas na Figura 29 (Ft-Mn), Figura 30 (Ft-Fe), Figura 31 (Ft-Cu) e Figura 32 (Ft-Co).

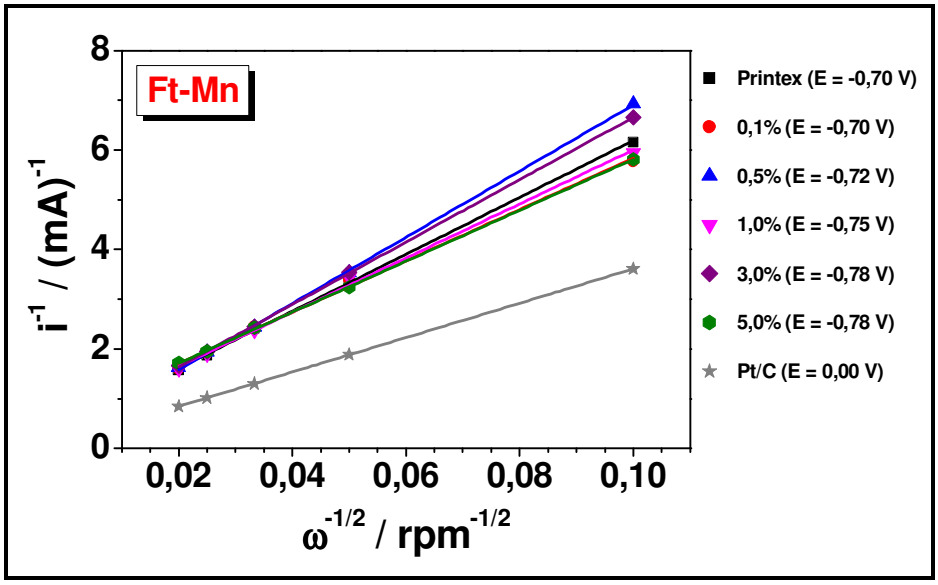

Figura 29 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Mn (potenciais indicados na legenda do gráfico).

Primeiramente deve ser relembrado que o coeficiente angular da reta traçada (**B**, presente na Equação de Koutecký-Levich) é proporcional ao número de elétrons envolvidos na RRO. Assim, pode-se observar que a inclinação da reta obtida para o catalisador Pt/C, reta na cor cinza (—*—), é menor em relação a inclinação da reta obtida para o catalisador Printex, reta na cor preta (—■—), uma vez que deve-se obedecer a Equação de Koutecký-Levich. Observa-se na Figura 29 que os catalisadores contendo 0,1; 1,0 e 5,0 % de Ft-Mn possuem curvas com inclinação muito próximas à obtida para o Printex. Já os catalisadores contendo 3,0 e 0,5 %, nesta ordem, possuem inclinações de suas retas pouco superiores se comparadas à curva de Printex, indicando que estes últimos dois catalisadores possuiriam uma maior tendência à eletrogeração de H_2O_2 em comparação ao padrão Printex. Contudo, pode-se inferir que estes resultados indicam que não há uma influência significativa eletrogeração de H_2O_2 em nenhum dos teores aqui estudados.

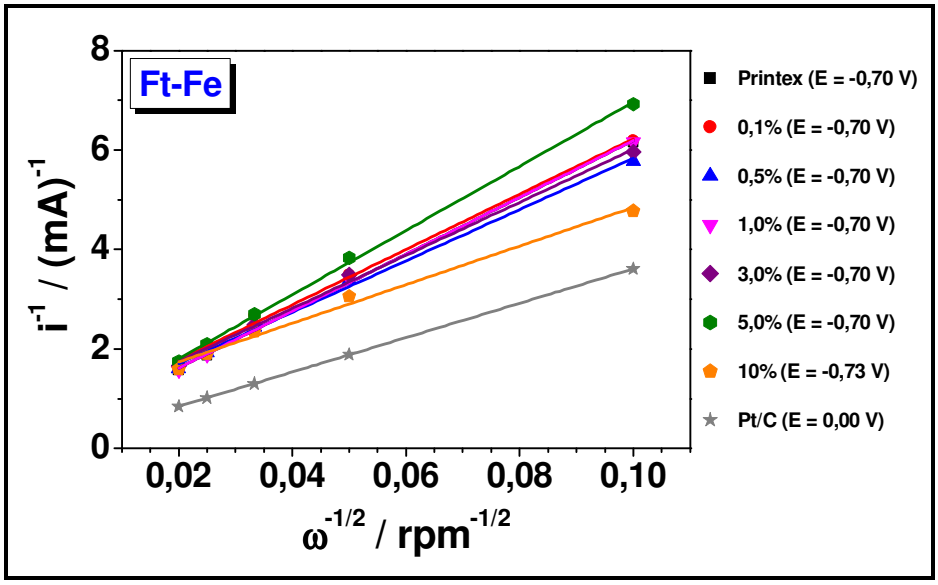

Figura 30 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Fe (potenciais indicados na legenda do gráfico).

As curvas de Koutecký-Levich dos catalisadores contendo Ft-Fe (Figura 30) nos teores de 0,1 a 3,0 % possuem inclinação similar à obtida para o Printex. Porém, a curva calculada para o catalisador contendo 5,0 % de Ft-Fe apresenta uma inclinação maior, indicando uma maior tendência à reação envolvendo 2 elétrons em comparação ao Printex. Já a curva do catalisador contendo 10 % de Ft-Fe apresenta uma inclinação menor, mais próxima à curva obtida para o catalisador Pt/C; indicando assim uma tendência à reação envolvendo 4 elétrons. Assim, estes resultados também indicam que a incorporação do modificador Ft-Fe aparenta não influenciar significativamente a RRO para eletrogeração de H_2O_2.

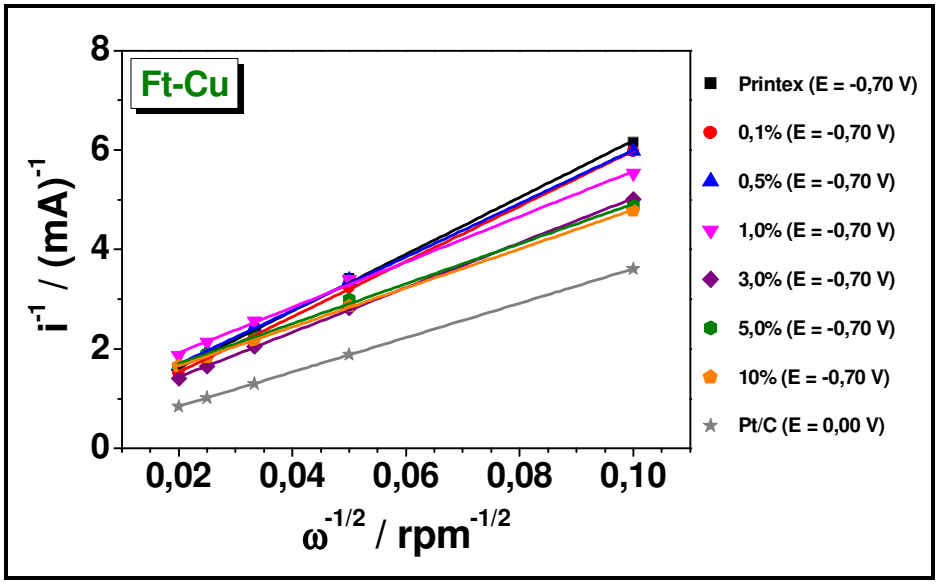

Figura 31 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Cu (potenciais indicados na legenda do gráfico).

Diferentemente dos dois gráficos anteriores analisados, as curvas de Koutecký-Levich dos catalisadores contendo Ft-Cu (Figura 31) demonstram uma tendência para reação envolvendo 4 elétrons, apresentando a mesma tendência observada nos resultados anteriores; ou seja, quanto maior o teor do modificador Ft-Cu incorporado à matriz Printex, maior a tendência para a reação envolvendo 4 elétrons. Este fato se deve à diminuição proporcional da inclinação das curvas conforme o aumento do teor de Ft-Cu presente no catalisador, sendo que o catalisador contendo 10 % de Ft-Cu possui uma inclinação muito próxima à apresentada pela curva do catalisador Pt/C.

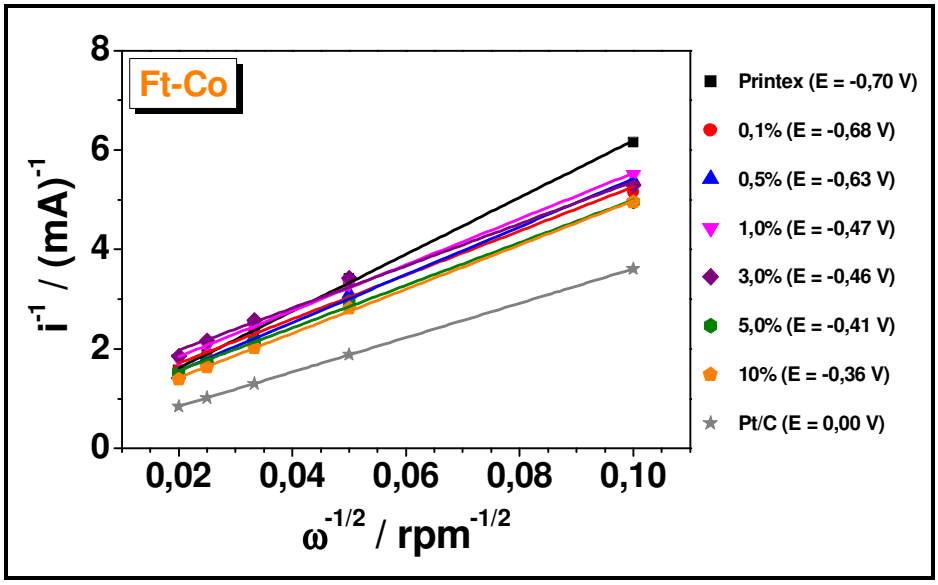

Figura 32 – Gráficos de Koutecký-Levich obtidos para os catalisadores contendo Ft-Co (potenciais indicados na legenda do gráfico).

Os resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Co (Figura 32) não corroboram com os dados obtidos anteriormente para este conjunto de catalisadores, uma vez que todos os catalisadores preparados apresentaram uma inclinação da curva de Koutecký-Levich mais próxima à inclinação da curva do catalisador Pt/C do que para o catalisador Printex, indicando que a adição deste modificador tenderia à eletrogeração de água ao invés de peróxido de hidrogênio. Contudo, como visto anteriormente, os resultados obtidos a partir dos cálculos de H_2O_2% e n_t demonstraram que os catalisadores contendo teores entre 0,5 e 5,0 % de Ft-Co obtiveram uma maior produção percentual de H_2O_2 e uma maior tendência à reação envolvendo 2 elétrons se comparados ao Printex sem nenhum modificador. Uma possível explicação seria uma contribuição de um mecanismo químico e não eletroquímico no sentido de formação de H_2O_2, o qual não seria possível observar através dos cálculos utilizando a equação de Koutecký-Levich, uma vez que para a construção deste tipo de gráfico são levados em conta somente as corrente registradas na região do disco. Assim, os cálculos de H_2O_2% e n_t (os quais incluem as correntes registradas na região do anel) representariam uma melhor indicação do sistema/mecanismo abrangendo os catalisadores contendo Ft-Co. Deve-se relembrar que a corrente registrada no anel é diretamente relacionada à formação de H_2O_2, independentemente de qual tipo de produto foi gerado, seja por reação eletroquímica ou reação puramente química.

Assim, a partir dos resultados até aqui demonstrados ficou evidenciando o efeito eletrocatalítico da RRO promovido pela incorporação do modificador ftalocianina de cobalto na matriz Printex, tanto em relação ao aumento da eficiência de formação de H_2O_2 como, principalmente, no deslocamento de potencial da RRO. Optou-se pelo estudo da distribuição do modificador Ft-Co sobre a matriz Printex através da aquisição de imagens de microscopia eletroquímica de varredura (imagem SECM) de dois catalisadores: matriz Printex e o catalisador contendo 10% de Ft-Co, a fim de se observar e comparar a resposta eletroquímica das superfícies destes catalisadores em diferentes potenciais.

4.3 Imagens de microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

Foram obtidas imagens SECM a fim de se compreender um pouco mais sobre a influência do modificador ftalocianina de cobalto (10 % de Ft-Co) incorporado na matriz Printex, uma vez que este foi o modificador mais promissor em relação ao consumo de energia elétrica visando a eletrogeração de H_2O_2. Porém, para a obtenção das imagens SECM primeiro se fez necessário realizar o procedimento de aproximação do *tip* (no modo "*negative feedback*") sobre a borda do eletrodo de trabalho (carbono vítreo) modificado com a microcamada porosa a ser analisada em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mM, eletrólito suporte KCl 0,1 M e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. A curva obtida em um dos procedimentos de aproximação pode ser observada na Figura 33, sendo que para cada catalisador estudado foi realizado o mesmo procedimento descrito, obtendo-se curvas de aproximação similares à mostrada.

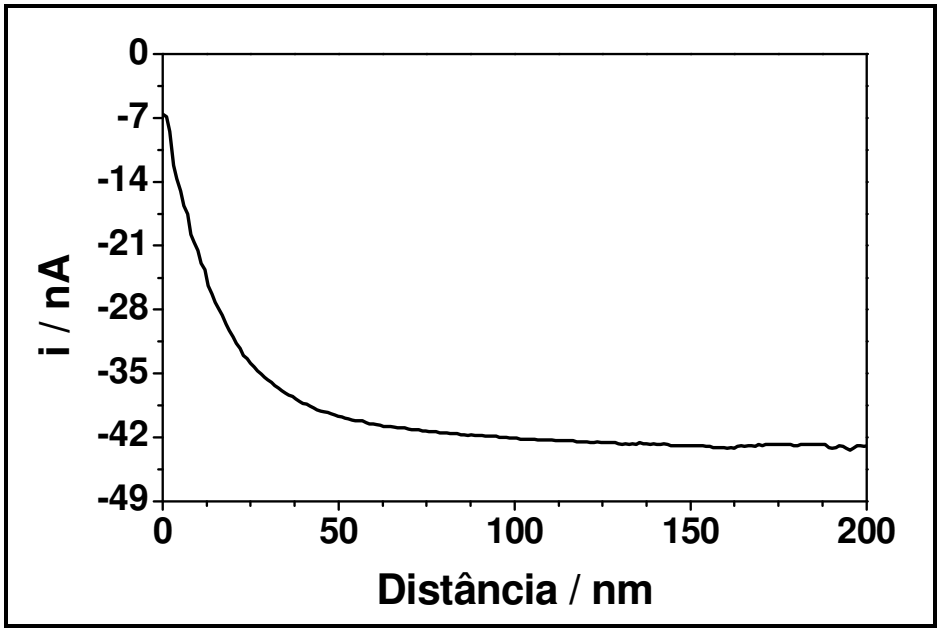

Figura 33 – Curva de aproximação do *tip*-SECM sobre a borda do eletrodo de trabalho de carbono vítreo, em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mM e KCl 0,1 M.

Como descrito na Introdução (seção 1.6), quando o *tip* está em uma região relativamente distante do substrato; ou seja, fora da região de controle de difusão, a corrente registrada mantem-se constante, neste caso em torno de -42 nA. Conforme o *tip* se aproxima do substrato isolante (borda do eletrodo) as espécies $Fe[(CN)_6]^{3+}$, presente no seio da solução, chegam em menor quantidade à superfície do *tip*, diminuindo a formação de espécies $Fe[(CN)_6]^{2+}$, acarretando assim num menor valor de corrente registrada. Quando o *tip* encostou no substrato atingiu- se um valor de corrente próximo a nulo, neste caso um valor de corrente inferior a -7,0 nA. Através de cálculos feitos a partir desta curva (cálculos não mostrados), chegou-se ao valor de RG = 10 para o *tip* utilizado. Após o procedimento de aproximação, manteve-se a distância de 50 nm do *tip* em relação ao eletrodo de trabalho durante todas as medidas realizadas para cada um dos catalisadores analisados.

Foram obtidas três imagens para cada um dos dois catalisadores analisados, sendo uma primeira obtida em potencial de circuito aberto em relação ao eletrodo de trabalho que continha a microcamada porosa, com intuito de mostrar que a corrente registrada no *tip* refere-se somente à detecção de H_2O_2 eletrogerado. Nos outros dois experimentos o eletrodo de trabalho, contendo a microcamada porosa, foi polarizado em dois potenciais distintos onde ocorre a RRO, sendo os potenciais analisados: -0,8 e -0,2 V. Em todos os experimentos realizados o *tip* foi polarizado em +1,0 V, para detecção do H_2O_2 formado. A corrente de

oxidação do H_2O_2 foi registrada em função das coordenadas XY em relação ao eletrodo de trabalho. Na Figura 34a e na Figura 34b estão representadas as imagens SECM sem polarização do substrato, obtidas para os catalisadores Printex e 10 % de Ft-Co, respectivamente.

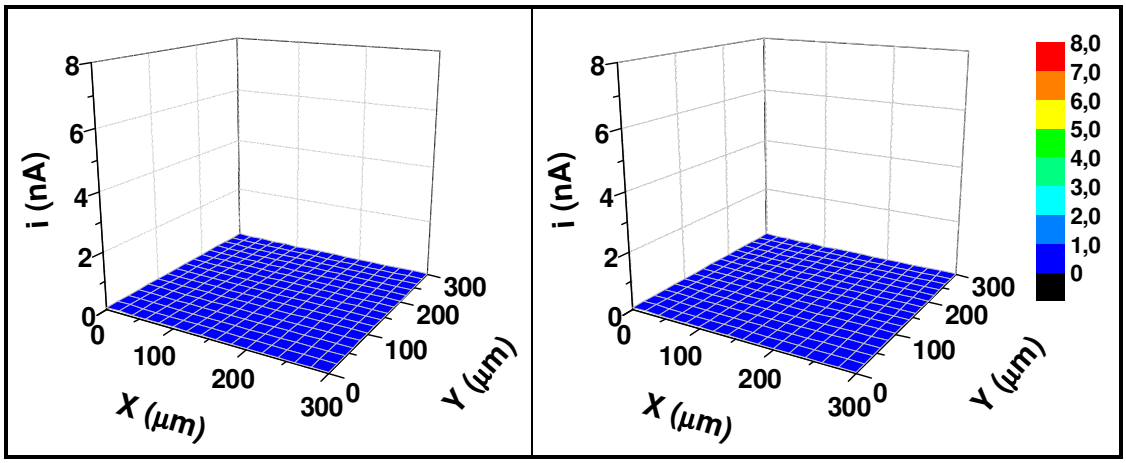

Figura 34 – Imagens SECM em potencial de circuito aberto das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2.

Como pode ser observado, em potencial de circuito aberto as imagens SECM obtidas possuem valores de corrente muito pequenos, como esperado, uma vez que não ocorre a RRO no eletrodo contendo a microcamada porosa dos catalisadores analisados e, portanto, não há a eletrogeração de H_2O_2. Assim, pode-se atribuir que toda corrente detectada no *tip* nos demais experimentos é proveniente da formação de H_2O_2 sendo eletrogerado na superfície da microcamada porosa, sem sinais de corrente referentes a outros processos eletroquímicos.

Quando se aplica um potencial de -0,8 V ao eletrodo de trabalho contendo a microcamada porosa contendo Printex ou 10 % de Ft-Co, a RRO ocorre no regime de controle por transporte de massa, como observado nos resultados obtidos de voltametria linear utilizando RRDE. Na Figura 35a pode-se observar a imagem SECM obtida para o catalisador Printex, a qual apresenta uma imagem relativamente plana e regular, com valores de corrente registradas em torno de 3,0 nA.

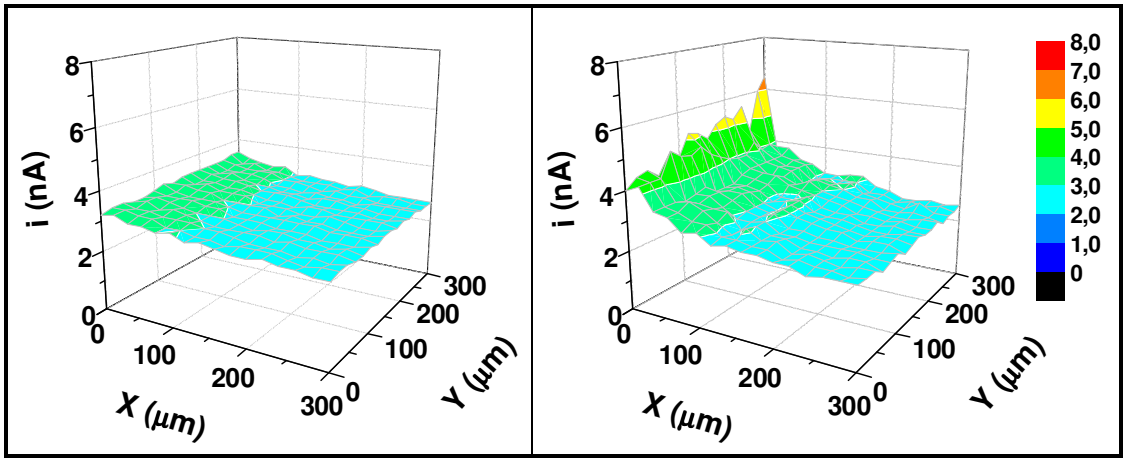

Figura 35 – Imagens SECM (*tip* polarizado em -0,8 V das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2.

Porém, quando se acrescenta 10% de Ft-Co (Figura 35b) observa-se que a imagem SECM obtida não é mais tão regular, apresentando duas regiões distintas. Em uma primeira região (região no eixo X de 100 a 300 µm) observa-se um comportamento similar ao obtido para o Printex, com uma imagem mais plana atingindo valores de corrente em torno de 2,8 nA e que está representada pela cor azul claro. Em uma segunda região onde as correntes referentes à formação de H_2O_2 são maiores (região no eixo X de 0 a 100 µm), alcançando valores de corrente de até 4,5 nA atribui-se a presença do modificador Ft-Co. Relembrando que o catalisador contendo 10 % de Ft-Co apresentou como principal característica o deslocamento da voltametria linear obtida para a RRO em relação ao catalisador Printex, optou-se por realizar a mesma comparação de imagens em um potencial mais positivo, sendo escolhido o potencial de -0,2 V. As imagens SECM obtidas para os dois catalisadores podem ser observadas nas Figura 36a (Printex) e Figura 36b (10% de Ft-Co).

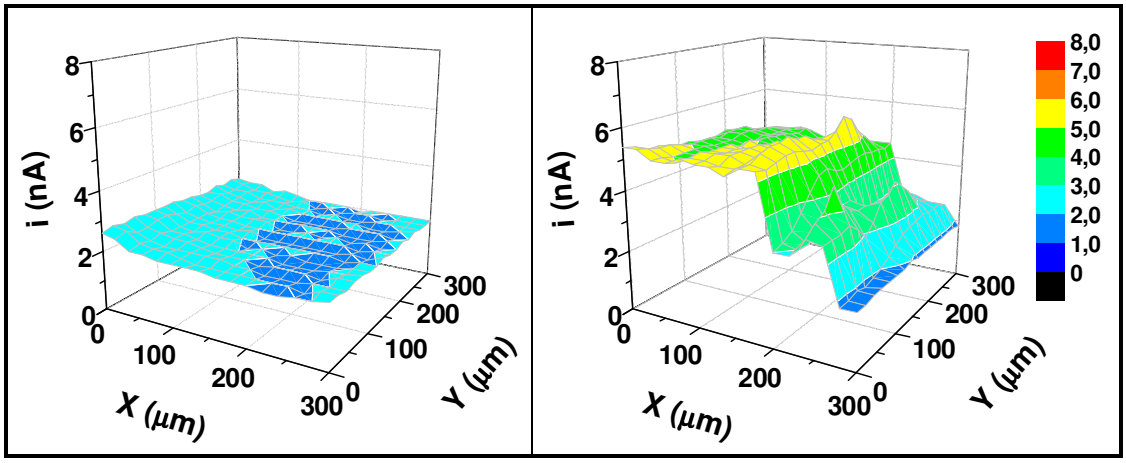

Figura 36 – Imagens SECM (*tip* polarizado em -0,2 V das microcamadas contendo a) Printex e b) 10 % de Ft-Co, ambas em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2.

Novamente o perfil da imagem SECM obtido para o Printex é mais regular por toda sua extensão, atingindo um valor médio de corrente de 2,1 nA e, como esperado, este valor de corrente é menor em relação àquele obtido no potencial de -0,8 V (2,7 nA). Porém, quando se analisa a imagem SECM obtida para o catalisador contendo 10% de Ft-Co observa-se que o perfil é bem diferente daquele apresentado pelo mesmo em potencial de -0,8 V. Uma região com menores valores de corrente pode ser vista na região do eixo X de 250 a 300 µm, a qual apresenta valores de corrente que variam de 1,9 a 3,0 nA. A esta região pode-se atribuir a predominância da matriz Printex, com ausência do modificador Ft-Co. Em uma segunda região o perfil da imagem (eixo X de 0 a 200 µm) apresenta valores de corrente maiores, onde foram obtidos valores de corrente médios maiores, em torno de 5,1 nA; atribuindo-se a este efeito a presença do modificador Ft-Co incorporado à matriz Printex.

Como descrito na parte experimental, as medidas de SECM foram realizadas sobre a mesma região da microcamada de um mesmo catalisador (Printex ou 10 % de Ft-Co). Assim, comparando-se as duas imagens referentes ao catalisador 10 % de Ft-Co (Figura 35b e Figura 36b), observa-se que os valores de corrente tiveram um aumento significativo ao aplicar-se um potencial menor (ou no sentido de potencial mais positivo) no eletrodo contendo a microcamada, corroborando com os dados de deslocamento de voltametria linear em comparação com a matriz Printex, como foi observado e discutido na seção anterior. Também se pode notar que a incorporação do modificador Ft-Co acarretou em uma superfície menos regular, com a presença de uma região de cerca de 150 x 300 µm atribuída a presença de um aglomerado formado pelo modificador; indicando que a distribuição do modificador sobre a matriz Printex não seria uniforme. Os resultados obtidos nesta seção corroboram com os

dados anteriores de voltametria linear utilizando RRDE, referente ao deslocamento de potencial da RRO para valores de potencial menos negativos. Este fato torna evidente que o modificador ftalocianina de cobalto mostra-se promissor para eletrogeração de H_2O_2 em grande escala a partir da incorporação deste modificador à matriz de catalisador Printex.

5 Conclusões

Os resultados de fluorescência de raios X (XRF) mostraram que o método de preparação dos catalisadores contendo os modificadores a base de ftalocianinas metálicas foi eficaz. Uma vez que foi possível comprovar que o aumento no teor do modificador na matriz Printex provocou um aumento proporcional nos picos referentes à emissão de fluorescência dos metais presentes em cada um dos modificadores; sendo obtidos coeficientes de regressão linear satisfatórios para cada uma das curvas obtidas.

As análises de voltametria cíclica dos catalisadores contendo os modificadores Ft-Mn e Ft-Fe demonstraram ausência de picos redox; já os resultados obtidos para os catalisadores contendo Ft-Cu apresentaram dois pares redox, sendo atribuídos às espécies Cu^{3+}/Cu^{2+} e Cu^{2+}/Cu^{1+}. Apenas 1 pico de redução foi observado para os catalisadores contendo Ft-Co, atribuído ao processo de redução envolvendo as espécies Co^{2+}/Co^{+1}.

Como principais resultados deste trabalho concluiu-se através dos voltamogramas lineares, cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2%), número total de elétrons trocados (n_t) e gráficos de Koutecký-Levich que a incorporação dos modificadores Ft-Mn e Ft-Fe na matriz de carbono Printex parecem não influenciar significativamente na eletrogeração de H_2O_2 a partir da RRO em meio ácido. Já a incorporação do modificador Ft-Cu influencia de maneira a provocar uma diminuição na quantidade de H_2O_2 formado e consequentemente gerando água; alcançando valores de H_2O_2% próximo a 50 % para o catalisador contendo 10 % de Ft-Cu, frente a 75,4 % para a matriz Printex. Os resultados mais promissores foram obtidos para os catalisadores contendo o modificador Ft-Co, os quais alcançaram valores de H_2O_2% superiores a 90 % e um deslocamento de potencial de até +340 mV (para o catalisador contendo 10% de Ft-Co) no sentido de valores mais positivos, o que acarretaria num menor consumo de energia para eletrogeração *in situ* de grandes quantidades de H_2O_2.

Já as imagens SECM obtidas para o catalisador contendo 10 % de Ft-Co indicaram uma maior eletrogeração de H_2O_2 em menores valores de potencial (-0,2 V) em comparação com a matriz Printex sem nenhum modificador, confirmando assim o efeito catalítico promovido pela incorporação do modificador Ft-Co. Outro fato observado foi que o modificador aparentemente não está uniformemente distribuído na matriz Printex; porém, outras medidas são necessárias para uma melhor compreensão deste fenômeno.

A partir de todos os resultados obtidos e avaliados, demonstra-se promissor a incorporação do modificador Ft-Co em eletrodos de difusão gasosa (EDG) para a eletrogeração de H_2O_2 *in situ* utilizando células e reatores eletroquímicos, tendo como uma de suas possíveis aplicações a degradação de compostos orgânicos através de processos oxidativos avançados (POA).

6 Referências

1. FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology,** v. 76**,** n. 2, p. 122-159, 2006.

2. GÓMEZ, M. J.; MARTÍNEZ-BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNANDÉZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere,** v. 66**,** n. 6, p. 993-1002, 2007.

3. NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry,** v. 387**,** n. 4, p. 1225-1234, 2007.

4. STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment,** v. 225**,** n. 1-2, p. 135-141, 1999.

5. WIEGEL, S.; AULINGER, A.; BROCKMEYER, R.; HARMS, H.; LÖFFLER, J.; REINCKE, H.; SCHMIDT, R.; STACHEL, B.; VON TÜMPLING, W.; WANKE, A. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. **Chemosphere,** v. 57**,** n. 2, p. 107-126, 2004.

6. EDWARDS, F. L.; TCHOUNWOU, P. B. Environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure. **International Journal of Environmental Research and Public Health,** v. 2**,** n. 3, p. 430-441, 2005.

7. RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar. **Química Nova,** v. 30**,** n. 3, p. 688-694, 2007.

8. DORES, E. F. G. C. D.; LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavero do Leste, Mato Grosso - Análise preliminar. **Química Nova,** v. 24**,** n. 1, p. 27-36, 2001.

9. GRIZA, F. T.; ORTIZ, K. S.; GEREMIAS, D.; THIESEN, F. V. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha - Rio Grande do Sul. **Química Nova,** v. 31**,** n. 7, p. 1631-1635, 2008.

10. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatement. **Waste Management,** v. 13**,** n. 5-7, p. 361-377, 1993.

11. DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,** v. 238**,** p. 41-52, 2012.

12. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avancados**: conceitos teóricos. 2004. 83 p. (Caderno temático, 3)

13. MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova,** v. 26**,** n. 3, p. 373-380, 2003.

14. KIRCHNER, J. R.; VAUGHAN, L. G. **Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process**. US n. B 3.923.967**,** 02 dez. 1975.

15. BECKMAN, E. J.; HÂNCU, D. **Synthesis of hydrogen peroxide**. US n. B1 6.656.446**,** 02 dez. 2003.

16. REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 51**,** n. 2, p. 649-654, 2012.

17. BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 eletrogerado/fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova,** v. 32**,** n. 1, p. 125-130, 2009.

18. ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova,** v. 32**,** n. 2, p. 354-358, 2009.

19. ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H_2O_2 in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova,** v. 35**,** n. 10, p. 1961-1966, 2012.

20. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova,** v. 23**,** n. 4, p. 538-546, 2000.

21. SONG, C. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: ZHANG, J. (Ed.) **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers**: fundamentals and applications. New York: Springer-Verlag, 2008. p. 89-134

22. KINOSHITA, K. **Carbon**: electrochemical and physicochemical properties. New York: John Wiley, 1988. 533 p.

23. YEAGER, E. Electrocatalysts for O_2 reduction. **Electrochimica Acta,** v. 29**,** n. 11, p. 1527-1537, 1984.

24. ZHANG, C.; YANAGISAWA, K.; TAO, H.; ONDA, A.; SHOU, T.; KAMIYA, S. Oxygen reduction activity and methanol resistance of Ru-based catalysts prepared by solvothermal reaction. **Catalysis Letters,** v. 142**,** n. 9, p. 1128-1133, 2012.

25. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova,** v. 28**,** n. 4, p. 664-669, 2005.

26. ADZIC, R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. In: LIPKOWSKI, J. (Ed.) **Electrocatalysis**. New York: Wiley VCH, 1998. p. 197-242

27. BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. **Surface electrochemistry**: a molecular level approach. New York: Plenum, 1993. 1014 p.

28. WANG, F.; HU, S. Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE. **Electrochimica Acta,** v. 51**,** n. 20, p. 4228-4235, 2006.

29. 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. 134–145, 2001.

30. MARKOVIC, N. M.; ROSS JR, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports,** v. 45**,** n. 4-6, p. 117–229, 2002.

31. ZHDANOV, V.; KASEMO, B. Kinetics of electrochemical O_2 reduction on Pt. **Electrochemistry Communications,** v. 8**,** n. 7, p. 1132-1136, 2006.

32. MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: Correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108**,** n. 30, p. 11011-11023, 2004.

33. STASSI, A.; D'URSO, C.; BAGLIO, V.; BLASI, A.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; CASTRO LUNA, A. M.; BONESI, A.; TRIACA, W. E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt–M supported catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 36**,** n. 10, p. 1143-1149, 2006.

34. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; SOUZA, R. F. B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R. T. S.; ANTONIN, V. S.; MALPASS, G. R. P.; ROCHA, R. S.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Applied Catalysis A: General,** v. 411-412**,** p. 1-6, 2012.

35. VALIM, R. B.; SANTOS, M. C.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S.; LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L. Oxygen reduction reaction catalyzed by ε-MnO2: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. **Electrochimica Acta,** v. 85**,** p. 423-431, 2012.

36. HUISSOUD, A.; TISSOT, P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part I: Electrochemical behaviour of EAQ on a vitreous carbon rotating disc electrode (RDE) in the two-phase medium. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 29**,** n. 1, p. 11-16, 1999.

37. HUISSOUD, A.; TISSOT, P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part II: Production of alkaline hydrogen peroxide by the intermediate electroreduction of EAQ in a flow-by porous electrode in two-phase liquid-liquid flow. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 29**,** n. 1, p. 17-25, 1999.

38. FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Journal of The Brazilian Chemical Society,** v. 19**,** n. 4, p. 643-650, 2008.

39. OLSON, T. S.; PYLYPENKO, S.; FULGHUM, J. E.; ATANASSOV, P. Bifunctional oxygen reduction reaction mechanism on non-platinum catalysts derived from pyrolyzed porphyrins. **Journal of The Electrochemical Society,** v. 157**,** n. 1, p. B54-B63, 2010.

40. COUTANCEAU, C.; RAKOTONDRAINIBE, A.; CROUIGNEAU, P.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Spectroscopic investigations of polymer-modified electrodes containing cobalt phthalocyanine: application to the study of oxygen reduction at such electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 386**,** n. 1-2, p. 173-182, 1995.

41. ZAGAL, J.; PÁEZ, M.; A.A. TANAKA; DOS SANTOS, J. R.; LINKOUS, C. A. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 339**,** n. 1-2, p. 13-30, 1992.

42. TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKI, A.; YEAGER, E. Oxygen electrochemistry. In: CONWAY, B. E. (Ed.) **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum, 1983. v. 7, p. 301-398

43. ZAGAL, J. H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 119**,** p. 89-136, 1992.

44. COLLMAN, J. P.; DENISEVICH, P.; KONAI, Y.; MARROCCO, M.; KOVAL, C.; ANSON, F. C. Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins. **Journal of the American Chemical Society,** v. 102**,** n. 19, p. 6027-6036, 1980.

45. YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: Mechanisms in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis,** v. 38**,** n. 1-2, p. 5-25, 1986.

46. KINOSHITA, K. **Electrochemical oxygen technology**. New York: John Wiley, 1992. 448 p.

47. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M.; GRIMES, R. N. **Advanced inorganic chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1999. 1355 p.

48. OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotanting disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 69**,** n. 1, p. 1-105, 1976.

49. DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M. A.; BOCKRIS, J. O. M. Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reactions. **The Journal of Chemical Physics,** v. 45**,** n. 11, p. 4057-4059, 1966.

50. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; RASCIO, D. C.; LADEIA, J. P. B.; SOUZA, R. F. B.; TEIXEIRA NETO, E.; CALEGARO, M. L.; OLIVEIRA, R. T. S.; GAUBEUR, I.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Comparative study of different methods for the preparation of Co_xO_y/C for the electrosynthesis of hydrogen peroxide. **International Journal of Electrochemical Science,** v. 6**,** p. 1586-1596, 2011.

51. WANG, A.; BONAKDARPOUR, A.; WILKINSON, D. P.; GYENGE, E. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta,** v. 66**,** p. 222-229, 2012.

52. JIANG, R.; DONG, S. Application of linear rotation-scan rrde theory in electrochemical measurement. **Electrochimica Acta,** v. 35**,** n. 9, p. 1451-1458, 1990.

53. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: John Wiley, 2000. 856 p.

54. JASINSKI, R. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 112**,** n. 5, p. 526-528, 1965.

55. BOUWKAMP-WIJNOLTZ, A. L.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. The selectivity of oxygen reduction by pyrolysed iron porphyrin supported on carbon. **Electrochimica Acta,** v. 43**,** n. 21-22, p. 3141-3152, 1998.

56. BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; FILIPPI, J.; LAVACCHI, A.; OBERHAUSER, W.; MARCHIONNI, A.; MONETI, S.; FRANCESCO VIZZA; PSARO, R.; SANTO, V. D.; GALLO, A.; RECCHIA, S.; SORDELLI, L. Single-site and nanosized Fe–Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance. **Journal of Power Sources,** v. 196**,** n. 5, p. 2519-2529, 2011.

57. GUILLET, N.; ROUÉ, L.; MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; DODELET, J. P.; CHHIM, N.; VIN, S. T. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acid medium using pyrolyzed cobalt-based catalysts: Influence of the cobalt content on the electrode performance. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 36**,** n. 8, p. 863-870, 2006.

58. ENGSTROM, R. C.; WEBER, M.; WUNDER, D. J.; BURGESS, R.; SHARON, W. Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. **Analytical Chemistry,** v. 58**,** p. 844-848, 1986.

59. KWAK, J.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode. **Analytical Chemistry,** v. 61**,** p. 1221-1227, 1989.

60. MIRKIN, M. V. Recent advances in scanning electrochemical microscopy. **Analytical Chemistry News & Features,** v. 68**,** n. 5, p. 177A-182A, 1996.

61. BARKER, A. L.; GONSALVES, M.; MACPHERSON, J. V.; SLEVIN, C. J.; UNWIN, P. R. Scanning electrochemical microscopy: beyond the solid/liquid interface. **Analytica Chimica Acta,** v. 385**,** n. 1-3, p. 223-240, 1999.

62. MIRKIN, M. V.; HORROCKS, B. R. Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope. **Analytica Chimica Acta,** v. 406**,** n. 2, p. 119–146, 2000.

63. WITTSTOCK, G.; BURCHARDT, M.; PUST, S. E.; SHEN, Y.; ZHAO, C. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 46**,** n. 10, p. 1584-1617, 2007.

64. BARD, A. J.; MIRKIN, M. V. **Scanning electrochemical microscopy**. Boca Raton: CRC, 2012. 660 p.

65. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **Carbon,** v. 49**,** n. 8, p. 2842-2851, 2011.

66. DOBRZENIECKA, A.; ZERADJANIN, A.; MASA, J.; PUSCHHOF, A.; STROKA, J.; KULESZA, P. J.; SCHUHMANN, W. Application of SECM in tracing of hydrogen peroxide at multicomponent non-noble electrocatalyst films for the oxygen reduction reaction. **Catalysis Today,** v. 202**,** p. 55-62, 2013.

67. OKUNOLA, A. O.; NAGAIAH, T. C.; CHEN, X.; ECKHARD, K.; SCHUHMANN, W.; BRON, M. Visualization of local electrocatalytic activity of metalloporphyrins towards oxygen reduction by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). **Electrochimica Acta,** v. 54**,** n. 22, p. 4971-4978, 2009.

68. REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of H_2O_2 in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in Printex 6L carbon. **ECS Transactions,** v. 43**,** n. 1, p. 103-109, 2012.

69. HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. New York: John Wiley, 1998. 437 p.

70. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroquímica**: princípios, métodos e aplicações. Oxford: Oxford University, 1996. 471 p.

71. PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. New York: Springer, 1990. 676 p.

72. 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. 161-167, 2006.

73. ZAGAL, J. H.; CÁRDENAS-JIRÓN, G. I. Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 489**,** n. 1-2, p. 96-100, 2000.

74. ZAGAL, J. H.; GRIVEAU, S.; SILVA, J. F.; NYOKONG, T.; BEDIOUI, F. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 254**,** n. 23-24, p. 2755-2791, 2010.

75. ROCHE, I.; CHAÎNET, E.; CHATENET, M.; VONDRÁK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: Physical characterizations and ORR mechanism. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 111**,** n. 3, p. 1434-1443, 2007.

7 Apêndice A

Nesta seção são apresentados gráficos contendo os voltamogramas obtidos para todos os catalisadores preparados e analisados neste estudo. Nas Figuras 37-39 estão representados os voltamogramas lineares em várias rotações obtidos para os catalisadores contendo teores de 0,1 a 5,0 % de Ft-Mn, respectivamente.

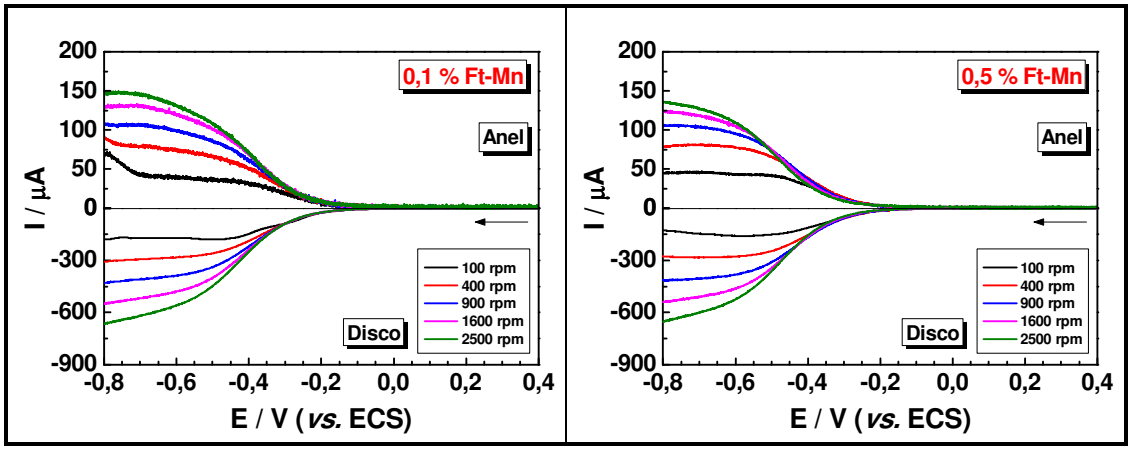

Figura 37 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Mn e b) 0,5 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

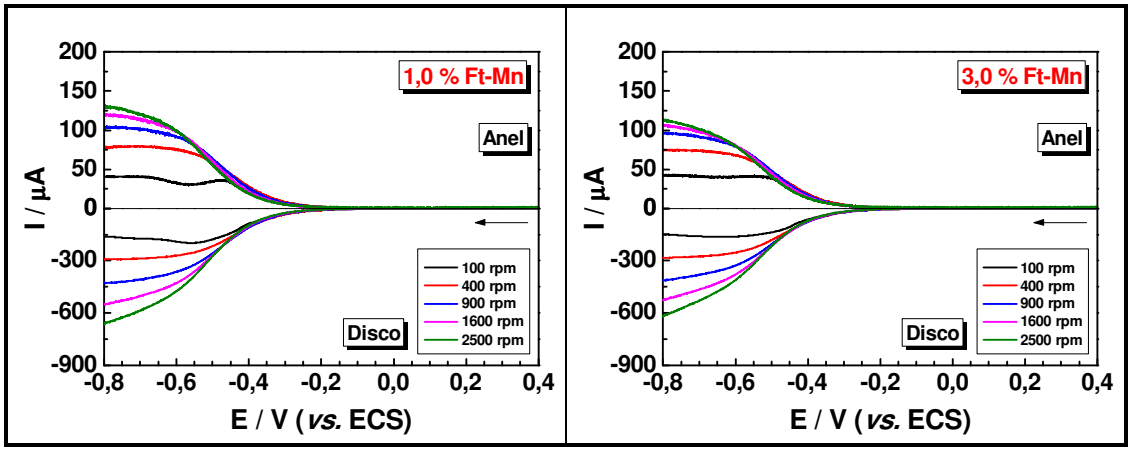

Figura 38 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Mn e b) 3,0 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

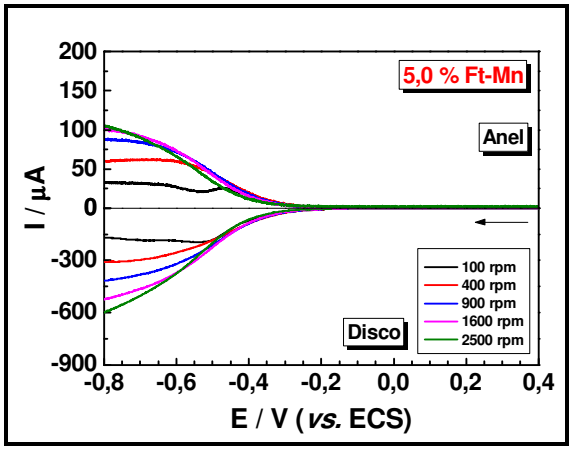

Figura 39 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo 5,0 % de Ft-Mn, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Nas Figuras 40-42 estão representados os voltamogramas lineares em várias rotações obtidos para os catalisadores contendo teores de 0,1 a 10 % de Ft-Fe, respectivamente.

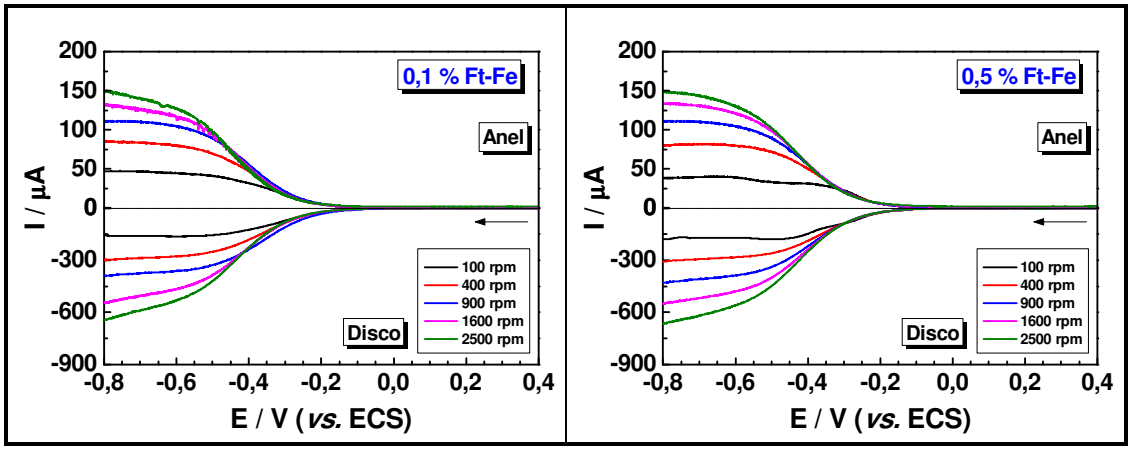

Figura 40 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Fe e b) 0,5 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

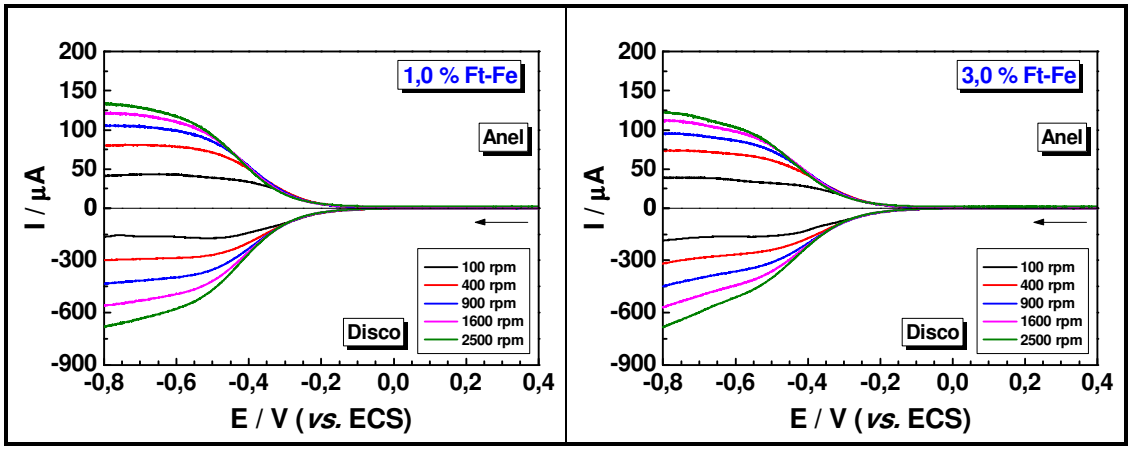

Figura 41 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Fe e b) 3,0 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

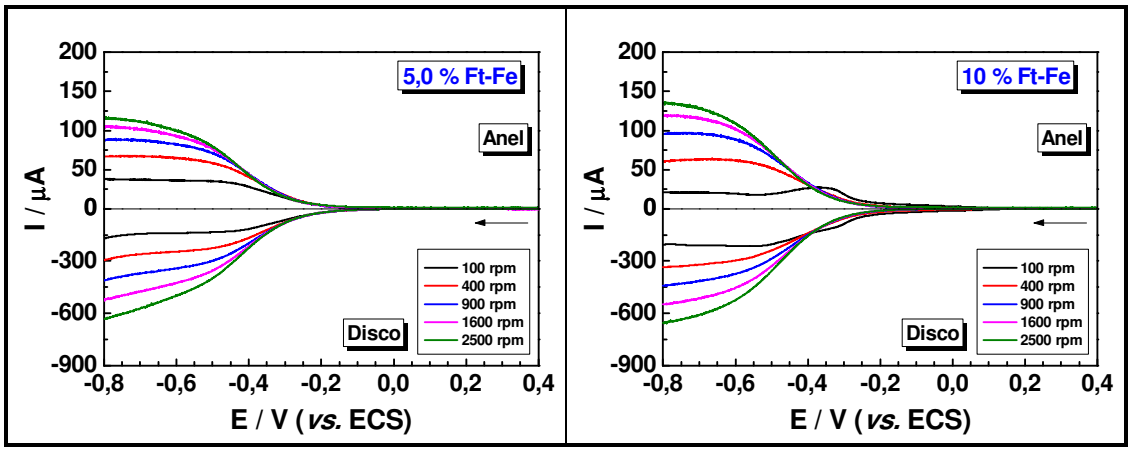

Figura 42 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0% de Ft-Fe e b) 10 % de Ft-Fe, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Nas Figuras 43-45 estão representados os voltamogramas lineares em várias rotações obtidos para os catalisadores contendo teores de 0,1 a 10 % de Ft-Cu, respectivamente.

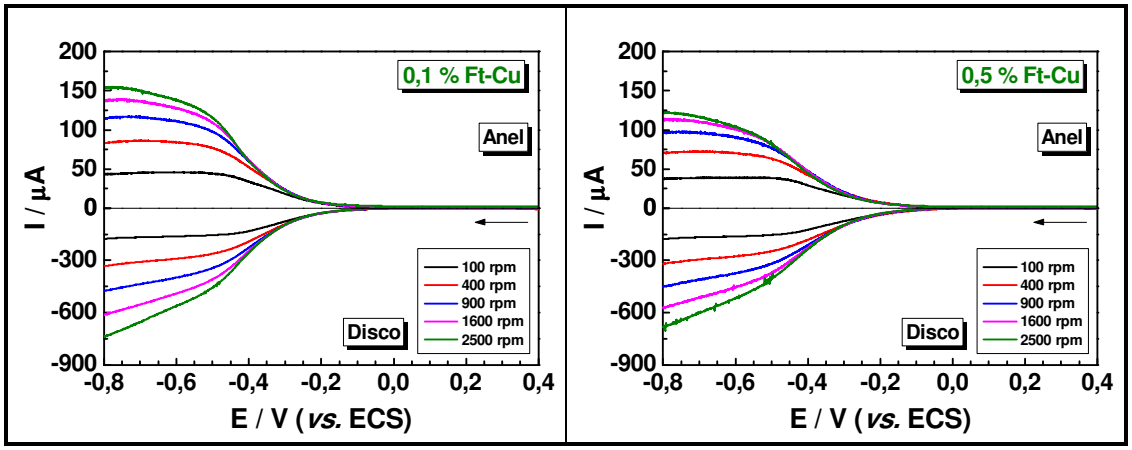

Figura 43 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Cu e b) 0,5 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

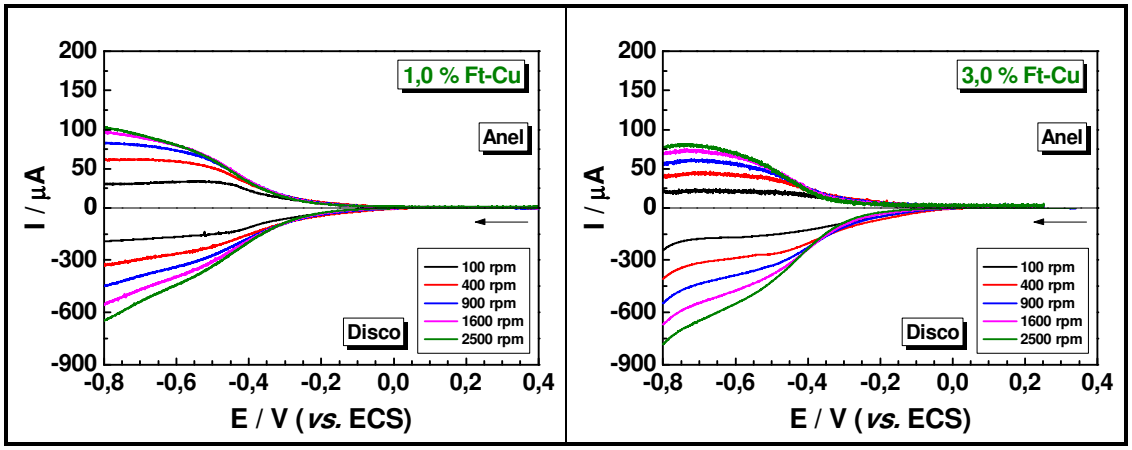

Figura 44 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Cu e b) 3,0 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

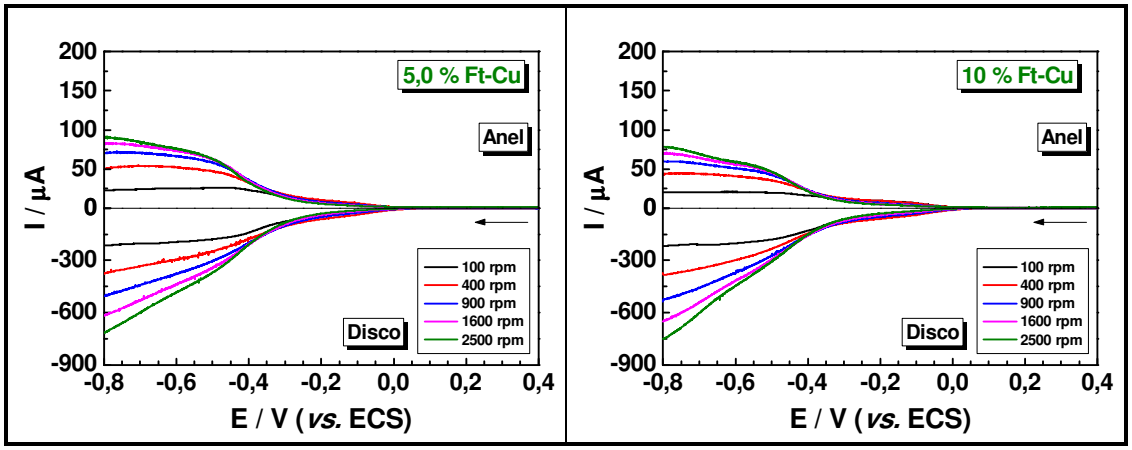

Figura 45 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0% de Ft-Cu e b) 10 % de Ft-Cu, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

Nas Figuras 46-48 estão representados os voltamogramas lineares em várias rotações obtidos para os catalisadores contendo teores de 0,1 a 10 % de Ft-Co, respectivamente.

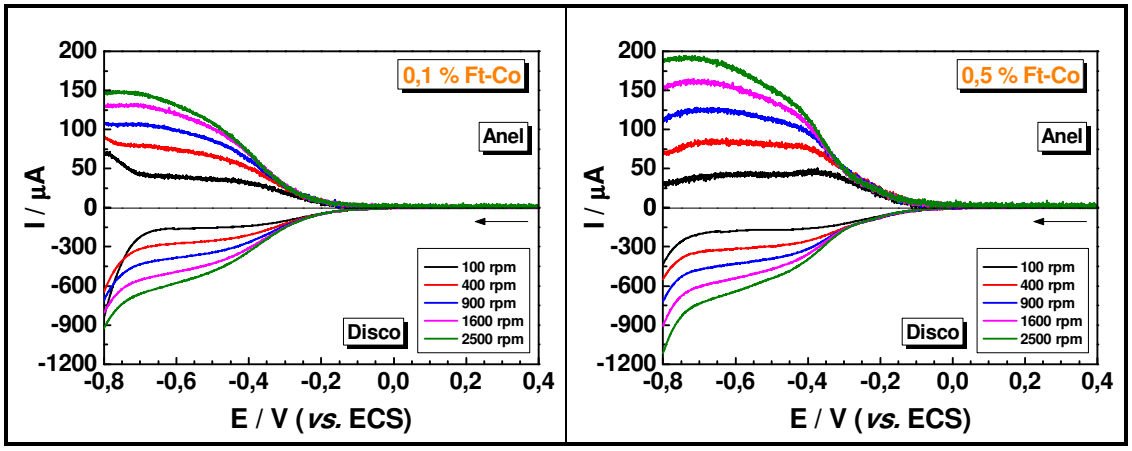

Figura 46 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 0,1% de Ft-Co e b) 0,5 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

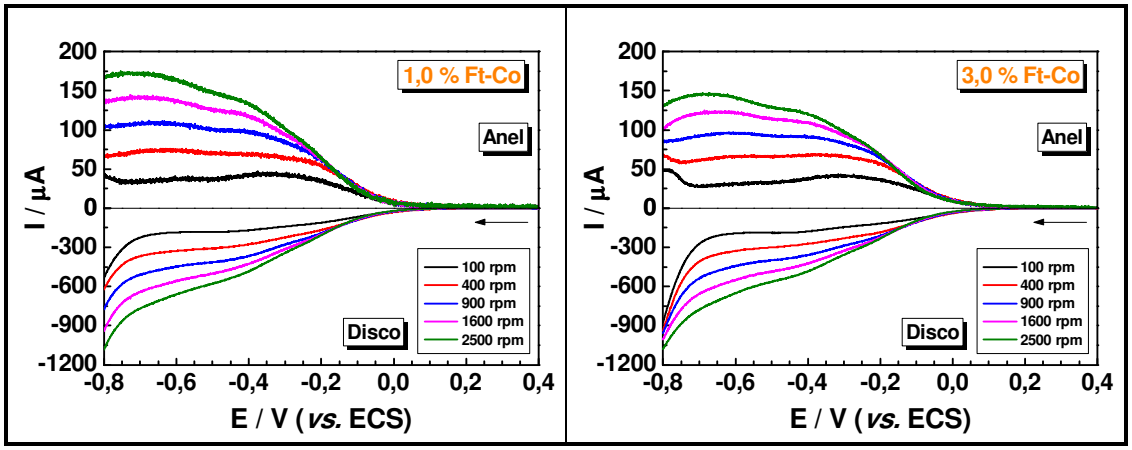

Figura 47 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 1,0% de Ft-Co e b) 3,0 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.

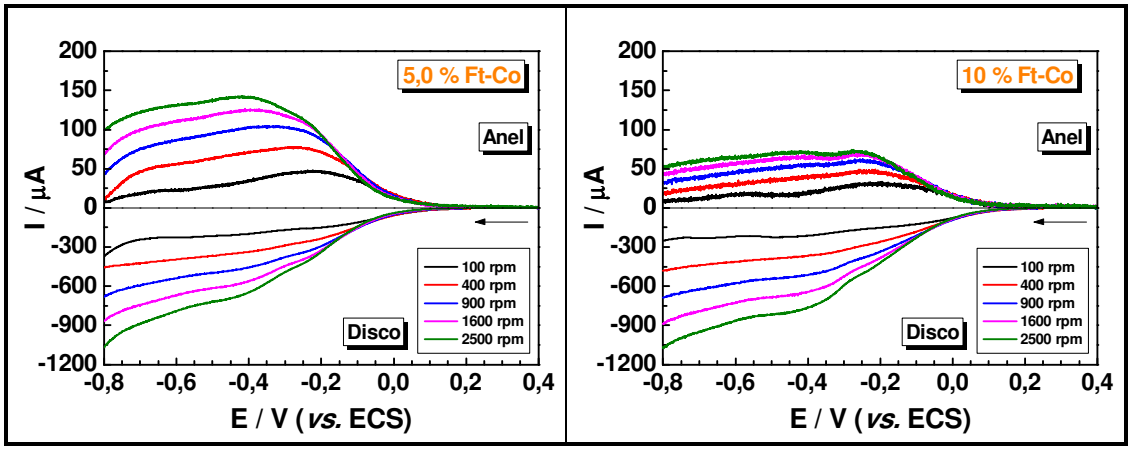

Figura 48 – Voltametrias lineares (corrigidas) dos catalisadores contendo a) 5,0 % de Ft-Co e b) 10 % de Ft-Co, em solução H_2SO_4 0,1 M + K_2SO_4 0,1 M saturada com O_2, rotação de 100 a 2500 rpm e velocidade de varredura 5,0 mV s^{-1}.