UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Estudo da atividade eletrocatalítica de óxidos
nanoestruturados de Ru, Ir, Hf e La visando o estudo da
reação de redução de oxigênio (RRO)**

Jonas Batista Reis

São Carlos
2015

Jonas Batista Reis

**Estudo da atividade eletrocatalítica de óxidos
nanoestruturados de Ru, Ir, Hf e La visando o estudo da
reação de redução de oxigênio (RRO)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química do Instituto de
Química de São Carlos – IQSC como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R.V. Lanza

São Carlos

2015

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

Assinatura: *Jonas Batista Reis*
Data: 18/09/15

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

Reis, Jonas Batista

Estudo da atividade eletrocatalítica de óxidos nanoestruturados de Ru, Ir, Hf e La visando o estudo da reação de redução de oxigênio (RRO). / Jonas Batista Reis. — São Carlos, 2015.
166 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2015.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

1. Reação de redução de oxigênio (RRO). 2. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). 3. Eletrocatalise. 4. Catalisadores. 5. Óxidos nanoestruturados. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho especialmente a uma pessoa maravilhosa que nos momentos de dificuldades sempre esteve pronta a me ajudar; a pessoa que na qual tenho grande carinho, admiração e muito amor, minha mãe, dona Jeny Batista Reis. Aos meus irmãos Leonardo Batista Reis e Ricardo Batista Reis, eles são a melhor ponte com o meu passado e possivelmente quem sempre irão me apoiar no futuro. Deixo aqui registrado meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela saúde, amor e misericórdia e por ter me ensinado o caminho da verdade.

À minha família e em especial, minha outra mãe, minha tia Maria das Neves (*in memoriam*) que Deus a tenha, obrigado por tudo.

À minha namorada Thiessa Maramaldo, obrigado pelo carinho, amor, compreensão e dedicação. A toda sua família, em especial aos seus pais, seu Chico e a dona Hilda, pelo apoio. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Marcos pelos ensinamentos e orientação que tanto contribuíram para minha formação e para o desenvolvimento deste trabalho, deixo aqui meu sincero reconhecimento e admiração a um profissional de sucesso. Obrigado também pela paciência, compreensão, amizade e disposição.

Existem pessoas que surgem na sua vida e quando você se dá conta elas já fazem parte dela, fica aqui minha sincera admiração pelos meus amigos e amigas Valdez, Ulisses, Washington, Pedro Ivo (Baiano), Márcio, Janilson, Flávio, Maikon, Edvan, Jairo, Benedito, Maurício, Carlos, Tiago, Kelys, Carol, Karlene, Naty, Maya, Alan, Adriano, Adriane e Regina. Saibam que vocês moram no meu coração.

A todos os companheiros de trabalho do GPEA em especial Ricardo e Robson pelas conversas e ensinamentos referentes ao meu projeto de pesquisa. Agradeço também a Jussara e Allyson pelo companheirismo e disponibilidade.

Ao Guto, técnico do GPEA pela disponibilidade em me ajudar todas as vezes que precisei. Muito obrigado.

Um agradecimento especial ao Dr. Willyam Róger Padilha Barros pelo apoio e pela paciência em me ajudar. Muito obrigado.

Ao Professor Dr. Peter Hammer do Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) pelas análises de XPS.

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

Ao técnico de laboratório do IQSC Dr. Marcelo Luiz Calegari pela ajuda e dicas nas análises de DRX.

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

A todos os amigos de graduação da Universidade Federal do Maranhão (UFMA): Ana Paula, Júnior gordo, Alexandre, Israel, Liana, Josilene, Paulo Henrique, Paulo César, Joacy, Roberto, Francisco de Lucas, Marcos, Max Dhionny, Fernando, Felipe, Paulo irmão pelo agradável convívio.

À família maranhense em São Carlos, Sinara, Waléria, Mitchel, Celis, Bia, Cássio, Luciano, Maurício, Maykon, Mayara e Aline. Obrigado por tornar meus dias por aqui mais agradáveis.

A todos do time de química da UFMA: Fernando, Fernandes, Leandro, Marcelo, Paulo, Aquiles, Max, César, Marcos, Hélio, Andreson e em especial a um grande irmão que eu ganhei durante essa jornada, meu rei Francisco (Adebayor), grande exemplo de vida para todos nós, obrigado a todos.

Aos colegas, Hercivaldo, Markony, Ronalva, Gilberto, Marcos Aurélio, e em especial ao grande Emídio, fica aqui meu agradecimento.

Aos professores, funcionários, servidores e serventes do IQSC, pelo agradável convívio.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, processo número 2012/03770-9, pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que de alguma forma ajudaram para a realização deste trabalho, fica aqui meus sinceros agradecimentos.

EPÍGRAFE

*“É Deus que me reveste de força e torna
perfeito meu caminho”.*

(2 Samuel, 22:33)

*“Mas aqueles que esperam no senhor,
renovam suas forças. Voam alto como as
águias, correm e não ficam exaustos,
andam e não se cansam”.*

(Isaías, 40:31)

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores nanoestruturados de Ru, Ir, Hf ou La suportados em carbono Printex 6L frente à Reação de Redução de Oxigênio (RRO) em meio ácido. Inicialmente analisou-se a influência do Método de Impregnação e dos Precursores Poliméricos (MPP), também conhecido como Pechini para os eletrocatalisadores RuO_2/C e IrO_2/C . Ficou evidente neste estudo, que os materiais obtidos pelo MPP apresentaram uma maior eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 quando comparado ao método da Impregnação. Na etapa seguinte, os eletrocatalisadores HfO_2/C e LaONO_3/C foram preparados apenas pelo MPP. As propriedades estruturais, morfológicas e de superfície foram investigadas por meio das técnicas de caracterização DRX, FRX, MET, XPS e TG. De acordo com os dados de DRX e MET, verificou-se que o método de incorporação do metal no carbono Printex 6L favoreceu a formação dos óxidos nanoestruturados. Ademais, foi verificado que os eletrocatalisadores obtidos pelo método de Pechini apresentam menores tamanho de cristalitos (1 a 5 nm), melhor distribuição dos óxidos sobre a matriz de carbono (menos aglomerados) e menores tamanhos de partículas. O comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores foi avaliado através das voltametrias lineares (curvas de polarização) obtidas pelo eletrodo de disco anel rotatório (RRDE). Os resultados obtidos pelas voltametrias lineares, cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2 (H_2O_2 %), número total de elétrons trocados (n_t) e de Koutecký-Levich mostraram que a incorporação dos eletrocatalisadores (Ru e Ir) no carbono Printex 6L obtidos por ambos os métodos de síntese influenciaram negativamente na eletrogeração de H_2O_2 . Neste caso, os eletrocatalisadores de Ru e Ir apresentaram uma tendência ao mecanismo via 4 elétrons, ou seja, geração de H_2O como produto final da RRO. Os resultados mostraram ainda que os eletrocatalisadores contendo maiores teores de Hf, apresentaram maiores eficiência de corrente para H_2O_2 quando comparado ao carbono Printex 6L, uma vez que o catalisador contendo 15 % de Hf apresentou valores de eficiência de corrente de H_2O_2 próximos a 80 % e número de elétrons de 2,4. Além disso, foi observado também um deslocamento no potencial de aproximadamente 200 mV para valores mais positivos, o que significa um menor consumo energético em termos de eletrogeração de H_2O_2 . Para os eletrocatalisadores à base de La, a amostra contendo 7% apresentou uma melhor

eficiência de corrente de H_2O_2 , com valores próximos a 87% e número de elétrons de 2,3, além de um deslocamento do potencial de aproximadamente 250 mV para valores mais positivos. Pode-se inferir então, que os eletrocatalisadores de Hf e La obtidos pelo método de Pechini são promissores para utilização em Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG) visando a eletrogeração *in situ* de H_2O_2 , visto que apresentam uma tendência a mecanismo via 2 elétrons.

Palavras-chave: Reação de redução de oxigênio (RRO), eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), eletrocatalisadores, óxidos de rutênio, irídio, háfnio e lantânio.

ABSTRACT

In the present work, the electrocatalytic activity of nanostructured electrocatalysts based on Ru, Ir, Hf or La supported in Printex L6 front of Oxygen Reduction Reaction (ORR) in an acid medium were studied. Initially, the influence of impregnation methods and polymeric precursors (MPP), also known as Pechini for the electrocatalysts RuO_2/C and IrO_2/C , was analyzed. It was evidenced in this study, that the materials obtained by MPP presented bigger efficiency for H_2O_2 electrogeneration when compared to the impregnation method. In the following stage, the electrocatalysts HfO_2/C and LaONO_3/C were prepared only by MPP. The structural properties and surface morphology were investigated by means of the characterization techniques DRX, FRX, TEM, XPS and TG. According to the XRD and TEM data, it was found that the method of metal incorporation in Printex 6L carbon promoted the formation of nanostructured oxides. Moreover, it was verified that the electrocatalysts obtained by Pechini's method presented smaller crystallite size (1 to 5 nm), better distribution of the oxides on the carbon matrix (fewer clusters) and smaller particle sizes. The electrochemical behavior of the electrocatalysts were evaluated by linear voltammetry (polarization curves) obtained by rotating ring-disk electrode (RRDE). The results obtained by linear voltammetry, calculations of current efficiency of H_2O_2 (H_2O_2 %), total number of exchanged electrons (n_t) and of Koutecký-Levich showed that the incorporation of the electrocatalysts (Ru and Ir) in Printex 6L carbon obtained by both methods of synthesis influenced negatively on the electrogeneration of H_2O_2 . In that case, the Ru and Ir electrocatalysts showed a tendency to a 4 electrons mechanism, that is, generation of H_2O as final product of the ORR. The results also showed that the electrocatalysts containing higher Hf content, presented higher current efficiency for H_2O_2 when compared to carbon Printex L6, since that the catalyst containing 15% of Hf presented values of current efficiency for H_2O_2 around 80% and number of electrons of 2.4. Furthermore, a potential displacement for positive values of approximately 200 mV was also observed which means lower energy consumption in terms of H_2O_2 electrogeneration. For the La based electrocatalysts, the sample containing 7% showed better current efficiency for H_2O_2 , with values near 87% and number of electrons of 2.3, besides a potential displacement of approximately 250 mV for more values positive. It can be inferred that the Hf and La electrocatalysts obtained by

Pechini's method are promising for use in Gas Diffusion Electrodes (GDE) aiming *in situ* electrogeneration of H_2O_2 , since they exhibit a tendency to a mechanism via 2 electrons.

Keywords: Oxygen Reduction Reaction (ORR), hydrogen peroxide (H_2O_2) electrogeneration, electrocatalysts, ruthenium oxides, Iridium, lanthanum and hafnium

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CE – Consumo Energético

CV- Carbono Vítreo

DRX - Difração de Raios X

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

FRX- Fluorescência de Raios X

Ecel – Potencial de Célula

EF- Eletro-Fenton

FRX- Fluorescência de Raios X

JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Standart

K-L – Koutechy-Levich

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MPP – Método dos Precursores Poliméricos

N – Coeficiente de Coleção

n_t – Número Total de Elétrons Trocados

POAs – Processos oxidativos avançados

PTFE – Poli(tetraflúoretileno)

REH – Reação de Evolução de Hidrogênio

RRDE – Eletrodo Disco-Anel Rotatório

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

TG – Análise Termogravimétrica

VC – Voltametria Cíclica

VL – Voltametria Linear

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Principais sistemas utilizados nos Processos Oxidativos Avançados.....	25
Tabela 2 - Estimativa do tamanho médio dos cristalitos (D) para todos eletrocatalisadores suportados na matriz Printex 6L.....	78
Tabela 3 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de RuO ₂ contendo 5 % (m/m) de modificador.....	83
Tabela 4 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de Ir contendo 5 % (m/m) de modificador.....	87
Tabela 5 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de Hf contendo 5 % (m/m) de modificador.....	89
Tabela 6 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de La contendo 5 % (m/m) de modificador.....	91
Tabela 7 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de Ru suportadas no carbono Printex 6L	92
Tabela 8 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de IrO ₂ suportadas no carbono Printex 6L.....	98
Tabela 9 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de HfO ₂ suportadas no carbono Printex 6L	103
Tabela 10 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de La suportadas no carbono Printex 6L.....	105
Tabela 11 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ %) e número total de elétrons trocados (n _t) dos materiais contendo Ru obtidos pelo método de Impregnação.....	129
Tabela 12 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ %) e número total de elétrons trocados (n _t) dos materiais contendo Ru obtidos pelo MPP.....	133
Tabela 13 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ %) e número total de elétrons trocados (n _t) dos materiais contendo Ir obtidos pelo método de Impregnação.....	136
Tabela 14 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ %) e número total de elétrons trocados (n _t) dos materiais contendo Ir obtidos pelo MPP.....	139
Tabela 15 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ %) e número total de elétrons trocados (n _t) dos materiais contendo Hf obtidos pelo MPP.....	142

Tabela 16 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo La obtidos pelo MPP	146
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Obtenção do H_2O_2 pelo método convencional ^[33]	28
Figura 2 - Mecanismos envolvendo a RRO ^[62]	33
Figura 3 - Modelos de adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo ^[83]	34
Figura 4 - Possíveis rotas da RRO em meio ácido ^[79]	35
Figura 5 - Esquema representativo de um RRDE: Sendo I) Vista lateral e II) vista frontal, onde r_{10} é o raio do disco e r_{30} é o raio do anel, adaptado da literatura ^[110] ..	40
Figura 6 - Representação do sistema hidrodinâmico que ocorre no RRDE: I- Vetores da velocidade do fluido próximo ao disco e II- Sentido do fluxo se solução sobre disco/anel, adaptado da literatura ^[70]	41
Figura 7 - Esquema de uma célula eletroquímica 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência; 3) Contra eletrodo; 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon® ^[121]	52
Figura 8 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L, Ácido cítrico (AC), Etilenoglicol (EG) obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando de 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$	56
Figura 9 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ru obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$	57
Figura 10 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ir obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando ente 25 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$	59
Figura 11 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Hf obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$	60
Figura 12 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + La obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 13 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ru incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Impregnação para o Ru e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $\text{K}\alpha$	64

Figura 14 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ru incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Ru e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$	65
Figura 15 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ir incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Impregnação para o Ir e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$	67
Figura 16 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ir incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Ir e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$	68
Figura 17 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Hf incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Hf e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$	69
Figura 18 - FRX dos eletrocatalisadores contendo La incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Hf e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$	70
Figura 19 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores contendo RuO_2 em diferentes teores incorporados ao carbono Printex 6L, obtidos a partir do método da impregnação.....	71
Figura 20 - Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores contendo RuO_2 em diferentes teores incorporados ao carbono Printex 6L, obtidos a partir do obtidos a partir do MPP	72
Figura 21 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo IrO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do método da Impregnação	73
Figura 22 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo IrO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP	75
Figura 23 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo HfO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP	76
Figura 24 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo $LaONO_3$ em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP	77
Figura 25 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de RuO_2 obtida pelo método da Impregnação: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Imagem de alta resolução (HRTEM) com a transformada de Fourier (FT)	80
Figura 26 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de RuO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Imagem de alta resolução (HRTEM) com a transformada de Fourier (FT)	82

Figura 27 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de IrO_2 obtida pelo método da Impregnação: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons.....	84
Figura 28 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de IrO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons.....	86
Figura 29 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de HfO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons.....	88
Figura 30 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de LaONO_3 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons.....	90
Figura 31 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de RuO_2 , obtidos pelo método da Impregnação: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal	93
Figura 32 - Espectro de XPS Ru 3p para o RuO_2 e Ru_2O_3 obtidos pelo método da Impregnação	94
Figura 33 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de RuO_2 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal.....	96
Figura 34 - Espectro de XPS Ru 3p para o RuO_2 e Ru_2O_3 6L obtidos pelo método de Pechini	97
Figura 35 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de IrO_2 , obtidos pelo método da impregnação: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal	99
Figura 36 - Espectro de XPS Ir4f para Ir e IrO_2 obtidos pelo método da Impregnação	100
Figura 37 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de IrO_2 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal.....	101
Figura 38 - Espectro de XPS Ir4f para IrO_2 obtidos pelo método de Pechini.....	102

Figura 39 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de HfO_2 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal..... 104

Figura 40 - Espectro de XPS Hf4f para o Hf e HfO_2 obtidos pelo método de Pechini 105

Figura 41 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de LaONO_3 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal 106

Figura 42 - Espectro de XPS La3d para o LaONO_3 e La_2O_3 obtidos pelo método de Pechini 107

Figura 43 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$, para o material de referência da reação de redução do oxigênio envolvendo 2 elétrons (matriz Printex 6L) com velocidade de varredura variando entre 10, 50 e 100 mV s^{-1} 109

Figura 44 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$, para o material de referência da reação de redução do oxigênio envolvendo 4 elétrons (Pt/C (E-TEK)) com velocidade de varredura variando entre 10, 50 e 100 mV s^{-1} 110

Figura 45 - Comparação das voltametrias cíclicas em eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Ru (m/m) obtido pelos métodos de: a) Impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} . 111

Figura 46 - Comparação das voltametrias cíclicas em eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Ir (m/m) obtido pelos métodos de: a) Impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} . 113

Figura 47 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Hf (m/m) obtido pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} 114

Figura 48 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de La (m/m) obtido pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} 115

Figura 49 - Voltametria linear em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{O}_2(\text{g})$, para os materiais de referência para a reação de redução do oxigênio envolvendo 2 e 4 elétrons: a) Printex 6L; b) Pt/C (E-TEK) 117

Figura 50 - Voltametria linear em eletrólito suportede K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH=2$), saturado com $O_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Ru, obtidos pelos métodos de: a) impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e com velocidade de rotação de 900 rpm 119

Figura 51 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH=2$), saturado com $O_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Ir, obtidos pelos métodos de: a) impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e com velocidade de rotação de 900 rpm 121

Figura 52 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH=2$), saturado com $O_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Hf obtidos pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação de 900 rpm 123

Figura 53 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH=2$), saturado com $O_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo La obtidos pelo MPP (pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação de 900 rpm 124

Figura 54 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo método da impregnação onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ru incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ru incorporado ao Printex **d)** N° de elétrons trocados do Printex 6L 128

Figura 55 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ru preparado pelo método de Impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 131

Figura 56 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ru incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ru incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L 132

Figura 57 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ru preparado pelo de Pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 134

Figura 58 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo método de Impregnação onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ir incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ir incorporado ao Printex **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L 135

Figura 59 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ir preparado pelo de Impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 137

Figura 60 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ir incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ir incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L 138

Figura 61 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ir preparado pelo da impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 140

Figura 62 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Hf incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Hf incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L 141

Figura 63 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Hf preparado pelo de pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 144

Figura 64 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do La incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do La incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L 145

Figura 65 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo La preparado pelo de pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO 147

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	24
1.1 - Considerações Iniciais	24
1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)	25
1.3 - Processos de produção peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	27
1.4 - Eletrodos de difusão gasosa (EDG)	30
1.5 - Reação de Redução de Oxigênio (RRO)	31
1.6 - Mecanismos da RRO envolvendo óxidos metálicos com carbono	33
1.7 - Eletrodos Disco Anel Rotatório (RRDE)	40
2 - OBJETIVOS.....	44
3 - PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1 - Sínteses dos materiais catalíticos	46
3.1.1 - Preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono Printex 6L - Método de impregnação.....	46
3.1.2 - Preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono Printex 6L - Método dos precursores poliméricos (MPP)/Pechini.....	46
3.2 - Caracterização física dos eletrocatalisadores	47
3.2.1 - Análise Termogravimétrica (TG)	47
3.2.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)	48
3.2.3 - Difração de raios-X (DRX).....	48
3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
3.2.5 - Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS)	50
3.3 - Preparação da microcamada porosa	51
3.4 - Caracterizações Eletroquímicas utilizando o RRDE	51
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 - Caracterizações física dos Eletrocatalisadores.....	55
4.1.1 - Análise Termogravimétrica (TG)	55

4.1.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)	63
4.1.3 - Difração de raios-X (DRX).....	71
4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	79
4.1.5 - Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS)	92
4.2 - Caracterização e estudos eletroquímicos dos eletrocatalisadores utilizando um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE)	108
4.2.1 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica	108
4.2.2 - Estudo da RRO utilizando a voltametria linear.....	116
4.2.3 - Cálculos de eficiência de corrente de H_2O_2 , número total de elétrons trocados e gráficos de Koutecký-Levich.....	126
 5 – CONCLUSÕES	 150
 6 - REFERÊNCIAS	 153

1 – INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

O crescimento desordenado da população, aliado a não conscientização ambiental, seguida da desigualdade social, educacional, e econômica, contribuem cada vez mais com o aumento da poluição do meio ambiente principalmente a contaminação dos recursos hídricos e do solo ^[1-3].

A contaminação das águas e do solo ocorre por meio de dois resíduos: orgânicos e inorgânicos. Os resíduos orgânicos normalmente têm origem animal ou vegetal e provêm do descarte irregular de esgotos domésticos e de diversos processos industriais e/ou agropecuários. Já os resíduos inorgânicos são provenientes, principalmente de indústrias de processamento de metais ^[4-5].

Atualmente, um dos grandes desafios do governo e da população em geral está relacionado à gestão dos recursos hídricos, visto que o tratamento de efluentes é essencial para a manutenção da vida humana na terra. A maior fonte de contaminação da água e do solo está relacionada ao descarte de esgotos sem o devido tratamento. Sendo assim, fazem-se necessárias normas mais rígidas para minimizar esses impactos. Sabe-se que as tecnologias de tratamentos de efluentes tradicionais apenas transferem o poluente de uma fase para outra. Desse modo, a busca por tecnologias mais eficientes para o tratamento de águas se faz necessário, visto que o tratamento de efluentes é essencial para a diminuição desses resíduos tóxicos ^[6-9]. Visando minimizar esses impactos, alguns pesquisadores vêm buscando desenvolver tecnologias viáveis de tratamentos de águas superficiais e subterrâneas que contribuam para a manutenção do bem estar social, a fim de não comprometer gerações futuras ^[10-11].

Uma tecnologia alternativa utilizada na remediação de efluentes contendo vários compostos tóxicos e que tem sido foco de bastantes estudos são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos têm se destacado principalmente em razão de sua elevada eficiência de degradação e mineralização frente a diversos substratos ^[12-13].

1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs vêm ganhando espaço por serem considerados bastante promissores na oxidação de poluentes orgânicos presentes em águas residuais. Esses processos são caracterizados pela utilização de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) como espécies oxidantes ($E^\circ = 2,80 \text{ V vs. EPH}$), a fim de promover a mineralização total ou parcial dos compostos orgânicos, transformando a grande maioria dos contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos ^[14-18]. Ressalta-se que nem sempre ocorre a total mineralização desses poluentes, entretanto na maioria das vezes obtêm-se produtos de degradação menos tóxicos que os iniciais ^[19-22]. Além disso, os POAs são ambientalmente seguros, pois não transferem o poluente de uma fase para outra como em outros processos (carvão ativado, precipitação, etc.) ^[23].

Os POAs podem ser constituídos de sistemas homogêneos e heterogêneos e os radicais ($\bullet\text{OH}$) podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta. Na Tabela 1 são mostrados os principais tipos de tecnologias de tratamento baseadas nos POAs, adaptada de Huang *et al.* ^[24].

Tabela 1 - Principais sistemas utilizados nos Processos Oxidativos Avançados

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação	Sem Irradiação
	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-
	Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
	Ultrassom (US)	-
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	-
	UV/US	-
Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação	Sem Irradiação
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletron-Fenton
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	-

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

Nos sistemas homogêneos pode ocorrer a solubilização de catalisadores ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em meio ácido), ou seja, a catálise ocorre em solução via produtos químicos e para aumentar a eficiência desse processo, pode-se utilizar radiação ultravioleta (UV) e/ ou H_2O_2 . Deste modo, as degradações dos poluentes orgânicos podem ocorrer levando em conta dois mecanismos distintos. O primeiro consiste na fotólise direta com irradiação do UV, nesta, a luz é a única fonte capaz de produzir a degradação do poluente. Neste caso, o mecanismo apresenta uma eficiência muito baixa quando comparada com outros processos. Assim, pode ser feita acoplagem a sistemas que possibilitem a oxidação dos poluentes orgânicos de forma mais eficiente, tais como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV ou mesmo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ [18,25], aumentando assim a taxa de geração do radical ($\bullet\text{OH}$). No segundo, o radical ($\bullet\text{OH}$) pode ainda ser gerado por meio do feixe de elétrons, ultrassom, oxidação eletroquímica e radiólise, sendo que uma das limitações desses processos consiste na baixa eficiência de degradação dos poluentes [15, 20].

Já os sistemas heterogêneos diferem dos homogêneos por promoverem a catálise na superfície de um determinado eletrodo. Além disso, auxiliam no aumento da velocidade de reação para se atingir o equilíbrio sem sofrerem alterações químicas em sua composição, como por exemplo, óxidos de ferro. Dessa forma, estas reações são chamadas de catalíticas. Dentre os diversos tipos de catalisadores utilizados nos processos heterogêneos, o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado por ser extremamente ativo na degradação de compostos orgânicos. A sua eficiência na atividade catalítica está associada às recombinações dos pares elétron/buraco presentes nessas estruturas [15].

NOs POAs como, por exemplo, a técnica Fenton não é totalmente eficiente para degradação de muitos compostos, no entanto, quando acopladas à tecnologia eletroquímica (elétron-Fenton) vem se mostrando uma alternativa viável para o tratamento de diversos poluentes. A combinação dessas técnicas possibilita que a geração de H_2O_2 ocorra via processo eletroquímico e a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ via processo Fenton. Dessa forma, temos um processo acoplado (heterogêneo), pois a degradação ocorrerá via radicais gerados por um sistema homogêneo.

Considerando a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes existentes, a tecnologia eletroquímica surge como uma alternativa atraente. A mesma se mostra eficiente, seja por meio de reações redox

que acontecem por meio de reações diretas entre o material a ser tratado e a superfície eletródica [26-28], ou em processos com espécies oxidantes eletrogeradas *in situ*, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [29-31].

Neste trabalho serão descritos com maior ênfase os eletrocatalisadores que apresentem atividade catalítica para a RRO no sentido de eletrogeração *in situ* de peróxido de hidrogênio. Um breve histórico do método de obtenção industrial do peróxido de hidrogênio é mostrado no tópico seguinte.

1.3 - A eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Por ser um oxidante extremamente versátil o H_2O_2 é amplamente utilizado em diversas áreas, tais como, branqueamento de celulose em indústria de papel, síntese laboratorial e industrial, esterilização de equipamento hospitalar entre outros. Dessa forma, a produção do H_2O_2 requer métodos adequados e eficientes, a fim de tornar o processo economicamente viável [32].

Um dos métodos mais utilizados no processo industrial visando a geração de H_2O_2 está exposto na patente de Kirchner *et al.* [33]. Neste método é utilizado um reator contendo os gases H_2 e O_2 , em uma solução orgânica contendo catalisadores orgânicos da classe das antraquinonas pressurizados em altas temperaturas e pressão. A obtenção do H_2O_2 por este método convencional é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Obtenção do H_2O_2 pelo método convencional ^[33]

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

Primeiramente, o sistema é mantido pressurizado com H_2 e aquecido junto com um catalisador metálico (Pd ou Pt), e a reação acontece em meio orgânico (benzeno ou xileno). A reação se processa a partir da hidrogenação dos grupos quinonas, presentes na etapa (A), levando à formação de compostos contendo grupos hidroquinonas, presente na etapa (B). Em seguida, o catalisador é removido por meio de uma filtração e logo após pressurizado com O_2 , formando o produto final (H_2O_2) seguido da regeneração do composto inicial (A). O controle da reação é feita até que se obtenha a concentração desejada de H_2O_2 , sendo realizada em seguida uma extração em meio aquoso ^[33-34]. As condições experimentais obtidas para este método de geração química de H_2O_2 apresentam algumas desvantagens, tais como a utilização de solvente orgânico, sendo necessária a extração líquido-líquido do H_2O_2 , e, além disso, a reação ocorre em sistemas com altas pressões e temperaturas. Vale ressaltar também que deve haver cuidados especiais na armazenagem e transporte do H_2O_2 ^[34].

Em virtude das desvantagens do processo tradicional de produção do H_2O_2 , a tecnologia eletroquímica é bastante promissora e viável para o processo de eletrogeração de H_2O_2 . Um dos fatores que contribuem para sua importância está relacionado ao fato de que o H_2O_2 é um reagente não seletivo podendo ser utilizado para a oxidação de poluentes orgânicos. Além disso, é considerado ambientalmente correto por não gerar resíduos químicos associados a outros oxidantes [35].

A eletrogeração *in situ* do H_2O_2 obtido a partir da reação de redução de oxigênio (RRO) passou a ser estudada com mais ênfase na década de 70, no qual o objetivo inicial era a geração de H_2O_2 sem a intenção de sua aplicação imediata. O uso mais acentuado só teve início em meados dos anos 90, quando se fez necessário o uso de tecnologias mais eficazes para o tratamento de efluentes industriais e principalmente para o tratamento de água visando consumo humano [36].

Na mesma década de 90 foi desenvolvido um reator eletroquímico visando a eletrogeração de H_2O_2 , sendo chamado de reator eletroquímico de leito particulado (RELP). O reator operava com cátodo de grafite e era separado do ânodo por uma membrana porosa. Foram avaliados os efeitos da densidade de corrente, pressão de O_2 e vazão do fluido. O sistema foi operado com um eletrólito NaOH 2 mol L^{-1} e a produção de H_2O_2 obtida foi de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, o que condiz com 60% de eficiência a densidade de corrente de 120 mA cm^{-2} e uma voltagem da célula de $1,8 \text{ V}$ [37].

A literatura relata uma grande quantidade de trabalhos que descrevem que o H_2O_2 eletrogerado *in situ* é bastante promissor para o tratamento de efluentes orgânicos tanto de forma isolada, quanto em sistemas combinados [38-40]. Para os processos combinados, destaca-se o processo Eletro-Fenton (EF). Este processo é baseado na geração de radicais $\bullet\text{OH}$ em solução aquosa por meio da reação entre o H_2O_2 eletrogerado e íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} como catalisadores [41-46].

Uma proposta que vem sendo constantemente estudada é a utilização de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para produção eletroquímica de H_2O_2 em meio aquoso. O sistema de produção de H_2O_2 no EDG se dá pela passagem direta de gás O_2 através da sua estrutura porosa, fazendo com que o eletrodo seja bastante eficaz. No entanto, há sistemas catódicos que utilizam o O_2 dissolvido na solução, onde a baixa solubilidade do O_2 no eletrólito é normalmente uma limitação no que diz respeito à produção de H_2O_2 .

Levando em conta a limitação da solubilidade do O_2 , a utilização do EDG é uma proposta que está sendo bastante difundida uma vez que podem ser operados sem a necessidade do O_2 estar dissolvido em solução.

1.4 - Eletrodos de difusão gasosa (EDG)

O EDG apresenta uma variedade muito grande de canais que interligam as duas superfícies de forma direta. Este tipo de eletrodo possibilita que o gás permeie na interface eletrodo/eletrólito e seja absorvido, promovendo um consumo eficiente de gás, enquanto ocorre a passagem de corrente elétrica. Permite ainda a distribuição de partículas catalíticas no interior da estrutura porosa. As partículas catalíticas devem apresentar pequeno diâmetro, o que aumenta a área superficial afetando diretamente a eficiência do eletrodo [47,48]. Levando em consideração a interação que as partículas catalíticas devem ter com o EDG, o ideal é que o eletrodo tenha um grande número dessas partículas distribuídas ao longo de sua estrutura, permitindo assim que a produção de H_2O_2 seja eficiente [49-52].

A confecção de um EDG necessita da introdução de partículas catalíticas, geralmente compostas por metais nobres em uma matriz condutora, ou seja, um pigmento gráfico condutor (carbono). Como matriz hidrofóbica, geralmente é utilizado um polímero à base de PTFE (poli(tetrafluoretileno)). A mistura desses três componentes é prensada a quente sobre uma tela metálica ou um tecido de carbono. Esse eletrodo deve permitir um contato muito próximo das partículas catalíticas com o eletrólito (parte hidrofílica), enquanto que a parte hidrofóbica impede que a solução escape pelo lado da fase gasosa [51; 53].

A porosidade do EDG permite que o O_2 pressurizado na parte externa do eletrodo permeie por sua estrutura e por diferença de pressão alcance o segundo compartimento. Em seguida, após o O_2 permear o EDG e entrar em contato com o eletrólito contido na parte interna (interface sólido-líquido), ocorre a reação de redução de oxigênio (RRO), havendo a eletrogeração do H_2O_2 . Diversos trabalhos citados na literatura já utilizam o EDG visando à geração de H_2O_2 [29-31,47,54-56] e este por sua vez, aplicado no tratamento de diversos compostos orgânicos [30,31,43,47,57-58].

Sendo assim, os eletrocatalisores estudados nesse trabalho que por ventura apresentarem atividade catalítica frente à RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2

serão utilizados como modificadores no substrato (carbono) no EDG. Neste caso, espera-se obter um aumento na eletrogeração de H_2O_2 e este por sua vez aplicado na degradação de alguns poluentes orgânicos.

Portanto, para melhor entender e avaliar o mecanismo de eletrogeração de H_2O_2 é necessário um estudo detalhado da RRO, tendo como base os seus conceitos e fundamentos.

1.5 - Reação de Redução de Oxigênio (RRO)

As reações eletroquímicas envolvendo o oxigênio, em particular a RRO, é umas das reações mais estudadas e constantemente citadas em trabalhos encontrados na literatura. A RRO é um dos grandes desafios para os eletroquímicos, pois ainda não se tem o completo domínio sobre as etapas dessa reação devido a mesma ser multieletrônica e possuir várias etapas elementares (envolve cinéticas complexas) no mecanismo reacional. Seu foco principal está relacionado ao estudo da conversão de energia em células a combustível e baterias metal/ar. Além disso, tem-se dado bastante ênfase para os mecanismos que envolvem seu subproduto, ou seja, H_2O_2 . Desse modo, buscando um melhor entendimento da RRO intensificou-se o estudo tanto em meio ácido quanto em meio alcalino sobre diferentes materiais eletródicos [59-69].

Os mecanismos globais da RRO são descritos a seguir [70].

I - Mecanismo envolvendo 4 elétrons (geração de H_2O)

Observa-se que em meio alcalino Equação 1, estão envolvidos 4 elétrons para a RRO, tendo como principal produto íons OH^- . Por outro lado, na Equação 2 (meio ácido) o principal produto é a H_2O .

Em meio alcalino:

Em meio ácido:

II- Mecanismo envolvendo 2 elétrons (geração de H₂O₂)

No mecanismo II, a RRO pode ocorrer por mais de um mecanismo envolvendo 2 elétrons, levando a formação de íons HO₂⁻ em meio alcalino Equação 3 e H₂O₂ meio ácido, Equação 6. No entanto, pode ocorrer a formação de H₂O em 2 etapas consecutivas, que se somadas, obtém-se 4 elétrons totais, Isto resulta primeiramente na formação do H₂O₂ adsorvido sobre a superfície eletrocatalítica via redução envolvendo 2 elétrons a partir do O₂, Equação 6 e em seguida uma redução envolvendo 2 elétrons do H₂O₂, formando H₂O , Equação 7.

Em meio alcalino:

Seguido pela redução de 2e⁻:

Ou ainda seguido pela decomposição:

Em meio ácido:

Sendo que o H₂O₂ pode sofrer decomposição química:

Ou o H₂O₂ pode sofrer uma redução numa etapa posterior:

Os potenciais padrões de redução (E°) apresentados nas equações citadas correspondem ao valor padrão das reações em função do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a temperatura ambiente (25°C). Uma representação simplificada da RRO é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismos envolvendo a RRO ^[62]

Fonte: Adaptado de WANG, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 152, n 1, p. 1-15, 2005.

Nota-se na Figura 2 que inicialmente o O_2 em solução se difunde em direção à superfície do eletrodo, sendo adsorvido na superfície do eletrodo, e a partir dessa etapa, há 3 vias de reação que podem ocorrer:

- (i) sentido direto (k_1), via $4e^-$, formando H_2O em uma única etapa;
- (ii) sentido indireto (k_2 e k_3), que inicialmente forma H_2O_2 (k_2), via $2e^-$ e logo em seguida forma H_2O (k_3), via $2e^-$;
- (iii) sentido inverso (k_4) formando novamente O_2 .

Na etapa da RRO que envolve 2 elétrons, o H_2O_2 obtido, desorve na superfície do eletrodo e migra para o seio da solução ($k_2 + k_6$) ^[62].

Para este trabalho é esperado que quando se adiciona um metal sobre o carbono Printex 6L ocorra reações que possibilitem a formação de H_2O_2 . Espera-se que a partir desses óxidos a RRO favoreça a geração de H_2O_2 via mecanismo de 2 elétrons.

1.6 - Mecanismos da RRO envolvendo óxidos metálicos com carbono

A busca por eletrocatalisadores que possam maximizar a eficiência da RRO visando tanto à geração de H_2O quanto H_2O_2 têm-se intensificado nos últimos anos, sendo que vários trabalhos podem ser encontrados na literatura reportando a importância desses materiais ^[71-74].

Os eletrocatalisadores mais utilizados para reações envolvendo 4 elétrons são a Pt ou ligas de Pt. Outros metais como Mn, Pd e Ag também são bastante utilizados, além disso, pode-se utilizar catalisadores do tipo bimetálicos constituídos por Pt-M, onde M é um metal de transição que muitas das vezes apresentam atividade catalítica frente a RRO dez vezes melhor do que a Pt pura. Por outro lado, para as reações que envolvam o mecanismo de 2 elétrons, os materiais de eletrodos mais utilizados são o Au, óxidos metálicos incorporados/suportados ao carbono como o Ce, W, Co, Mo. Podem ser utilizados também alguns catalisadores orgânicos, tais como as ftalocianinas metálicas [59;61-63;75-78].

O mecanismo que a RRO pode seguir, depende do material que compõe o eletrodo. Portanto, as possíveis rotas reacionais, assim como também o número de elétrons envolvidos na reação estão intrinsicamente relacionados aos diferentes tipos de adsorção da molécula de O_2 [79-81]. As interações e as prováveis formas de adsorção entre a molécula do O_2 e o metal, podem ocorrer conforme três modelos já conhecidos na literatura: modelo de Griffith, Pauling e Ponte [82,83].

A Figura 3 mostra os três possíveis mecanismos de adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo.

Figura 3 - Modelos de adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo [83]

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

Na Figura 3 são mostradas as representações esquemáticas dos diferentes mecanismos de adsorção das moléculas de O_2 na superfície de um material metálico (M). Caso a adsorção aconteça conforme os modelos de Griffith e ponte, a RRO

ocorrerá possivelmente por um mecanismo de 4 elétrons, ou seja, a formação de água, porém se a adsorção acontecer conforme o proposto por Pauling, a RRO terá uma predominância para um mecanismo de 2 elétrons, ou seja, formação de peróxido de hidrogênio [82,83].

A adsorção do O_2 sobre o metal faz com que a transferência de elétrons tenha início. Sendo assim, ocorrem possíveis rotas para cada modelo citados anteriormente. Observa-se melhor essas possíveis rotas na Figura 4, que nos mostram as possíveis transferências de elétrons que ocorrem em meio ácido.

Figura 4 - Possíveis rotas da RRO em meio ácido [79]

Fonte: Adaptado de YEAGER, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 128, n. 4, p. 160-171, 1981.

Na Figura 4, a primeira etapa corresponde tanto ao modelo de Griffith quanto ao modelo de Ponte observa-se que inicialmente ocorre a quebra da ligação do O_2 adsorvido no metal, formando espécies hidroxiladas. A reação prossegue e na

segunda etapa, ocorre a redução das espécies hidroxiladas pelo mecanismo envolvendo 4 elétrons, formando água como produto final. No modelo de Pauling, há a possibilidade de dois caminhos de reação, sendo que o caminho 2B, se comporta como já descrito para os modelos de Griffith e Ponte. Já para a rota 2A correspondente ao modelo de Pauling, nota-se a formação do H_2O_2 . Essa rota é favorecida em função da não ruptura da ligação O-O, logo esse mecanismo envolve reações via 2 elétrons^[80].

Há uma grande variedade de eletrocatalisadores sendo aplicados para o estudo da RRO, no entanto, sua escolha pode variar conforme o foco da pesquisa. Ou seja, catalisadores utilizados em células a combustíveis, por exemplo, tem que apresentar uma predominância a mecanismos via 4 elétrons (H_2O), diferentemente dos catalisadores estudados para geração de H_2O_2 que apresentam uma predominância a mecanismos via 2 elétrons. Além disso, considera-se também que as etapas de adsorção podem ocorrer simultaneamente e a preponderância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos, das propriedades eletrônicas e do espaçamento entre os sítios ativos do material estudado ou ainda das condições experimentais utilizadas ^[83].

Sendo assim, diversos trabalhos retratam estudos da atividade eletrocatalítica de diferentes substratos visando a RRO ^[84-91]. Neste sentido são apresentados alguns trabalhos da literatura que descrevem a atividades de óxidos metálicos para a RRO envolvendo mecanismo de 2 elétrons, ou seja, geração de H_2O_2 ^[69;75-77; 82;83;90-93].

Assumpção *et al.* ^[94] fizeram um estudo comparativo de dois materiais a base de carbono utilizados como suporte para diversos tipos de modificadores visando avaliar a RRO (Vulcan XC-72 R e Printex 6L) e assim verificar qual material apresentava um melhor atividade eletrocatalítica para geração de peróxido de hidrogênio. Utilizou-se uma solução alcalina e as medidas foram realizados no eletrodo disco anel rotatórios (RRDE). Os resultados mostraram que o carbono Printex 6L apresentou uma melhor eficiência para geração de H_2O_2 quando comparado ao carbono Vulcan XR-72 R, ou seja, uma eletrogeração de H_2O_2 de 88% e 55% e número de elétrons de 2,2 e 2,9, respectivamente.

Assumpção e colaboradores ^[95] também fizeram um estudo comparativo utilizando diferentes teores de WO_3 suportados em carbono Vulcan XC-72 R e

Printex 6L obtidos por dois métodos síntese: método dos precursores poliméricos (MPP) conhecido também por Pechini e método sol-gel (MSG). Esse estudo teve como objetivo a eletrogeração de H_2O_2 e sua posterior aplicação na degradação de fenol. A partir da RRO estudada utilizando o RRDE, verificou-se que o material que mostrou maior potencial para geração de peróxido de hidrogênio foi o teor de tungstênio (WO_3/C 1%), suportado em carbono Vulcan XC 72R e preparado pelo MSG. Em seguida, utilizando o melhor teor desse material fez-se um eletrodo de difusão gasosa (EDG) a fim de verificar a produção de H_2O_2 e observou-se que 585 mg L^{-1} de H_2O_2 foi produzido em meio ácido. Posteriormente degradou-se o fenol em uma célula eletroquímica e constatou-se que após 12 horas de eletrólise exaustiva ocorreu a degradação total do composto, sendo que a mineralização desse fenol se aproximou de 75%.

Moraes *et al.* ^[96] estudaram a atividade catalítica da RRO utilizando diferentes proporções de eletrocatalisadores nanoestruturados de V_2O_5 e VO_2 (1%, 6%, 12%, 15% e 20%) suportados em carbono Vulcan XC 72R, preparados por MPP. Utilizou-se a técnica de RRDE para avaliar a cinética da RRO e observou-se que o teor de 12% de V/C quando comparado aos demais teores foi o que apresentou melhor comportamento frente a eletrogeração de H_2O_2 . A eficiência de corrente para H_2O_2 foi de 68%, enquanto que o material de referência (Vulcan) foi somente 31% de eficiência. Em termos de estudos de eletrogeração de H_2O_2 em EDG (meio alcalino e ácido), verificou-se que o teor de 12% de V/C em meio alcalino produziu 620 mg L^{-1} de H_2O_2 e o material de referência produziu apenas 369 mg L^{-1} . No entanto em meio ácido a eletrogeração de H_2O_2 alcançada para 12% de V/C foi 107 mg L^{-1} e 72 mg L^{-1} para o material de referência.

Barros *et al.* ^[97] estudaram a atividade catalítica em meio alcalino de nanopartículas de Fe_3O_4 suportadas em carbono Printex e Grafeno visando a eletrogeração de H_2O_2 . É observado por meio das curvas de polarização que a atividade eletrocatalítica desses materiais aumentam a partir de $-0,3 \text{ V vs SCE}$ na ordem Printex ($0,29 \text{ mA cm}^{-2}$) $< \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Printex}$ ($0,38 \text{ mA cm}^{-2}$) $< \text{grafeno}$ ($0,85 \text{ mA cm}^{-2}$) $< \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{grafeno}$ ($1,12 \text{ mA cm}^{-2}$). Observaram ainda que o número de elétrons envolvidos no processo foi $\approx 2,7$ para ambos os catalisadores e a eficiência para H_2O_2 foi acima de 60% na faixa de potencial 0,2 a $-0,7 \text{ V vs SCE}$. Além disso,

mostraram que tanto o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Grafeno}$ quanto o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Printex}$ apresentaram estabilidade durante o processo.

Antonin *et al.* [98] sintetizaram e caracterizaram eletrocatalisadores a base de Ni e Sn suportados em carbono Vulcan XC-72 R preparado pelo MPP. Os resultados mostraram que o material binário, SnNi/C , contendo 9% de metal na proporção 6:1 (Sn:Ni), foi o melhor catalisador para o mecanismo de 2 elétrons. A eletrogeração de H_2O_2 em meio alcalino se deve à presença de espécies oxigenadas ácidas sobre o carbono e à maior concentração de defeitos nos parâmetros de rede do Ni_3Sn_4 , que aumentam a difusão do O_2 no meio e, consequentemente, favorecem a RRO via 2 elétrons.

Em estudos mais recentes, Dos Reis *et al.* [99] mostraram que materiais híbridos de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ são promissores como eletrocatalisores para geração de H_2O_2 *in situ* via RRO. Os autores relatam que a síntese desses eletrocatalisadores necessita de uma atenção especial, pois precisam controlar a morfologia para que sua atividade seja maximizada. As formas testadas correspondem ao TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Au}$ suportados sobre carbono Vulcan XC-72R. Observou-se que a atividade eletrocatalítica depende da estrutura obtida após a síntese, ou seja, materiais com estruturas do tipo esferas coloidais apresentaram atividades eletrocatalíticas mais eficientes quando comparadas ao carbono puro e ao carbono comercial Pt/C . Entretanto estruturas obtidas na forma de fios de TiO_2 apresentaram desempenhos catalíticos inferiores. Sendo assim, os autores acreditam que esses resultados podem ser relevantes quando se trata de estruturas híbridas a base de TiO_2 visando a eletrogeração de H_2O_2 .

Deve-se levar em consideração também, que a incorporação de materiais inorgânicos e orgânicos e os diversos tipos de tratamentos térmicos dos catalisadores relatados influenciam diretamente na sua capacidade de adsorção e que essa adsorção influencia fortemente na estrutura física e porosa e também na composição química da superfície. Ressalta-se ainda que essa composição química da superfície contribua com suas propriedades catalíticas, hidrofílicas e seu caráter ácido [100-103].

Os diversos grupos funcionais presentes na superfície do carbono, como por exemplo, os grupos contendo oxigênio auxiliam na interação com outras estruturas. Outro fator relevante é que a presença de óxidos metálicos sobre a superfície do

material carbonáceo possibilita a formação de sítios hidrofílicos, o que contribui positivamente para o aumento da dispersão em água. Sendo assim, alguns trabalhos associam a geração de H_2O_2 ao conteúdo de oxigênio presente sobre a superfície do eletrodo estudado ^[104-107].

Com o intuito de avaliar e estudar os mecanismos da RRO, tanto no que se refere as reações envolvendo mecanismos via 2 e 4 elétrons, foi utilizada a técnica de voltametria hidrodinâmica em um sistema de eletrodo disco anel rotatório (RRDE), conforme descrita na seção 1.7.

1.7 - Eletrodos de Disco Anel Rotatório (RRDE)

A fim de avaliar o comportamento e o mecanismo cinético da RRO é comum a utilização do RRDE. Sua função é aumentar a convecção forçada da solução tornando assim mais eficiente o transporte de massa [79, 83,108]. Sua utilização dar-se-á em função do mesmo ser constituído por dois eletrodos hidrodinâmicos de trabalho no qual é possível obter parâmetros cinéticos de diferentes tipos de mecanismos de uma mesma reação que podem acontecer em determinados materiais em análise [70, 109].

Na Figura 5, é mostrado um esquema representativo do RRDE, no qual é descrito as partes que compõem o mesmo.

Figura 5 - Esquema representativo de um RRDE: Sendo **I)** Vista lateral e **II)** vista frontal, onde r_{10} é o raio do disco e r_{30} é o raio do anel, adaptado da literatura [110]

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

Quando se utiliza esse tipo de eletrodo, os resultados baseiam-se em um mecanismo hidrodinâmico, onde as espécies a serem reduzidas são conduzidas diretamente para próximo da superfície do eletrodo de trabalho (disco). Em seguida, por meio do mecanismo de difusão e convecção os produtos obtidos são direcionados até o eletrodo (anel), o qual é aplicado um potencial fixo que possibilita

a detecção do H_2O_2 eletrogerado no disco em função da oxidação (anel) do H_2O_2 gerado.

O sistema hidrodinâmico que envolve os mecanismos de convecção e difusão que são os responsáveis por promover a movimentação das espécies presentes em solução está representado na Figura 6.

Figura 6 - Representação do sistema hidrodinâmico que ocorre no RRDE: I- Vetores da velocidade do fluido próximo ao disco e II- Sentido do fluxo se solução sobre disco/anel, adaptado da literatura ^[70]

Fonte: BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2 ed. New York: Wiley, 2001. 718 p.

Na Figura 6, verifica-se que o fluxo da solução atinge primeiramente a superfície do eletrodo, onde encontra-se depositado o eletrocatalisador responsável por promover a RRO. O O_2 dissolvido na solução é reduzido e os possíveis produtos gerados: H_2O (mecanismo via 4 elétrons) ou H_2O_2 (mecanismo via 2 elétrons). Logo em seguida esses produtos formados são direcionados para a região do anel para que haja ou não as suas respectivas identificações. Para que os produtos sejam identificados na região do anel, o mesmo tem que estar polarizado com um potencial fixo para que ocorra a oxidação do H_2O_2 e a regeneração do oxigênio inicial ^[111].

A partir de uma varredura de potencial na região do disco (voltametria linear) e por meio da relação das correntes obtidas no anel e no disco, é possível obter um indicativo de qual etapa de mecanismo da RRO está sendo favorecida, ou seja, o mecanismo envolvendo 2 ou 4 elétrons.

A motivação desse trabalho se baseou na síntese, caracterização e o estudo da atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores de Ru, Ir, Hf e La suportados em carbono Printex 6L em diferentes porcentagens frente a RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2 .

2 – OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo comparativo da RRO utilizando os eletrocatalisadores de óxidos de Ru, Ir, Hf e La nanoestruturados suportados no carbono amorfo Printex 6L, sendo caracterizados morfologicamente utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TG), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia fotoeletrônica excitados por raios-X (XPS).

Os catalisadores preparados com diferentes teores de óxidos foram caracterizados eletroquimicamente por meio das curvas de polarização utilizando a técnica do RRDE, a fim de estudar os mecanismos relacionados à reação de redução do oxigênio (RRO).

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Sínteses dos materiais catalíticos

3.1.1 - Preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono Printex 6L - Método de impregnação

As nanopartículas de óxido de rutênio e de irídio foram sintetizadas pelo método da impregnação com diferentes teores de metais: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 10 e 15 % (m/m) em relação ao carbono Printex 6L (matriz). Neste método, os sais precursores $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®) e $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®) foram solubilizados em água ultrapura (Milli-Q – Millipore) e logo após foi adicionado carbono Printex 6L, formando assim uma suspensão. Essa suspensão foi mantida por 10 minutos (min) em banho de ultrassom e em seguida, levada a uma placa de aquecimento com agitação magnética. Depois da evaporação total do solvente (110 °C), o material foi submetido a um tratamento térmico em mufla (Five – 4 – EDG) a 300 °C por 3 h, obtendo assim as nanopartículas de $\text{Ru}_x\text{O}_y/\text{C}$ e $\text{Ir}_x\text{O}_y/\text{C}$ [61].

3.1.2 - Preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono Printex 6L - Método dos precursores poliméricos (MPP)/Pechini

As nanopartículas de óxido de rutênio, irídio e háfnio obtidas pelo método dos precursores poliméricos (MPP) foram sintetizadas com diferentes teores de metais: 1, 3, 5, 7, 10 e 15% (m/m). Já as nanopartículas de óxido de lantânio foram sintetizadas com teores de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; e 10 % (m/m) em relação ao carbono Printex 6L (suporte), conforme adaptado de Pechini [112]. Inicialmente, foram feitas soluções precursoras dissolvendo-se o ácido cítrico (Merck®) em etilenoglicol (Merck®) na proporção 10:40 a 60 °C sob agitação constante. Logo após a dissolução do ácido cítrico, foram adicionados ao meio reacional os sais $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®), HfCl_4 (Sigma-Aldrich®) e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich®) mantendo a proporção de 1:10:40 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol). Após 20 min de dissolução foi adicionado carbono Printex 6L (Evonik do Brasil) e novamente mantido sob agitação constante por mais 20 min até

a formação de uma resina viscosa. Esses materiais foram tratados termicamente a 350, 350, 500 e 500 °C, respectivamente, por 1h em atmosfera de ar, obtendo assim as nanopartículas de $\text{Ru}_x\text{O}_y/\text{C}$, $\text{Ir}_x\text{O}_y/\text{C}$, $\text{Hf}_x\text{O}_y/\text{C}$ e $\text{La}_x\text{O}_y/\text{C}$.

3.2 - Caracterização física dos eletrocatalisadores

3.2.1 - Análise Termogravimétrica (TG)

A técnica de análise termogravimétrica foi utilizada para minimizar a perda de massa das amostras e identificar a temperatura ideal de calcinação dos materiais estudados. Essa técnica avalia a estabilidade do material, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura em atmosfera controlada ^[113].

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TGA-50 da Schimadzu, o qual foi calibrado na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com oxalato de cálcio de alta pureza. Foram usadas massas de amostra da ordem de 5 mg, pesadas com precisão de $\pm 0,1$ mg, as quais foram acondicionadas em suporte de platina. A atmosfera do forno foi saturada com ar sintético puro (99,999 %), a uma vazão de 50 mL min⁻¹. O intervalo de temperatura de análise foi de 25 a 900 °C. Foram obtidas as curvas de TG e DTG dos materiais: ácido cítrico (AC), etilenoglicol (EG), Printex 6L (puro), Printex 6L + resina (AC+EG) e Printex 6L + resina +metal.

A DTG é uma técnica que fornece a primeira derivada relacionada a curva TG em relação ao tempo e temperatura. Verifica-se nessa técnica que as perdas de massa observadas nas curvas TG são representadas por picos. Essa técnica não possui mais informações que as curvas TG, porém facilita a visualização dos eventos térmicos característicos dos materiais estudados ^[113].

3.2.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica que permite determinar as composições químicas dos materiais em geral. É um método seguro, rápido e não-destrutivo e, além disso, apresenta uma precisão e exatidão bem significativas ^[114].

Os eletrocatalisadores foram caracterizados primeiramente pela técnica de FRX. As medidas 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). Os dados foram obtidos a partir do programa de computador MiniPal 7.0. A partir dos espectros, foram feitas análises semi-quantitativas em relação às áreas dos picos referentes aos sinais de emissão de fluorescência dos metais presentes nos eletrocatalisadores, a fim de avaliar se a incorporação dos mesmos apresenta linearidade.

3.2.3 - Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite identificar parâmetros de rede, a estrutura cristalina e o tamanho médio de cristalito de materiais. Uma determinada amostra, no estado sólido, é submetida a um feixe monocromático de raio-X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina ocasionando difrações, e interferências do tipo construtivas e destrutivas ^[115].

As análises de todos os eletrocatalisadores foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Rotaflex operando com radiação Cu- K_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 80 mA com velocidade de varredura de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$ para valores de 2θ de 10° a 90° . Os resultados obtidos foram comparados com os padrões dos arquivos JCPDS (*Joint Commiteeon Power Diffraction Standards*) pelo método computacional. Todas estas medidas foram feitas a temperatura ambiente.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir dos difratogramas das amostras dos eletrocatalisadores, utilizando a equação de Debye-Scherrer^[116,117], Equação 9:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$
9

Onde: D é o tamanho médio dos cristalitos; K é a constante de proporcionalidade; λ é o comprimento de onda da radiação Cu ($K\alpha$); θ o ângulo de difração de Bragg e β o parâmetro que depende da largura do pico de difração à meia altura medida em radianos. Para os cálculos do tamanho médio de cristalito, foram utilizados apenas os materiais contendo 15% (m/m), pois os mesmos apresentam picos mais definidos em relação aos demais teores.

3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite visualizar a distribuição e formato das partículas em um determinado suporte. É uma técnica que consiste na incidência de um feixe de elétrons. Uma determinada amostra sofre diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Nas imagens de campo claro, as mesmas são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Além disso, interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra ^[118].

As análises de MET dos eletrocatalisadores foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai (G² F20, FEI Tecnai), operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV, equipado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDX) da marca EDAX modelo TECHNA. As imagens foram obtidas utilizando o modo STEM (campo claro e campo escuro), EFTEM para imagens de alta resolução. Para o estudo do MET, as amostras foram obtidas a partir da imersão de mini grades de cobre revestida com carbono, Cu/C, (CFC-200Cu, Electron Microscopy Sciences, EUA) em uma suspensão do catalisador. As distâncias interplanares nas imagens de HRTEM foram medidas usando um programa denominado Digital Micrograph (Gatan Inc.), sendo que para algumas amostras foram feitas apenas a difração de elétrons. O diâmetro médio das nanopartículas foram obtidos por medição do tamanho de pelo menos 200 partículas nas imagens

FEG-SEM utilizando a programa ImageTool. Para obtenção das imagens de transmissão foi utilizado o teor de 5% m/m do metal em relação à matriz Printex 6L para todos os materiais estudados.

3.2.5 - Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS)

A fim de avaliar as espécies presentes na superfície dos materiais em estudo, foi realizada a análise de espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS). A identificação dos elementos presentes na superfície da amostra é feita diretamente pela energia de ligação dos fotoelétrons do nível fundamental e a intensidade é proporcional à quantidade de átomos no volume detectado ^[119,120].

Nessas análises foi utilizado um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System (Berlim, Alemanha) com pressão base abaixo de 5×10^{-7} Pa. A linha Mg K α foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) como fonte de ionização, sendo que a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. Sendo que, o ruído inelástico dos espectros de alta resolução Ru 3d, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. Portanto, obteve-se a composição atômica da camada da superficial <5 nm e a mesma foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. A energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Por último, os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV. Para obtenção dos espectros de XPS foi utilizado o teor de 5% m/m do metal em relação à matriz Printex 6L para todos os materiais estudados.

Todas as análises de XPS dos eletrocatalisadores foram realizadas pelo Prof. Dr. Peter Hammer do IQ-Araraquara/ UNESP no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE).

3.3 - Preparação da microcamada porosa

As preparações das microcamadas porosas foram feitas a partir das dispersões dos eletrocatalisadores suportados na matriz Printex 6L, em água ultrapura, na proporção de 1:1 (1,0 mg de amostra para 1,0 mL de água). Em seguida a dispersão foi submetida à agitação em banho ultrassônico (modelo Soni-top 404A, potência máxima de 200 W, da Soni-tech) por 10 min. Pipetou-se 25 μL dessa solução dispersa e gotejou-se sobre o disco de carbono vítreo do RRDE e em seguida a microcamada foi seca sob fluxo constante de 1,0 mL min^{-1} de N_2 até a obtenção de um filme seco. Logo após a secagem da microcamada, foi adicionado 25 μL da solução diluída de Nafion[®] preparada a partir de uma solução padrão comercial de 5% de Nafion[®] (1:100 V/V nafion:água) e, em seguida, foi feita a secagem da mesma com fluxo de N_2 .

3.4 – Caracterização eletroquímica utilizando o RRDE

Para todos os experimentos realizados, utilizou-se um eletrodo rotatório do tipo disco anel como eletrodo de trabalho. Esse eletrodo é formado por um disco de carbono vítreo e um anel de platina. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl em KCl saturado, e como contra eletrodo utilizou-se uma placa de platina. As medidas foram feitas no de bi-potenciostato modelo PGSTAT-128N, com módulo de disco e anel rotatório modelo AFE7R9GC Pt da Pine Research Instrumentation com coeficiente de coleção $N = 0,37$ e o diâmetro do disco de 5,61 mm. As medidas foram feitas, utilizando 150 mL de um eletrólito suporte composto por uma solução de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , sendo que o pH foi ajustado para 2 utilizando uma solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} de. Na Figura 7 encontra-se representado um esquema da célula eletroquímica utilizada.

Figura 7 - Esquema de uma célula eletroquímica 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência; 3) Contra eletrodo; 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon®^[121]

Fonte: Adaptado de JUNIOR, J.J.G.V. **Desempenho e eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para aplicações em cátodos de células a combustível de metanol direto**.2006. 104f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

Inicialmente, foi borbulhado gás N₂ na solução do eletrólito durante 20 min e logo depois, foi feita a voltametria cíclica (50 ciclos) na faixa de potencial variando de +0,6 V a -0,6 V vs Ag/AgCl com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, para obtenção da estabilidade da micro camada porosa. O fluxo de N₂ foi mantido durante as medidas.

Após a estabilização do filme, foram feitas as caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica (VC) para as microcamadas dos eletrocatalisadores na mesma faixa de potencial nas velocidades de varredura de 10, 50 e 100 mV s⁻¹, a fim de se observar possíveis pares redox, característicos dos materiais estudados. Somente para a microcamada contendo o catalisador Pt/C utilizou-se um intervalo de potencial entre +0,9 V a -0,35 V.

Em seguida, foi borbulhado gás O_2 , por aproximadamente 40 min, até a completa saturação do meio e logo depois foram feitas as voltametrias de varredura linear (VL) na faixa de potencial de +0,4 V a -1,0 V vs Ag/AgCl, com velocidade de varredura fixa em 5 mV s^{-1} , mantendo o potencial fixo no anel de platina (+1,0 V), para a detecção de H_2O_2 formado. Para a microcamada contendo o catalisador Pt/C, utilizou-se um intervalo de potencial variando de +1,0 V a -0,3 V. Para cada medida de voltametria de varredura linear, o eletrodo era rotacionado à velocidade constante durante cada medida, sendo então obtidos voltamogramas lineares (curvas de polarização) em 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm. Todas as medidas de voltametria de varredura linear foram feitas em triplicatas, a fim de se eliminar possíveis erros inerentes da falta de repetitividade.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente, são apresentadas as caracterizações físicas dos materiais contendo rutênio e irídio suportados na matriz Printex 6L, obtidos por dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini). Depois serão apresentadas as caracterizações dos eletrocatalisadores contendo lantânio e háfnio, os quais foram sintetizados apenas pelo método de Pechini. Para tais caracterizações foram utilizadas as técnicas de TGA, FRX, DRX, MET e XPS consecutivamente.

Em seguida, são apresentados os resultados das caracterizações eletroquímicas em meio ácido obtido pela técnica de voltametria cíclica (VC). E, por fim, os resultados dos estudos eletroquímicos da RRO para todos os teores dos catalisadores utilizando a técnica de voltametria de varredura linear (VL) com o intuito de avaliar qual eletrocatalisador apresenta melhor comportamento para a RRO, seja ela no sentido de geração de H_2O_2 (2 elétrons) ou geração de H_2O (4 elétrons).

4.1 - Caracterizações físicas dos eletrocatalisadores

4.1.1 - Análise Termogravimétrica (TG)

Primeiramente, foram feitas as caracterizações por TG e DTG de todos os eletrocatalisadores estudados. O principal objetivo dessas análises foi avaliar as etapas de decomposição térmica (perda de massa) dos materiais em estudo e assim escolher a temperatura ideal para a calcinação dos mesmos.

Os perfis das curvas termogravimétricas TG e DTG para o Printex 6L, AC e EG são mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L, Ácido cítrico (AC), Etilenoglicol (EG) obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando de 25 a 900 °C

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar inicialmente pela curva TG do Printex 6L, Figura 8a que a decomposição térmica do mesmo inicia-se próximo a 600 °C e a perda de massa total (100%) ocorrem em aproximadamente 700 °C. Esse comportamento fica mais evidente quando se observa a curva DTG, onde pode-se verificar mais claramente o início e o final do evento térmico correspondente a matriz Printex 6L. Na Figura 8b, o pico referente ao Printex 6L (~700 °C) permite que observemos mais claramente as reações sucessivas que em alguns experimentos podem não ser tão visíveis (como, por exemplo, nas curvas de TG). Na mesma figura também é observada a curva TG referente ao ácido cítrico (AC). Verifica-se que a decomposição do composto ocorre em dois eventos térmicos bem definidos, sendo o primeiro em aproximadamente 200°C com perda de massa próxima a 90% e o segundo evento térmico a uma

temperatura próxima a 400 °C com 100% de perda de massa. Enquanto que na curva DTG do mesmo, Figura 8b, esse comportamento fica mais evidente. Em relação a curva TG para o etilenoglicol (EG) também representada na Figura 8a, os resultados mostraram que a decomposição do composto ocorre em apenas um evento térmico bem definido com 100% de perda de massa em uma temperatura próxima a 200 °C.

Chaves *et al.* ^[122] fizeram análises de TG para os materiais CeO₂-NiO obtidos pelo método de Pechini e observaram que a decomposição térmicas do AC e EG ocorrem na mesma temperaturas relatadas nesse trabalho. Desse modo, pode-se inferir que os resultados encontrados corroboram com a literatura.

A seguir, são mostrados os perfis das curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais Printex 6L + Resina (AC+EG) e Printex 6L + Resina + Ru.

Figura 9 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ru obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a 900 °C

Fonte: Autoria própria

Para a Figura 9a observa-se a TG dos eventos térmicos correspondentes ao Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ru. Quando se compara o comportamento desses dois materiais, nota-se que a decomposição dos compostos acontece em quatro eventos térmicos. Sendo que os dois primeiros eventos térmicos estão atribuídos à decomposição do AC e EG a uma temperatura próxima a 200 °C como já visualizadas na Figura 8, enquanto que o terceiro evento atribuído à formação do RuO₂ em aproximadamente 350 °C. Já o último evento térmico está associado à perda de massa do Printex 6L. Pode-se observar com mais clareza as temperaturas correspondentes ao início e final dos eventos térmicos olhando as curvas DTG referentes à Figura 9b.

Estes resultados relacionados a TG dos materiais de Ru encontra-se de acordo com o trabalho de Dos Santos ^[123] que também verificou que a temperatura de decomposição para formação dos óxidos de Ru acontecem em aproximadamente 350°C. Considerando esses resultados, utilizou-se essa temperatura para calcinação desses materiais.

Na Figura 10, são mostradas as curvas termogravimétricas TG e DTG para os materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ir. Os resultados mostram que os eventos térmicos relacionados à decomposição do Printex 6L + Resina apresentam comportamento semelhante ao já citado nas Figuras 9a e 9b, sendo o que difere da mesma é o evento térmico relacionado ao Printex 6L + Resina + Ir.

Na Figura 10 são mostrados os perfis das curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais Printex 6L + Resina (AC+EG) e Printex 6L + Resina + Ir.

Figura 10 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Ir obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min^{-1} , razão de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 e $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Fonte: Autoria própria

Na Figura 10a, observa-se que a decomposição térmica relacionada ao material Printex 6L + Resina + Ir, acontecem em quatro eventos térmicos: sendo que os dois primeiros, estão relacionados à decomposição do AC e EG e o terceiro evento térmico associado à formação do IrO_2 em aproximadamente $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Sendo que o último evento térmico relacionado ao Printex 6L, ocorreu em próximo a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 100%. Na Figura 10b, pode-se observar com auxílio das curvas DTG às temperaturas relacionadas ao início e ao fim de cada evento térmico com maior nitidez. Não foram encontradas referências relacionadas às curvas TG para esses materiais. A literatura relata que a decomposição térmica associada à formação dos óxidos de irídio acontece em aproximadamente $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo esses

resultados permitem concluir que a calcinação desses catalisadores foram feitas de acordo com a temperatura citada [124,125].

Em seguida, são apresentadas as curvas TG e DTG para os materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Hf. Deve-se considerar também que os resultados referentes ao material Printex 6L + Resina apresentam os mesmos já explicados e continuam sendo utilizados somente como forma de comparação.

Figura 11 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Hf obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a 900 °C

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 11a as curvas termogravimétricas referentes ao Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + Hf. Quando comparamos as curvas TG para os dois materiais em estudo, nota-se um comportamento similar ao mencionado anteriormente. A diferença entre esses materiais é observada na curva

do Printex 6L + Resina + Hf, na qual se verifica que a decomposição dos compostos se dá em quatro eventos térmicos bem definidos: os três primeiros são atribuídos à decomposição do AC e EG a uma temperatura próxima a 300 °C e o quarto evento térmico está associado à formação do HfO_2 a 500 °C. A partir de 600 °C a perda de massa é de 100%, portanto, justifica-se a escolha de uma temperatura menor (600°C) para calcinar esses materiais ^[126]. As temperaturas relacionadas ao início e ao final dos eventos térmicos podem se melhor visualizadas nas curvas DTG mostradas na Figura 11 b.

Por último, são apresentadas as curvas termogravimétricas TG e DTG para os materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + La, Figura 12. Deve-se considerar também que os resultados referentes ao material Printex 6L + Resina apresentam os mesmos resultados já explicados e continuam sendo utilizados somente como forma de comparação.

Figura 12 - Curvas TG/DTG referentes aos materiais Printex 6L + Resina e Printex 6L + Resina + La obtidas em atmosfera de ar sintético, vazão de 50 mL min⁻¹, razão de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de 5 mg em suporte de platina com temperatura variando entre 25 a 900 °C

Fonte: Autoria própria

Para a Figura 12a, pode-se observar que a decomposição térmica correspondente ao Printex 6L + Resina + La também acontecem em quatro eventos térmicos, sendo que os três primeiros estão inteiramente associados à decomposição do AC e EG a uma temperatura próxima a 300 °C e o último evento térmico está relacionado à formação do nitrato óxido de lantânio (LaONO_3) a 500 °C; a partir dessa temperatura a perda de massa é de 100%. As curvas DTG Figura 12b, denotam mais claramente as temperaturas iniciais e finais dos eventos térmicos avaliados. Essa fase encontrada (LaONO_3), referente à decomposição térmica do nitrato de lantânio, está de acordo com a literatura ^[127].

Em seguida foram feitas as análises de FRX para todos os eletrocatalisadores estudados, a fim de se observar se os métodos de síntese favorecem a incorporação do metal a matriz quando variamos o teor de metal.

4.1.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)

Os eletrocatalisadores de óxido de Ru e Ir foram obtidos por dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini), já os modificadores de óxidos de Hf e La, foram obtidos somente pelo método de Pechini. Entretanto todos os materiais foram suportados em carbono Printex 6L e posteriormente caracterizados pela técnica de FRX. O principal objetivo desta técnica é verificar se a incorporação do modificador (metal) a matriz Printex 6L foi eficiente.

Foram utilizados quatro filtros para radiação de raio-X nas amostras, porém para efeito de comparação e análise semi-quantitativa dos materiais contendo os modificadores, apenas o filtro Ominian 1 (Ag, 30 kv) foi utilizado nas análises dos dados.

Os picos mais intensos presentes nos espectros na faixa que varia de 17 a 23 keV são resultantes da incorporação do metal (Ru) na matriz Printex 6L, como mostrado nas Figuras 13a e 13b.

Figura 13 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ru incorporados ao carbono Printex 6L: **a)** método de Impregnação para o Ru e **b)** curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$

Fonte: Autoria própria

Na Figura 13a, podemos observar que as linhas de emissão de fluorescência do metal Ru obtidos a partir do método de impregnação variam na faixa de 17 a 23 keV. As linhas de emissão $K\alpha$ em 19,13 keV e $K\beta$ em 21,54 keV são referentes aos valores experimentais do metal Ru. Esses valores experimentais, quando comparados com os valores tabelados ($K\alpha$ em 19,23 keV e $K\beta$ em 21,65 keV) são equivalentes, mostrando assim que os valores calculados coincidem com os valores tabelados. Levando em conta que a intensidade dos picos $K\alpha$ são proporcionais ao aumento do teor de modificador incorporado à matriz Printex 6L, realizou-se uma análise semi-quantitativa, a fim de observar se com o aumento do teor de modificador adicionado a matriz Printex 6L aumentaria os picos referentes as linhas de emissão de fluorescência de raio X.

Essa análise foi obtida traçando-se uma reta relacionando a área dos picos $K\alpha$ em função dos teores do metal (% m/m) para cada teor do eletrocatalisador estudado. Constatou-se que os resultados referentes à incorporação dos materiais apresentam uma tendência linear ($r= 0,98121$), mesmo não sendo possível confirmar

os teores exatos do metal presente em cada eletrocatalisador obtido, conforme pode ser observado na Figura 13b.

Reis ^[128] fez as análises de FRX para os catalisadores contendo Ft-Mn e Ft-Fe a fim de observar o comportamento desses materiais quando incorporados na matriz Printex 6L. Foi observado que quanto maior a quantidade de modificador incorporado no carbono, maior é a intensidade dos picos referentes da linha de emissão de fluorescência de raios-X. Verificou-se ainda que a partir dos valores das áreas dos picos das linhas de emissão K_{α} contidos nos modificadores, traçou-se uma reta relacionando área do pico e teor e observou-se que as incorporações desses modificadores apresentam uma tendência linear. Desse modo pode-se inferir que os resultados obtidos nesse trabalho corroboram com a literatura.

Em seguida foram feitas caracterizações de FRX para os eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método de Pechini.

Figura 14 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ru incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Ru e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha K_{α}

Fonte: Autoria própria

Para os eletrocatalisadores obtidos a partir do MPP, Figura 14a, observa-se que as linhas de emissão de fluorescência mais intensas do Ru, variam também na

faixa de 17 a 23 keV e os valores das linhas K_{α} e K_{β} referentes ao metal Ru são 19,21 keV e 21,65 keV, respectivamente. Esses valores quando comparados aos tabelados (K_{α} em 19,23 keV e K_{β} em 21,65 keV) apresentam valores coincidentes. Assim como para os eletrocatalisadores obtidos pelo método da impregnação, os materiais obtidos pelo MPP (Figura 14b) também apresentam uma tendência linear com $r=0,99075$ [128].

Quando se compara os dois métodos de sínteses (Figuras 13a e 14a), observa-se que quanto maior o teor de metal (Ru) incorporado a matriz Printex 6L, maior é a intensidade dos picos. Nota-se ainda que a síntese dos materiais foram mais eficientes para o MPP, o que pode ser justificado devido o mesmo ter apresentado uma melhor linearidade e, além disso, uma menor perda de massa durante a síntese. Pode-se confirmar esse resultado a partir da comparação das retas obtidas (coeficientes de regressão linear) nas medidas de FRX correspondentes as Figuras 13b e 14b ($r=0,98121$ e $0,99075$, respectivamente).

Em seguida, foram analisados os materiais referentes à incorporação do Ir na matriz Printex 6L obtidos pelos dois métodos de síntese (impregnação e MPP). Inicialmente, avaliou-se os materiais obtidos pelo método da impregnação como mostrado na Figura 15.

Figura 15 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ir incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Impregnação para o Ir e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$

Fonte: Autoria própria

Na Figura 15a são mostradas as linhas de emissão de fluorescência dos eletrocatalisadores de Ir obtidos a partir do método da impregnação. As linhas L α em 9,11 keV e L β em 10,51 keV são referentes ao valor experimental calculado do modificador Ir. Quando se compara os valores calculados com os tabelados (L α em 9,17 keV e L β em 10,70 keV) nota-se que os mesmos estão próximos. Pode-se então, inferir que os valores experimentais coincidem com os valores tabelados. Considerando que a intensidade dos picos L α são proporcionais ao aumento do teor de modificador incorporado à matriz Printex 6L realizou-se também uma análise semi-quantitativa, onde traçou-se uma reta relacionando a área dos picos L α em função dos teores do metal (% m/m), Figura 15b. Ressalta-se que a incorporação do metal a matriz Printex 6L, apresenta uma tendência linear ($r=0,98767$) ^[128].

Figura 16 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Ir incorporados ao carbono Printex 6L: **a)** método de Pechini para o Ir e **b)** curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$

Fonte: Autoria própria

Já para os eletrocatalisadores de Ir obtidos a partir do MPP, Figura 16a, as linhas de emissão L_{α} em 9,11 keV e L_{β} em 10,51 keV são referentes ao modificador Ir. As mesmas podem ser confirmadas pela comparação com os valores tabelados, L_{α} em 9,17 keV e L_{β} em 10,70 keV, denotando assim que os valores experimentais coincidem com os valores tabelados. Na Figura 16b, os valores obtidos das áreas dos picos de emissão de maior intensidade (L_{α}) foram avaliados e constatou-se que os materiais estudados também apresentam uma tendência linear ($r=0,99347$), mesmo não sendo possível determinar os teores exatos presentes em cada um dos eletrocatalisadores preparados [128].

Quando se compara os dois métodos de sínteses dos eletrocatalisadores apresentados nas Figuras 15a e 16a observa-se que quanto maior o teor de metal (Ir) incorporado a matriz Printex 6L maior é a intensidade das linhas de emissão referentes ao mesmo. Nota-se ainda que a síntese dos eletrocatalisadores obtidos a partir do MPP foi mais eficiente, visto que apresentou um melhor coeficiente de regressão linear, Figuras 15b e 16 b ($r=0,98767$ $r=0,99347$, respectivamente). Além

disso, o MPP apresentou-se mais eficiente devido à perda de massa referente à síntese ser menos acentuada quando comparada ao método da impregnação.

Os espectros de emissão de raios-X fluorescentes dos catalisadores obtidos pelo MPP contendo o Hf incorporados ao carbono Printex 6L, são mostrados na Figura 17.

Figura 17 - FRX dos eletrocatalisadores contendo Hf incorporados ao carbono Printex 6L: **a)** método de Pechini para o Hf e **b)** curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha K α

Fonte: Autoria própria

Na Figura 17a, os picos referentes às linhas de emissão de fluorescência mais intensas, variam numa faixa de 6 a 10 KeV, sendo que os valores experimentais das linhas L_{α} em 7,88 KeV e L_{β} em 9,01 KeV são referentes ao metal Hf. Os valores tabelados das linhas de emissão para esse metal são L_{α} em 7,89 KeV e L_{β} em 9,02 KeV, o que indica que os valores experimentais e tabelados coincidem. Sendo assim, pode-se afirmar que a incorporação do metal a matriz foi eficiente, visto que espectros de emissão de fluorescência de raios-X obtidos para todos os catalisadores estudados coincidem com os valores de energia tabelados [128]. Observou-se ainda que quanto maior o teor do metal na matriz Printex 6L, maior era o pico obtido das linhas de emissão de fluorescência de raios-X. A fim de observar

se essa incorporação apresenta uma tendência linear, Figura 17b, calculou-se o coeficiente de regressão linear ($r=0,99434$) e constatou-se que essa adição de metal segue uma tendência linear, mesmo não sendo possível saber ao certo os teores exatos presentes em cada material estudado.

Figura 18 - FRX dos eletrocatalisadores contendo La incorporados ao carbono Printex 6L: a) método de Pechini para o Hf e b) curva de intensidade do sinal de emissão de fluorescência de raios-X referente linha $K\alpha$

Fonte: Autoria própria

Por último, avaliou-se os catalisadores de La, obtidos pelo MPP, Figura 18^a, onde verificou-se que as linhas de emissão de fluorescência de raios-X, referentes aos valores experimentais, L_{α} em 4,64 keV e L_{β} em 5,03 keV, quando comparadas aos valores tabelados (L_{α} em 4,65 keV e L_{β} em 5,04 keV) mostram que estes são coincidentes e que a incorporação do metal a matriz Printex 6L foi eficiente [128]. Na Figura 18b, observa-se que a incorporação do metal a matriz apresenta uma tendência linear segundo o coeficiente de correlação linear encontrado ($r=0,99347$).

Em seguida, são mostradas as caracterizações de DRX para todos os eletrocatalisadores estudados.

4.1.3 - Difração de raios-X (DRX)

A fim de verificar os planos cristalográficos identificados nos difratogramas, foram feitas análises de DRX para todos os eletrocatalisadores sintetizados, permitindo assim a identificação da estrutura cristalina (fases) por meio das fichas cristalográficas determinadas de Joint Committee for Powder Diffraction Standart (JCPDS).

Inicialmente são mostrados os resultados para as amostras contendo os eletrocatalisadores de óxidos de rutênio suportados no carbono e obtidos pelo método da impregnação. Pode-se observar o perfil dos difratogramas de raios X para todos os teores obtidos na Figura 19.

Figura 19 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores contendo RuO_2 em diferentes teores incorporados ao carbono Printex 6L, obtidos a partir do método da impregnação

Fonte: Autoria própria

Na Figura 19 são mostradas todas as comparações dos catalisadores de Ru suportados sobre a matriz Printex 6L obtidos pelo método da impregnação. Observa-se para o difratograma da matriz Printex 6L uma fase de maior intensidade amorfa

em $2\theta = 25^\circ$ e 44° característicos desse material que é utilizado como suporte para os óxidos metálicos estudados^[94]. Pode-se observar ainda a formação da fase tetraédrica correspondente ao RuO_2 em $2\theta = 28^\circ, 35^\circ, 41^\circ$ e 54° , o que denota a incorporação do óxido de rutênio sobre o carbono Printex 6L. Essa incorporação fica mais evidente, quando indexamos os picos da fase pura tetragonal do RuO_2 e comparamos ao padrão JCPDS PDF # 43-1027.

Fuente *et al.* ^[129] verificaram em seus estudos contendo óxidos de rutênio nanoestruturados os mesmo planos cristalográficos verificados neste trabalho. Além disso, os materiais por eles estudados foram indexados na mesma ficha catalográfica (JCPDS PDF # 43-1027). Chen *et al.* ^[130] encontraram as mesmas fases já mostradas e os picos também foram indexados no mesmo padrão citado. Desse modo, pode-se inferir que os eletrocatalisadores obtidos encontram-se em concordância com a literatura.

Foram avaliados também os eletrocatalisadores de óxidos de rutênio obtidos a partir MPP (Pechini). Os resultados obtidos estão dispostos nos difratogramas de raios-X na Figura 20.

Figura 20 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores contendo RuO_2 em diferentes teores incorporados ao carbono Printex 6L, obtidos a partir do MPP

Fonte: Autoria própria

O mesmo comportamento observado para os eletrocatalisadores obtidos pelo método da impregnação foi observado para os materiais obtidos pelo método de Pechini. Na Figura 20, nota-se que a fase de maior intensidade amorfa é referente à matriz Printex 6L em $2\theta = 25^\circ$ e 44° e as fases com os picos mais intensos referentes aos óxidos de rutênio em $2\theta = 28^\circ, 35^\circ, 41^\circ$ e 54° . Essas fases também são referentes aos óxidos metálicos e quando indexou-se os picos da fase pura tetragonal do RuO_2 observou-se que o padrão JCPDS PDF # 43-1027 é o mesmo já citado. Pode-se então inferir que esses resultados encontram-se condizentes com outros trabalhos citados na literatura [129,130].

As Figuras 21 e 22 mostram os difratogramas dos eletrocatalisadores contendo Ir obtidos pelos métodos da Impregnação e Pechini, respectivamente.

Figura 21 - Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo IrO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do método da Impregnação

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 21 os difratogramas dos catalisadores de Ir suportados na matriz Printex 6L, obtido pelo método da Impregnação. Nota-se que conforme se aumenta o teor de Ir sobre o carbono maior é a intensidade dos picos

(mais cristalinos). Esse comportamento pode estar relacionado ao rearranjo da rede cristalina. Uma consequência negativa desse rearranjo pode ser associado a cristalinidade, ou seja, quanto mais cristalino for o material, maior será seu tamanho médio de cristalito. Alves *et al.* ^[131] observaram o mesmo comportamento nas análises de DRX para os filmes de óxido de irídio estudados.

Nota-se que o difratograma da matriz Printex 6L apresenta uma fase amorfa em $2\theta = 25^\circ$ e 44° como já citado anteriormente. Observa-se ainda, picos bem definidos e característicos do IrO_2 em $2\theta = 47^\circ$, 69° e 83° incorporado a matriz Printex 6L. Esses picos foram indexados na fase pura tetragonal do IrO_2 com padrão JCPDS PDF # 43-1019.

Baglio *et al.* ^[132] estudaram a eficiência dos óxidos de irídio (IrO_2) com intuito de aumentar a eficiência das célula à combustível de metanol direto (DMFC). Os autores verificaram que a fase correspondente ao óxido estudado corresponde a mesma encontrada neste trabalho. Logo, pode-se inferir que esses resultados encontram-se em concordância com a literatura.

Na sequência foram avaliados os eletrocatalisadores de óxidos de irídio obtidos a partir MPP (Pechini). Os resultados obtidos estão dispostos nos difratogramas de raios-X na Figura 22.

Figura 22 - Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo IrO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar ainda na Figura 22, que os picos referentes aos óxidos de irídio são menos cristalinos quando comparados ao método anterior (Impregnação), ou seja, são mais amorfos. Esse fato pode estar associado ao método de síntese. Outro fato a ser considerado é que os tamanhos médios de cristalitos foram menores, devido ao alargamento dos picos da fase IrO_2 ^[131].

Observa-se ainda que o difratograma da matriz Printex 6L em uma fase amorfa é bem mais definida em $2\theta = 25^\circ$ e 44° , conforme dito anteriormente. Ressalta-se ainda que os picos aparentam ser menos cristalinos, porém característicos do IrO_2 em ($2\theta = 35^\circ$, 54° e 83°) incorporado a matriz Printex 6L. Os mesmos foram indexados na fase pura tetragonal do IrO_2 , com padrão JCPDS PDF # 43-1019. Como já citado para os materiais obtidos pelo método de impregnação, pode-se inferir que esse padrão encontra-se condizente com outros trabalhos citados na literatura ^[132].

Posteriormente foram também caracterizados ficamente por DRX, os eletrocatalisadores de Hf e La, obtidos pelo MPP, conforme mostrado nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores contendo HfO_2 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP

Fonte: Autoria própria

Na Figura 23 foram feitas comparações dos difratogramas dos eletrocatalisadores de Hf, suportados no carbono Printex 6L e obtidos pelo MPP. Observou-se que o Printex 6L encontra-se na fase amorfa (picos alargados) em $2\theta = 25^\circ$ e 44° . Os difratogramas dos catalisadores apresentam picos poucos cristalinos, porém característicos do HfO_2 em $2\theta = 23^\circ, 28^\circ, 31^\circ, 51^\circ$ e 54° . Esses picos, foram indexados na fase pura monoclinica do HfO_2 , com padrão JCPDS PDF # 34-0104. As amostras apresentam picos cristalinos pouco intensos, fato esse que pode estar associado a uma pequena quantidade de Hf, perante a grande quantidade de carbono utilizada.

Foi verificado que a fase do óxido encontrado neste trabalho está condizente com outros trabalhos citados na literatura. Hakeem *et al.* ^[133] estudaram as

propriedades e efeitos do óxido de háfnio e verificaram que a fase formada corresponde ao HfO_2 . A mesma encontra-se indexada na fase pura monoclinica e possui o mesmo padrão JCPDS citado. Eliziário *et al.* [134] também identificaram a mesma fase já citada no estudo e aplicaram esses óxido de háfnio visando verificar se o mesmo apresentava atividade fotoluminescente.

Figura 24 - Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo LaONO_3 em diferentes teores, incorporados ao carbono Printex 6L obtidos a partir do MPP

Fonte: Autoria própria

Na Figura 24 são apresentadas as comparações entre os eletrocatalisadores de La suportados na matriz Printex 6L, obtidos pelo MPP. Verifica-se que o difratograma da matriz Printex 6L encontra-se disposta em uma fase amorfa bem definida em $2\theta = 25^\circ$ e 44° . Observa-se ainda picos mais bem definidos e característicos referentes ao LaONO_3 em $2\theta = 11^\circ, 23^\circ, 28^\circ, 31^\circ, 44^\circ$ e 51° incorporado a matriz Printex 6L. Esses picos foram indexados na fase pura tetragonal do LaONO_3 com padrão JCPDS PDF # 47-0890. Gobichon *et al.* [127] em seu estudo com LaONO_3 observaram que essa fase encontra-se em concordância com o resultados apresentados

Posteriormente foi calculada a estimativa do tamanho médio dos cristalitos (D) pela equação de Debye-Scherrer (Equação 9) ^[80-81]. A região escolhida para se fazer os cálculos correspondem aos picos (101) para os eletrocatalisadores de RuO₂ (Impreganaço e Pechini), (200) e (211) para os materiais de IrO₂ (Impreganaço e Pechini, respectivamente), (022) para os eletrocatalisadores de HfO₂ (Pechini) e (212) para os materiais LaONO₃ (Pechini). A escolha dessas regiões é justificada devido às mesmas apresentarem maiores intensidades de picos, além disso, são regiões onde não há contribuição do carbono Printex 6L. O tamanho do cristalito foi estimado a partir das amostras contendo 15% (m/m) de Ru, Ir e Hf e das amostras contendo 10% (m/m) de La, pois para teores maiores obtêm-se picos mais cristalinos, os valores calculados encontram-se expostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Estimativa do tamanho médio dos cristalitos (D) para todos eletrocatalisadores suportados na matriz Printex 6L

Catalisadores	Método de síntese	Tamanho médio do cristalito D (nm)
RuO ₂ /C (1 0 1)	Impregnaço	9,81
RuO ₂ /C (1 0 1)	MPP	4,23
IrO ₂ /C (2 0 0)	Impregnaço	16,95
IrO ₂ /C (2 1 1)	MPP	2,01
HfO ₂ /C (0 2 2)	MPP	3,23
LaONO ₃ (2 1 2)	MPP	2,62

Fonte: Autoria própria

Observando a Tabela 2, podemos verificar que os materiais obtidos pelo MPP apresentam tamanhos médios de cristalitos menores que os obtidos pelo método de impregnaço, demonstrando assim que o método de Pechini favorece a formação de cristalitos menores. Os resultados também mostraram que os eletrocatalisadores com menores concentrações de modificadores, apresentam tamanhos médios de cristalitos menores, pois apresentam um pior rearranjo da rede cristalina, ou seja, menor cristalinidade, além disso, os mesmos se encontram na forma amorfa. Nesse sentido é esperado que os materiais obtidos a partir do MPP apresentem uma melhor eficiência frente à RRO.

Na sequência foram feitas as caracterizações físicas dos catalisadores por MET, a fim de observar a distribuição do metal sobre a superfície e, além disso, quantificar o tamanho de partícula para cada eletrocatalisador estudado.

4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As caracterizações realizadas por MET têm como objetivo obter informações mais específicas relacionadas à estrutura, tamanho das partículas além da distribuição dos eletrocatalisadores sobre a matriz carbono Printex 6L obtidos pelos diferentes métodos de síntese (Impregnação e MPP).

As imagens de MET da amostra (5% m/m de Ru) obtida pelo método de impregnação são apresentadas na forma de campo claro (BF, do inglês bright field), campo escuro (DF, do inglês dark field), histograma e imagens de alta resolução (HR, do inglês high resolution), conforme apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de RuO₂ obtida pelo método da Impregnação: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Imagem de alta resolução (HRTEM) com a transformada de Fourier (FT)

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 25a e 25b observa-se que as nanopartículas cristalinas provenientes do RuO₂ estão bem distribuídas sobre a de carbono Printex 6L. Nota-se ainda algumas regiões que apresentam formação de aglomerados de RuO₂, fato esse que pode estar associado ao método de síntese. Ressalta-se ainda que nas imagens de campo escuro as nanopartículas apresentam um brilho intenso. Esse comportamento está associado à cristalinidade das mesmas, ou seja, os elétrons

difratam em estruturas cristalinas. Para a Figura 25c é apresentado o histograma do tamanho médio de partícula, onde observa-se que a faixa de distribuição varia com dimensões situadas entre 5 e 15 nm, porém uma maior frequência é observada entre 8 e 11 nm, sendo que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 10 ± 3 , respectivamente. Verifica-se ainda que o tamanho médio de partícula encontra-se próximo ao tamanho de cristalito encontrado nas medidas de DRX.

No canto superior direito da Figura 25d são apresentados a transformada de Fourier referente à imagem de alta resolução. Pode-se inferir que a mesma indica que os eletrocatalisadores são policristalinos, ou seja, os crescimentos dessas nanopartículas ocorrem em mais de um plano cristalográfico.

No artigo já citado de Fuente *et al.* ^[129] os autores observaram que as nanopartículas formadas possuem tamanho em escalas manométricas variando entre 1 e 5 nm, além disso, verificaram ainda que as mesmas encontram-se bem distribuídas sobre o suporte. Pode-se concluir, então, que esses resultados concordam com o comportamento apresentado neste trabalho.

Para os eletrocatalisadores obtidos a partir do MPP, foram feitas imagens de MET da amostra (5% m/m de Ru), as mesmas são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de RuO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Imagem de alta resolução (HRTEM) com a transformada de Fourier (FT)

Fonte: Autoria própria

Observa-se nas Figuras 26a e 26b, que a amostra é composta por nanopartículas cristalinas de RuO_2 e que as mesmas também estão bem distribuídas sobre o carbono Printex 6L. Quando se compara os eletrocatalisadores obtidos pelos dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini), verifica-se que os materiais sintetizados pelo método de Pechini apresentam uma morfologia melhor definida, além disso, o metal encontra-se mais bem distribuído sobre a matriz de carbono Printex 6L.

A análise do histograma de tamanho médio das partículas mostrado na Figura 26c, evidencia que a faixa de distribuição varia com dimensões entre 1 e 8 nm, porém uma maior frequência é observada entre 3 e 5 nm, sendo que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 4 ± 1 , respectivamente. Observa-se ainda que o tamanho de partícula é menor quando comparado com aquela da Figura 25 c, o que está diretamente associado ao método de síntese ^[129].

No canto superior direito da Figura 26d é apresentada a transformada de Fourier correspondente a imagem de alta resolução. Nota-se que o crescimento das nanopartículas de RuO₂ ocorrem por meio de diversos planos, ou seja, não apresenta um plano preferencial, sendo assim, pode-se considerar que as mesmas apresentam um caráter policristalino.

Quando se compara as imagens obtidas pelos dois métodos de sínteses em campo claro das amostras (Figuras 25a e 26a) ou entre as imagens em campo escuro das amostras (Figuras 25b e 26b) pode-se verificar que os eletrocatalisadores obtidos pelo método de Pechini apresentam uma morfologia mais bem definida (cristalino). Pode-se observar ainda uma melhor distribuição do metal sobre o carbono quando comparado aos catalisadores obtidos pelo método da impregnação. Além disso, a formação de aglomerados é menor. Sendo assim, pode-se concluir que embora os dois métodos utilizados sejam eficientes para obtenção desses eletrocatalisadores, o método de Pechini se destaca, pois se consegue obter tamanho de partículas menores (área ativa maior), conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de RuO₂ contendo 5 % (m/m) de modificador

Catalisadores	Método de síntese	Tamanho médio de partícula ($\bar{x}$ em nm)	Desvio padrão (σ)
RuO ₂ /C	Impregnação	10	2
RuO ₂ /C	MPP	4	1

Fonte: Autoria própria

Foram feitas também imagens de MET para a amostra contendo 5% m/m de Ir, obtidas pelo método da impregnação. As mesmas são apresentadas na forma de campo claro (BF, do inglês bright field), campo escuro (DF, do inglês dark field), histograma e difração de elétrons, conforme Figura 27.

Figura 27 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de IrO_2 obtida pelo método da Impregnação: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 27a e 27b são apresentadas as imagens de transmissão das nanopartículas cristalinas de Ir distribuídas sobre a matriz de carbono Printex 6L^[131]. Verifica-se que as mesmas possuem tamanhos relativamente maiores quando

comparadas as nanopartículas de RuO₂. Verifica-se ainda que as nanopartículas de IrO₂ apresentam regiões de aglomerados que podem estar associados ao método de síntese.

Na Figura 27c é apresentado um histograma contendo o tamanho médio de partícula. A faixa de distribuição varia com dimensões entre 5 e 18 nm, porém uma maior frequência é observada entre 13 e 15 nm, sendo que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 11 ± 3 , respectivamente [132].

No canto superior da Figura 27d, encontra-se os padrões de difração de elétrons de uma determinada área selecionada referente a imagem de campo claro. Nessa imagem é possível observar a formação de halos que são característicos dos materiais policristalinos. Essa imagem indica que o crescimento dessas partículas ocorre por meio de diversos planos cristalográficos não apresentando assim, um plano preferencial.

Casella *et al.* [135] estudaram a eletrodeposição anódica utilizando filmes de IrO₂. Os autores observaram que as nanopartículas ficaram bem distribuídas sobre o carbono e, além disso, verificou-se que o tamanho de partícula medido por esses autores encontra-se próximo ao apresentado para os catalisadores estudados nesse trabalho. Pode-se inferir que os resultados obtidos concordam com a literatura.

Imagens de MET da amostra 5% m/m de IrO₂ também foram feitas para eletrocatalisadores obtidos a partir do MPP. As mesmas foram apresentadas na forma de campo claro (BF, do inglês bright field), campo escuro (DF, do inglês dark field), histograma e difração de elétrons, como mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de IrO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons

Fonte: Autoria própria

Como observado nas Figuras 28a e 28b, as nanopartículas cristalinas provenientes do IrO_2 estão bem dispersas sobre a matriz Printex 6L. Os modificadores obtidos apresentam tamanhos de partículas menores quando comparados as nanopartículas de IrO_2 obtidos pelo método da impregnação, conforme mostrado nas Figuras 27a e 27b. Além disso, as nanopartículas de IrO_2 obtidas pelo método de Pechini estão melhores distribuídas sobre o carbono, não apresentando regiões de aglomerados conforme visto para o método da impregnação ^[131]. Essa melhor dispersão pode estar associada, possivelmente, ao

método de síntese, visto que, o método de Pechini apresenta um melhor controle sob o tamanho e a distribuição das partículas sobre o suporte carbono. Na Figura 28c, é apresentado o histograma contendo o tamanho médio de partícula. A faixa de distribuição varia com dimensões entre 1 e 9 nm, sendo que uma maior frequência é observada entre 1 e 3 nm, além disso, verificou-se que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 5 ± 2 , respectivamente ^[132].

No canto superior direito da Figura 28d são apresentados os padrões de difração de elétrons de uma determinada área selecionada, referente à imagem de campo claro. Pode-se afirmar com essa imagem, que a formação de halos são característicos de materiais policristalinos e que o crescimento dessas partículas ocorrem por meio de diversos planos cristalográficos, não apresentando assim, um plano preferencial. Conforme já citado anteriormente esses resultados também encontram-se condizentes com os da literatura ^[135].

Quando se compara as imagens obtidas pelos dois métodos, campo claro Figuras 27a e 28a e campo escuro Figuras 27b e 28b, verifica-se que os eletrocatalisadores de Ir obtidos pelo método de Pechini apresentam uma morfologia bem definida e também uma melhor distribuição do metal sobre a matriz de carbono Printex 6L quando comparados aos catalisadores obtidos pelo método da impregnação. Além disso, a formação de aglomerados é menor. Portanto, embora os dois métodos utilizados sejam eficientes para obtenção desses eletrocatalisadores, o método de Pechini se destaca, pois se obteve tamanho de partículas menores (área ativa maior), conforme pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de Ir contendo 5 % (m/m) de modificador

Catalisadores	Método de síntese	Tamanho médio de partícula ($\bar{x}$ em nm)	Desvio padrão (σ)
IrO ₂ /C	Impregnação	11	3
IrO ₂ /C	MPP	5	2

Fonte: Autoria própria

Os eletrocatalisadores de Hf obtidos pelo MPP também foram avaliados por meio das imagens de MET. A amostra 5% m/m de Hf foi utilizada para este fim. Os resultados foram dispostos em forma de campo claro (BF, do inglês bright field), campo escuro (DF, do inglês dark field), histograma e difração de elétrons, conforme Figura 29.

Figura 29 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de HfO_2 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons

Fonte: Autoria própria

As análises das Figuras 29a e 29b mostram que os materiais obtidos são nanopartículas cristalinas provenientes do HfO_2 e que as mesmas estão bem

distribuídas sobre a matriz de carbono Printex 6L. Mostraram também que não há regiões com formações de aglomerados, conforme visto para os eletrocatalisadores obtidos pelo método da impregnação, confirmando assim que o método de síntese influencia na síntese desses modificadores. Na Figura 29c, o histograma contendo o tamanho médio de partícula foi analisado. Verificou-se uma faixa de distribuição variando entre 1 e 9 nm, porém uma maior frequência é observada entre 1 e 3 nm, sendo que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 5 ± 2 , respectivamente. O tamanho médio de partícula encontra-se próximo ao tamanho de cristalito calculado nas medidas de DRX, então, pode-se inferir que uma partícula é formada apenas por um único cristalito.

No canto superior direito da Figura 29d são mostrados os padrões de difração de elétrons de uma determinada área selecionada referente à imagem de campo claro. Nessa imagem, verifica-se a formação de halos característicos de materiais policristalinos. Sendo assim, pode-se afirmar que o crescimento dessas partículas ocorre por meio de diversos planos cristalográficos não apresentando, assim, um plano preferencial.

Abdelkader e Fray ^[136] obtiveram nanopartículas de HfO_2 e verificaram que as mesmas encontram-se bem distribuídas sobre o suporte. Observaram ainda que os tamanhos de partícula são similares aos valores encontrados neste trabalho. Assim, pode-se inferir que os resultados obtidos nesse trabalho corroboram com os autores citado.

Os tamanhos médios de partículas encontrados para esses materiais de Hf, obtidos pelo método de Pechini, são apresentados na Tabela 5. Todos os materiais obtidos por esse método estão bem distribuídos sobre o carbono e apresentam tamanho menores que 5 nm.

Tabela 5 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de Hf contendo 5 % (m/m) de modificador

Catalisadores	Método de síntese	Tamanho médio de partícula ($\bar{x}$ em nm)	Desvio padrão (σ)
HfO_2/C	MPP	5	2

Fonte: Autoria própria

Por último, foram obtidas as imagens de MET para os eletrocatalisadores 5% m/m de La, obtidos a partir do MPP. As mesmas foram apresentadas na Figura 30, onde foram dispostas na forma de campo claro (BF, do inglês bright field), campo escuro (DF, do inglês dark field), histograma de distribuição de tamanhos de partículas e difração de elétrons.

Figura 30 - Imagens de MET da amostra contendo 5% (m/m) de LaONO_3 obtida pelo método de Pechini: a) Campo claro, b) Campo escuro, c) Histograma da distribuição de tamanho de partículas e d) Difração de elétrons

Fonte: Autoria própria

As nanopartículas cristalinas de LaONO_3 encontram-se bem distribuídas sobre a matriz de carbono Printex 6L, segundo análise das Figuras 30a e 30b. Os

eletrocatalisadores de LaONO_3 não apresentam regiões de aglomerados, o que pode está associado ao método de síntese como já citado anteriormente. Na Figura 30c, verificou-se que o tamanho médio de partícula varia numa faixa entre 5 e 18 nm, porém uma maior frequência é observada entre 13 e 15 nm, sendo que a média ($\bar{x}$ em nm) e o desvio padrão (σ_{MET}) são de 5 ± 2 , respectivamente^[127].

Na Figura 30d são apresentados os padrões de difração de elétrons de uma determinada área selecionada referente à imagem de campo claro. Nessa imagem é possível observar a formação de halos que são característicos dos materiais policristalinos. Essa imagem indica que o crescimento dessas partículas ocorre por meio de diversos planos cristalográficos não apresentando, assim, um plano preferencial.

O tamanho médio de partículas encontrado para esses eletrocatalisadores de La apresentam comportamento semelhante aos demais obtidos pelo método de Pechini já citados, ou seja, apresentam tamanho médio de partículas menores que 5 nm, conforme Tabela 5.

Tabela 6 - Estimativa do tamanho de partícula para os eletrocatalisadores de La contendo 5 % (m/m) de modificador

Catalisadores	Método de síntese	Tamanho médio de partícula ($\bar{x}$ em nm)	Desvio padrão (σ)
LaONO_3/C	MPP	5	2

Fonte: Autoria própria

Por último, foram feitas as análises de XPS para todos os catalisadores avaliados, a fim de se estudar as energias de ligações existentes na superfície desses materiais e também determinar os estados de oxidação.

4.1.5 - Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS)

Visando caracterizar e identificar os elementos presentes nas amostras e suas respectivas energias de ligação e estado de oxidação [68-69] foi utilizada a técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica Excitados por Raios-X (XPS). As amostras analisadas foram obtidas pelos dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini), como citados anteriormente, e o teor utilizado para essas medidas foi o de 5% m/m de RuO₂. Todas as análises de XPS dos eletrocatalisadores estudados foram realizadas pelo Prof. Dr. Peter Hammer do IQ-Araraquara/ UNESP no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE).

Os valores de concentração atômica da região superficial do material de Ru particulado, obtidos a partir de espectros de alta resolução, são listados na Tabela 7. Nesta tabela é possível observar que para todas as amostras, o conteúdo de oxigênio ligado na estrutura do carbono está acima de 20% at. Além disso, uma pequena fração (> 0,5% at.) está ligada com o metal Ru. Observou-se também que as amostras apresentaram concentrações bem abaixo das esperadas (< 1,0% at.) se comparada com a percentagem inicial de 5% m/m (Ru). Devido às baixas concentrações os espectros de alta resolução dos metais mostram um intenso ruído (baixa razão sinal/ruído).

Tabela 7 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de Ru suportadas no carbono Printex 6L

Elementos	[% atômica]*		
	Padrão	Método de síntese (Ru)	
	Printex 6L	Pechini	Impregnação
Carbono (C 1s)	82,1	76,8	79,3
Oxigênio (O 1s)	17,8	23,1	20,7
Metal (Ru 3p)	-	0,1	0,05

* Medidas de alta resolução: Erro: ±5%.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de XPS para a matriz de carbono Printex 6L foram comparados aos espectros dos eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método da Impregnação. Observa-se para ambos, a presença de picos intensos de carbono (C 1s), além da

presença de picos intensos de oxigênio (O 1s), conforme pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de RuO₂, obtidos pelo método da Impregnação: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 31a e 31c são mostradas as comparações dos espectros do C 1s ajustado, sendo as componentes relacionadas com os ambientes químicos do Printex 6L e do catalisador. Na matriz Printex 6L, observa-se que a componente principal é associada com grupos de hidrocarbonetos (C-H sp³) com energia de ligação de 285,7 eV e que a fase aromática (C-C sp²) a 284,4 eV representa apenas

uma fração de 17% do carbono do suporte. Grupos de carbono oxidado em forma de álcool/éter (C-O a 287 eV) e de carboxila (~289,5 eV) também são observados. Com a incorporação do metal (Ru) sobre o carbono Printex 6L, observa-se uma variação da proporção da fase aromática, havendo, portanto, um decréscimo na fração dos grupos C-C sp² de aproximadamente 4,5 % [94,137].

A comparação dos espectros do O 1s ajustado é mostrada nas Figuras 31b e 31d. Na Figura 31b, observa-se que as principais componentes do espectro de oxigênio da amostra Printex 6L podem ser atribuídas aos grupos O-C (532,7 eV) e O-C=O (~534,0 eV) já identificados na análise do espectro C 1s. Uma pequena componente está associada com a água molecular na superfície das partículas formando uma calda em alta energia de ligação (~535,0 eV). Na Figura 31d, observa-se que em baixa energia de ligação há a presença de estados de oxidação O²⁻ dos óxidos (530,5eV) relacionado a O-Ru na superfície do carbono, o que indica a formação de óxido de rutênio. A intensidade deste sub-pico varia com a concentração do metal e sua posição energética com o tipo de óxido formado [129,138].

Na Figura 32 é mostrado o espectro deconvoluído Ru 3p para amostra obtida pelo método de Impregnação. O ruído apresentado na mesma é decorrente do conteúdo de rutênio próximo ao limite de detecção.

Figura 32 - Espectro de XPS Ru 3p para o RuO₂ e Ru₂O₃ obtidos pelo método da Impregnação

Fonte: Autoria própria

O espectro de XPS Ru 3p da Figura 32 foi ajustado com uma boa precisão por duas componentes que são atribuídas às espécies Ru^{4+} e Ru^{3+} . O espectro do rutênio Ru 3p se sobrepõe ao espectro mais intenso de C 1s. Desse modo, foram identificadas duas componentes atribuídas às fases RuO_2 a 283,4 eV /461,8 eV, e de Ru_2O_3 a 283,4 eV /463,4 eV. Os resultados mostram ainda que a proporção das fases de RuO_2 e Ru_2O_3 é de (60 : 40), respectivamente.

Estes resultados estão em concordância com as análises de DRX, nas quais observou-se a formação da fase RuO_2 . No entanto, não foi identificada a fase Ru_2O_3 no DRX, o que pode estar associado à estrutura amorfa do carbono ou à coincidência das intensidades relacionados ao RuO_2 . Sendo assim, as fases podem ser atribuídas ao Ru (IV) e Ru (III) [129,138].

Em seguida, foram obtidos os espectros de XPS das comparações do carbono Printex 6L e dos eletrocatalisadores de RuO_2 obtidos pelo método de Pechini. Pode-se observar a presença de picos intensos referentes ao (C 1s) e também ao (O 1s), conforme Figura 33.

Figura 33 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de RuO₂, obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

As Figuras 33a e 33c apresentam os espectros deconvoluídos de C 1s e O 1s para o carbono Printex 6L e para o catalisador contendo 5% de RuO₂ (m/m). Um comportamento similar ao apresentado nas Figuras 31a e 31c foi observado. No entanto, para os eletrocatalisadores obtidos pelo método da Pechini não se observa uma variação acentuada na fase aromática relacionada ao grupo C-C sp² (284,4 eV), comportamento esse que pode estar relacionado ao uso de solventes durante a síntese desses eletrocatalisadores [94,137].

Nas Figuras 33b e 33d são apresentadas comparações dos espectros do O 1s ajustados. Observa-se que as componentes apresentam comportamento análogos aos descritos nas Figuras 31b e 31d, reforçando que as principais componentes do espectro de oxigênio do carbono Printex 6L podem ser atribuídas aos grupos O-C (532,7 eV) e O-C=O (~534,0 eV). Em baixa energia de ligação, observou-se a presença de estados de oxidação O^{2-} dos óxidos relacionado a O-Ru na superfície do carbono. Sendo assim, pode-se concluir que apesar das amostras serem obtidas por métodos de síntese diferentes, as mesmas apresentam formação das mesmas fases, RuO_2/C e Ru_2O_3 [129,138].

Na Figura 34 é mostrado o espectro deconvoluído Ru 3p para a amostra obtida pelo método de Pechini. O ruído apresentado na mesma é decorrente do conteúdo de rutênio próximo ao limite de detecção.

Figura 34 - Espectro de XPS Ru 3p para o RuO_2 e Ru_2O_3 6L obtidos pelo método de Pechini

Fonte: Autoria própria

O espectro deconvoluído referente ao Ru 3p da Figura 34 foi ajustado com uma boa precisão por duas componentes atribuídas às espécies Ru^{4+} e Ru^{3+} , como já visto na Figura 32. Observou-se ainda que o espectro do rutênio Ru 3p se sobrepõe ao espectro mais intenso de C 1s onde podem ser identificadas duas componentes estruturais atribuídas às fases de óxidos de RuO_2 a 283,4 eV /461,8

eV, e de Ru_2O_3 a 283,4 eV /463,4 eV. Verifica-se que para ambos os métodos de síntese a análise indica que a proporção entre as fases de RuO_2 e Ru_2O_3 é de (60 : 40). Estes resultados encontram-se também em concordância com as análises de DRX, como já explicado anteriormente e as fases identificadas estão relacionadas ao Ru (IV) e Ru (III) [129,138].

Os eletrocatalisadores de IrO_2 obtidos pelos dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini) também foram avaliados quanto à composição da região superficial. Os valores de composição atômica obtidas a partir dos espectros de alta resolução foram apresentados na Tabela 8. Nesta tabela, observou-se que o conteúdo de oxigênio ligado na estrutura do carbono encontra-se em torno de 22% em relação à concentração atômica, além disso, uma fração maior que 0,1% está ligada ao metal Ru. Ressalta-se ainda que o catalisador obtido pelo método de Pechini apresenta uma concentração atômica compatível com o metal. É verificado também para esses materiais que as baixas concentrações observadas nos espectros de alta resolução dos metais mostram um intenso ruído (baixa razão sinal/ruído).

Tabela 8 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de IrO_2 suportadas no carbono Printex 6L

Elementos	[% atômica]*	
	Método de síntese (Ir)	
	Pechini	Impregnação
Carbono (C 1s)	77,8	78,8
Oxigênio (O 1s)	21,9	21,1
Metal (Ir 4f)	0,3	0,1

* Medidas de alta resolução: Erro: $\pm 5\%$

Fonte: Autoria própria

Os espectros deconvoluídos de XPS para o Printex 6L e para o catalisador de Ir obtidos pelo método da Impregnação são apresentados na Figura 35. Verificou-se a presença de picos intensos de carbono (C 1s), além da presença de picos intensos de oxigênio (O 1s).

Figura 35 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de IrO₂, obtidos pelo método da impregnação: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 35a e 35c, observou-se que as comparações entre os espectros deconvoluídos do C 1s estão relacionadas aos ambientes químicos do carbono Printex 6L e do catalisador contendo 5% de Ir (m/m) obtidos pelo método da Impregnação. Inicialmente verificou-se uma componente principal associada aos grupos de hidrocarbonetos (C-H sp³) com energia de ligação de 285,7 eV. Sendo que a fase aromática (C-C sp²) a 284,4 eV representa apenas uma fração de 17% do carbono do suporte, além disso, observa-se grupos de carbono oxidado em forma de álcool/éter (C-O a 287 eV) e de carboxila (~289,5 eV). Ressalta-se ainda que com

a incorporação do Ir sobre o carbono Printex 6L não ocasiona variação da proporção da fase aromática, portanto, a fração dos grupos C-C sp^2 encontram-se próximas [94,137].

Os espectros deconvoluídos do O 1s ajustados são apresentados nas Figuras 35b e 35d. Comparando-se os dois espectros, observa-se que os mesmos são dominados por duas componentes principais atribuídos aos grupos O-C (532,7 eV) e O-C=O (~534,0 eV). Em baixa energia de ligação, Figura 35d, há a presença de estados de O^{2-} dos óxidos (530,5 eV) relacionado a ligações O-Ir na superfície do carbono. Pode-se verificar ainda uma componente de elevada energia (~535,0 eV) associada a presença de água molecular na superfície das partículas [135].

Na Figura 36 são apresentados os espectros deconvoluídos referente ao Ir 4f ajustados com 2 pares de componentes spin-orbita para obtenção de um desvio padrão satisfatório. A fase principal em 61,0 eV pode ser identificada como Ir metálico, enquanto que a calda de alta energia de ligação é formada pela fase IrO_2 a 61,9 eV. A proporção de Ir presente nas fases Ir e IrO_2 é de (60:40). Esses resultados estão em concordância com as análises de DRX, confirmando-se, portanto, que as fases identificadas estão relacionadas à espécie Ir (IV).

Figura 36 - Espectro de XPS Ir4f para Ir e IrO_2 obtidos pelo método da Impregnação

Fonte: Autoria própria

As análises de XPS para o catalisador contendo Ir obtido pelo método de Pechini também foram feitas. Na Figura 37 são apresentados os espectros deconvoluídos de C 1s e O 1s para o Printex 6L e para o catalisador de Ir ^[135].

Figura 37 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de IrO₂, obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 37 as comparações entre os espectros de carbono e oxigênio estão relacionados aos ambientes químicos do Printex 6L e do catalisador contendo 5% de Ir (m/m) obtidos pelo método de Pechini. Verifica-se um comportamento similar ao apresentado pelo catalisador de Ir obtido pelo método da

Impregnação. No entanto, diferenças podem ser ressaltadas em relação aos espectros deconvoluídos do O 1s, onde observa-se que na baixa energia de ligação há a presença de estados de O^{2-} dos óxidos (530,5 eV) relacionado a ligações O-Ir com maior intensidade quando comparado ao método anterior ^[135].

Já na Figura 38 é apresentado o espectro deconvoluído referente ao Ir 4f do catalisador obtidos pelo método de Pechini. Verifica-se que os espectros foram ajustados com um par de componentes spin-orbita. Diferente dos catalisadores obtidos pelo método da Impregnação a fase principal é associado apenas à IrO_2 (61,0 eV), essa diferença pode está associada ao método de síntese, ou seja, quando utilizado o método de Pechini verifica-se uma maior tendência para formação de óxidos. Desse modo, pode-se inferir que esses resultados encontram-se em concordância com as análises de DRX e, além disso, pode-se confirmar que as fases identificadas podem está relacionadas à espécie Ir (IV) ^[135].

Figura 38 - Espectro de XPS Ir4f para IrO_2 obtidos pelo método de Pechini

Fonte: Autoria própria

Em seguida são apresentados os resultados de XPS para os eletrocatalisadores de Hf obtidos pelo método de Pechini. Os valores da concentração atômica do catalisador contendo 5% de Hf (m/m) são apresentados na Tabela 9. Esses valores foram obtidos a partir dos espectros de alta resolução. Observa-se que uma fração do oxigênio está ligada no metal Hf, porém em

concentrações um pouco abaixo do esperado (~1% at.). Devido às baixas concentrações os espectros dos catalisadores mostram um intenso ruído.

Tabela 9 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de HfO_2 suportadas no carbono Printex 6L

Elementos	[% atômica] *
	Método de síntese (Hf)
	Pechini
Carbono (C 1s)	22,3
Oxigênio (O 1s)	77,5
Metal (Hf 4f)	0,2

* Medidas de alta resolução: Erro: $\pm 5\%$.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 39a e 39c mostram que as comparações entre os espectros deconvoluídos do C 1s estão relacionadas aos ambientes químicos do carbono Printex 6L e do catalisador contendo 5% de Hf (m/m). Os materiais contendo Hf mostram que as componentes estão relacionadas a cinco ambientes químicos. A componente principal é associada com grupos de hidrocarbonetos (C-H sp^3) com energia de ligação 285,6 eV e a componente da fase aromática (C-C sp^2) centrada em 284,4 eV. Já em alta energia de ligação observam-se grupos de carbono oxidado em forma de álcool/éter (C-O a ~286,6 eV), carbonila (C=O) em 287,6 eV e de carboxila (O-C=O) em ~289,3 eV. Verifica-se que com a incorporação do metal sobre o carbono ocorre um aumento na fase aromática, fato esse possivelmente atribuído ao uso de solventes orgânicos durante a síntese.

Quando se compara os dois espectros deconvoluídos do O 1s das Figuras 39b e 39d, observa-se que os espectro do metal incorporado ao Printex 6L apresentam 3 componentes principais atribuídas aos grupos O=C (532,2 eV), O-C (~530,0 eV) e O-C=O (~534,0 eV). Uma pequena componente, formando um calda em uma alta energia de ligação (~535 eV), pode ser associado à água molecular na superfície das partículas. Uma ligação O-Hf em aproximadamente 530,6 eV referente ao estado de oxidação O^{2-} também é observada [139].

Figura 39 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de HfO_2 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

O espectro deconvoluído Hf 4f pode ser visto na Figura 40. Analisando esse espectro verifica-se que os mesmos precisam ser ajustados com dois pares de componentes estruturais spin orbita, a fim de se obter um desvio padrão satisfatório. A componente na baixa energia foi atribuída ao Hf metálico em 14,5 e 16,5 eV, enquanto que a outra fase, atribuída ao HfO_2 localizada em 18 e 20 eV. A proporção entre as fases HfO_2 e Hf é de (90:10) ^[139].

Deste modo, estes resultados encontram-se em concordância com as análises de DRX, portanto pode-se confirmar que as fases identificadas estão relacionadas à espécie Hf(IV).

Figura 40 - Espectro de XPS Hf4f para o Hf e HfO₂ obtidos pelo método de Pechini

Fonte: Autoria própria

Por último são apresentados os valores de composição atômica do catalisador contendo 5% de La (m/m). Na Tabela 10, pode-se observar os conteúdos de oxigênio ligado ao carbono Printex 6L obtidos a partir dos espectros de alta resolução. Verifica-se que os catalisadores apresentam um conteúdo maior de oxigênio (21,8 % at.) quando comparado ao carbono Printex 6L (17,8 % at.)^[139].

Tabela 10 - Composição da região superficial das amostras contendo nanopartículas de La suportadas no carbono Printex 6L

Elementos	[% atômica] *	
	Método de síntese (La)	
	Pechini	
Carbono (C 1s)	21,8	
Oxigênio (O 1s)	77,1	
Metal (Hf 4f)	1,1	

* Medidas de alta resolução: Erro: ±5%.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de XPS da matriz Printex 6L e dos catalisadores de La obtidos pelo método de Pechini são mostrados na Figura 41. Nota-se a presença de picos intensos de carbono (C 1s) e do oxigênio (O 1s).

Figura 41 - Espectros de XPS do Printex 6L e da amostra (carbono/metal) 5% m/m de LaONO_3 , obtidos pelo método de Pechini: a) Espectro de C 1s obtidos para o Printex 6L b) Espectro de O 1s obtidos para Printex 6L c) Espectro de C 1s obtidos para carbono/metal e d) Espectro de O 1s obtidos para o carbono/metal

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 41a e 41c são mostradas as comparações entre os espectros deconvoluídos do C 1s para os ambientes químicos do carbono Printex 6L e do catalisador contendo 5% de La (m/m). Observou-se um comportamento similar ao apresentado para os catalisadores de Hf. A diferença mais notória está associada

aos grupos de hidrocarbonetos (C-H sp^3) e a componente da fase aromática (C-C sp^2) que apresentaram um aumento, indicando algum tipo de contaminação inerente a síntese [94,137].

Comparando-se os espectros de O 1s apresentados nas Figuras 41b e 41d, observa-se que apresentam cinco componentes, sendo as três principais atribuídas aos grupos O=C, O-C e O-C=O, outra associada a água molecular localizada em altas energias de ligação (~535 eV) e a última atribuída à ligação O-La em aproximadamente 530,6 eV referente ao estado de oxidação O^{2-} [140].

Analizando-se os espectros deconvoluídos La 3d, Figura 42, verifica-se que o mesmo foi ajustado com quatro sub-picos relacionados a duas fases. Sendo a primeira relacionada ao $LaONO_3$ (835,5 eV) e a segunda ao La_2O_3 (839,2 eV) ambos acompanhadas de um satélite tipo Shake-up (excitação da valência na fotoemissão). A proporção entre as fases $LaONO_3$ e La_2O_3 foi de (70:30). Desse modo, pode-se inferir que a fase que está em maior quantidade encontra-se em concordância com os resultados de DRX e que as fases identificadas estão associadas às espécies de La (III) [140].

Figura 42 - Espectro de XPS La3d para o $LaONO_3$ e La_2O_3 obtidos pelo método de Pechini

Fonte: Autoria própria

Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados referentes as caracterizações eletroquímicas dos eletrocatalisadores utilizando a técnica de voltametria cíclica, a fim de observar se esses materiais apresentam pares redox no intervalo de potencial estudado.

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

4.2.1 - Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

As caracterizações eletroquímicas das microcamadas dos eletrocatalisadores foram feitas utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. O uso dessa técnica teve como objetivo verificar se os materiais incorporados (óxidos metálicos) à matriz de carbono Printex 6L apresentam pares redox dentro da faixa de potencial em estudo e verificar também se há reversibilidade no processo. Para todos os experimentos voltamétricos, utilizou-se sempre as mesmas condições: solução saturada de N_2 , eletrólito na mesma concentração, temperatura ambiente ($25^\circ C$), eletrodo de referência de Ag/AgCl em 3 mol L^{-1} de KCl saturado e eletrodo auxiliar de placa platina com área total superior a área do eletrodo de trabalho.

Primeiramente, foi estudado o comportamento dos voltamogramas cíclicos para os materiais de referência da RRO. Os materiais padrões usados para reações envolvendo 2 elétrons foi o carbono Printex 6L e para reações envolvendo 4 elétrons foi o Vulcan XC-72 contendo 20 % de platina (m/m) – Pt/C, E-TEK, respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica para a microcamada do padrão Printex 6L foram realizadas na faixa de potencial compreendida de +0,6 a -0,6 V, iniciando a varredura em +0,6 V. Já as medidas utilizando a microcamada do padrão Pt/C(E-TEK), a faixa de potencial estudada foi de +0,9 V a -0,35 V. Os intervalos de potencial referentes ao Printex 6L e Pt/C utilizados nesse trabalho, foram retirados de trabalhos desenvolvidos no grupo GPEA ^[128,141].

Os voltamogramas cíclicos dos materiais de referência para 2 e 4 elétrons são apresentados nas Figuras 43 e 44, respectivamente.

Figura 43 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{N}_{2(\text{g})}$, para o material de referência da reação de redução do oxigênio envolvendo 2 elétrons (matriz Printex 6L) com velocidade de varredura variando entre 10, 50 e 100 mV s^{-1}

Fonte: Autoria própria

Na Figura 43 é possível observar o perfil voltamétrico para o carbono Printex 6L (padrão 2 elétrons). Nota-se ausência de pares redox em toda a faixa de potencial estudada. Além disso, em regiões de potenciais mais negativos ($-0,4$ a $-0,6$) há o início da reação de evolução do hidrogênio (REH) (limite catódico), ou seja, ocorre a redução dos íons H^+ que se encontram na solução do eletrólito suporte ácida utilizada. Também nota-se uma região em potenciais mais positivos ($+0,4$ a $+0,6 \text{ V}$) limitada pela reação de evolução do oxigênio (REO) (limite anódico). Podemos então concluir que as correntes observadas em toda a faixa de potencial são de natureza capacitiva.

Reis, R.M. ^[128] e Valim R.B.^[141] descreveram as voltametrias cíclicas do catalisador Printex 6L em RRDE utilizando uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com N_2 variando a velocidade de varredura em 10, 50 e 100 mV s^{-1} . Os autores observaram que em toda a faixa de potencial não há a presença de pares redox e que em potenciais mais negativos observa-se o início da REH, fato esse que concorda com os resultados reportados nesse trabalho.

Figura 44 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{N}_{2(g)}$, para o material de referência da reação de redução do oxigênio envolvendo 4 elétrons (Pt/C (E-TEK)) com velocidade de varredura variando entre 10, 50 e 100 mV s^{-1}

Fonte: Autoria própria

Na Figura 44 observa-se o perfil voltamétrico típico da platina, onde há a presença de dois pares de picos redox associados à adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a superfície da platina numa região compreendida entre 0,0 a -0,3 V. Em regiões com potenciais mais positivos compreendidos entre +0,6 a 0,9 V, observou-se a presença de picos referentes à formação do óxido de platina sobre a superfície. O pico catódico (redução) relativo a este óxido é observado em potencial em torno de +0,4 V.

Reis, R.M.^[128] também fez um estudo das voltametrias cíclicas do catalisador Pt/C (E-TEK) em RRDE utilizando uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com N_2 variando as velocidades de varredura em 10, 50 e 100 mV s^{-1} e verificou o perfil típico da platina. Desse modo, pode-se inferir que os resultados obtidos estão coerentes com os encontrados neste trabalho.

O comportamento eletroquímico dos óxidos metálicos suportados na matriz de carbono Printex 6L foram avaliados, a fim de se observar possíveis contribuições faradáicas envolvidas no processo. Inicialmente essa avaliação foi feita para os

eletrocatalisadores de óxido de rutênio sintetizados pelos métodos de Impregnação e Pechini.

Figura 45 - Comparação das voltametrias cíclicas em eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Ru (m/m) obtido pelos métodos de: a) Impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1}

Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Ru incorporados ao Printex 6L e sintetizados pelo método de Impregnação são mostrados na Figura 45a. Nesta foi incluído o voltamograma da matriz Printex 6L (padrão 2 elétrons) para fins de comparação. Nota-se que os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Ru (m/m) apresentam um par redox reversível próximo a 0,3 V (I), o qual pode ser atribuído a espécies redox Ru (IV)/Ru (III), ou seja, $\text{RuO}_2/\text{Ru}_2\text{O}_3$, conforme descrito e confirmado por XPS. Nota-se ainda que para teores menores do eletrocatalisador (1% de Ru) há um deslocamento de potencial para regiões mais positivas, antecipando assim a REO (0,41 V). Isso pode está associado à uma menor resistividade do material devido ao mesmo apresentar formação de menos aglomerados sobre a matriz Printex 6L e menores tamanho de cristalitos quando comparado aos materiais com maiores teores.

Ma *et al.* ^[138] identificaram por meio das voltametrias cíclicas pares redox associados espécie redox Ru^{4+} , estes resultado concordam com este trabalho. Kim

et al. [142] verificaram que na faixa de potencial estudada em meio ácido há a presença de pares redox relacionados às espécies encontradas neste trabalho.

Deve-se ressaltar para a mesma figura, que com o aumento do teor do eletrocatalisador sobre a matriz Printex 6L, há um decréscimo nos valores de corrente referentes às cargas envolvidas no processo redox. Isso pode estar associado à formação de aglomerados e também às estruturas cristalinas (tamanho de cristalito) apresentadas por esses materiais decorrentes do método de síntese utilizado. Conforme observado no DRX, o eletrocatalisador contendo 5% de Ru (m/m) apresenta uma estrutura cristalina mais bem definida, porém uma formação de aglomerados maior, conforme imagens de MET; já os materiais contendo 1% de Ru (m/m) encontram-se mais desorganizado, ou melhor, mais amorfo conforme pode ser visto no DRX.

Os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Ru incorporados ao Printex 6L e sintetizados pelo método de Pechini são mostrados na Figura 45b. Diferentemente dos materiais obtidos pelo método de síntese anterior, os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% (m/m) de Ru apresentam dois pares de picos redox, sendo o primeiro par redox reversível próximo a 0,28 V (I), possivelmente atribuído às espécies redox Ru (IV)/Ru (III), ou seja, $\text{RuO}_2/\text{Ru}_2\text{O}_3$, enquanto que o segundo (II), apresenta apenas um pico na região catódica em um potencial próximo a -0,2 V, possivelmente atribuídos a espécies Ru (III)/Ru (II), ou seja, $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{RuO}$. Não foi possível observar o pico referente da região anódica provavelmente devido a variação do intervalo de potencial referente ao início da REO. Em regiões mais catódicas próximas a -0,5 V há uma intensa REH provavelmente atribuído ao teor do catalisador utilizado [138,142].

Os eletrocatalisadores de óxido de irídio, obtidos a partir dos dois métodos de sínteses (impregnação e pechini), também foram analisados a fim de se verificar as contribuições faradáicas envolvidas no processo, Figura 46.

Figura 46 - Comparação das voltametrias cíclicas em eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Ir (m/m) obtido pelos métodos de: a) Impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1}

Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Ir suportados sobre a matriz Printex 6L e sintetizadas pelo método da Impregnação são mostrados na Figura 46a. Os materiais contendo 1 e 5% de (m/m) de Ir apresentam um par redox reversível próximo a $-0,4 \text{ V}$ para a região catódica e $-0,2 \text{ V}$ para região anódica (I), o qual pode ser atribuído possivelmente às espécies redox Ir (IV)/Ir (III), ou seja, $\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3$. Deve-se ressaltar que com o aumento do teor do eletrocatalisador há um aumento nos valores de correntes dos catalisadores, o que possivelmente é atribuído ao aumento do teor do modificador. Por fim, observa-se nas Figuras 46a e 46b um deslocamento do potencial para regiões mais positivas quando comparado a matriz Printex 6L, fato esse que estar relacionado a um menor consumo energético.

Casella *et al.* ^[135] e Alves *et al.* ^[143] identificaram nos voltamogramas cíclicos que as espécies presentes estão atribuídas a fase IrO_2 . Desse modo, os autores associaram que as espécie redox pode ser relacionadas a Ir^{4+} , resultados esse que encontra-se em concordância com esse trabalho.

Já na Figura 46b, é observado um comportamento análogo aos eletrocatalisadores obtidos pelo método da Impregnação. Nota-se que há também de um par redox reversível próximo a $-0,4 \text{ V}$ para a região catódica e $-0,2 \text{ V}$ para

região anódica (I), o qual pode ser atribuído possivelmente às espécies redox Ir(IV)/Ir(III), ou seja, IrO₂/Ir₂O₃ [135,143]. Nota-se ainda que há um deslocamento significativo do potencial para regiões mais positivas quando comparado a matriz Printex 6L que interfere positivamente em um menor gasto energético .

O comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores de óxido de háfnio suportados na matriz Printex 6L também foram avaliados. Ressalta-se que os mesmos foram obtidos apenas pelo método de Pechini, visto que, esse método possibilita uma melhor distribuição do metal sobre o carbono e um menor tamanho de cristalito e partícula, conforme demonstrado nas caracterizações físicas para esses eletrocatalisadores. A voltametria cíclica tem como principal objetivo, verificar se há contribuições faradáicas envolvidas no processo.

Figura 47 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2), saturado com N₂(g) para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Hf (m/m) obtido pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹

Fonte: Autoria própria

Na Figura 47, são apresentados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Hf suportados no carbono Printex 6L e obtidos pelo método de Pechini. O voltamograma da matriz Printex 6L foi incluída para facilitar a comparação. Os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de Hf (m/m), apresentam um

par redox reversível próximo a 0,2 V (I), o qual pode ser atribuído às espécies redox Hf (IV)/Hf (II), ou seja, HfO_2/HfO . Observou-se que conforme aumenta-se o teor do eletrocatalisador há um decréscimo nos valores de corrente referentes às cargas envolvidas no processo redox, o que pode estar associado à formação de aglomerados e também à estrutura cristalina. Estas espécies identificadas pelas voltametrias cíclicas encontram condizentes com o trabalho de Esplandiu *et al.* [144].

Por último foram feitas as voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores de óxido de lantânio suportados na matriz Printex 6L obtidos pelo método de Pechini, conforme pode ser visto na Figura 48.

Figura 48 - Voltametria cíclica em eletrólito suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH= 2), saturado com $\text{N}_2(\text{g})$ para a matriz Printex 6L e os eletrocatalisadores contendo 1 e 5% de La (m/m) obtido pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1}

Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de lantânio suportados no carbono foram comparados com o padrão carbono Printex 6L na Figura 48. Quando há a incorporação do metal à matriz, observa-se a presença de um par redox reversível próximo a 0,2 V, o qual pode ser atribuído possivelmente às espécies La (III)/La (II), ou seja, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaO}$ [145]. Um decréscimo nos valores de corrente relacionados ao processo redox ocorrem quando há um aumento na

quantidade de lantânio incorporada à matriz Printex 6L, o que pode estar associado à estrutura cristalina, ou melhor, concentrações maiores de metal favorecem a formação de uma estrutura cristalina mais bem definida, enquanto que menores concentrações de metal favorecem a formação de estrutura amorfa dispersa sobre a matriz, conforme mostrado no DRX e MET para esses eletrocatalisadores.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes as caracterizações eletroquímicas dos eletrocatalisadores, utilizando a técnica de voltametria lineares, a fim de se estudar a RRO e verificar a predominância de mecanismo para cada eletrocatalisador estudado.

4.2.2 - Estudo da RRO utilizando a voltametria linear

A reação de redução de oxigênio (RRO) foi avaliada utilizando-se a técnica de voltametria linear, a qual consiste no estudo de possíveis reações do eletrodo de trabalho (eletrodo disco/anel rotatório- RRDE) em um determinado eletrólito. Deve-se ressaltar que as curvas de polarização (voltamogramas lineares) mostradas nesse trabalho apresentam sinais eletroquímicos obtidos por meio de dois eletrodos de trabalho. O primeiro, conhecido como disco de carbono vítreo, onde se encontra depositado a microcamada do eletrocatalisador a ser analisado e onde são coletados valores de corrente referentes à RRO (potencial variando de +0,4 a -1,0 V, com velocidade de varredura fixa em 5 mV s^{-1}). O segundo eletrodo de trabalho corresponde ao anel, onde são coletados os sinais referentes à oxidação do H_2O_2 formado, provenientes da RRO (potencial fixo polarizado em +1,0 V). Esse intervalo de potencial utilizados nesse trabalho, também foi retirado de trabalhos desenvolvidos no grupo GPEA [128,141].

Os gráficos contendo os resultados das curvas de polarização podem ser visto em duas partes: na parte inferior (valores de correntes negativas) são mostradas as curvas de polarização nas várias rotações estudadas indicadas na parte experimental e na parte superior do gráfico (valores de correntes positivas) são mostradas as curvas de polarização obtidas a partir da oxidação do H_2O_2 . Todas as medidas de voltametria linear obtidas foram feitas em triplicatas considerando para isso cada teor de eletrocatalisador estudado, a fim de se eliminar possíveis erros inerentes à falta de repetitividade.

Primeiramente foi avaliada a atividade eletrocatalítica dos materiais de referência (Printex 6L e Vulcan XC-72 contendo 20 % de platina (m/m) – Pt/C, E-TEK) para a RRO. As curvas de polarização obtidas para esses materiais de referência (2 e 4 elétrons, respectivamente), são apresentados nas Figuras 49a e 49b.

Figura 49 - Voltametria linear em eletrólito suporte composto por K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH = 2), saturado com $\text{O}_{2(\text{g})}$, para os materiais de referência para a reação de redução do oxigênio envolvendo 2 e 4 elétrons: a) Printex 6L; b) Pt/C (E-TEK)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 49a são apresentadas as curvas de polarização referente ao material de referência carbono Printex 6L (2 elétrons). Nota-se que na faixa de potencial que corresponde ao início da reação de redução de oxigênio +0,4 a -0,1 V têm-se uma região inerente a correntes capacitivas, ou seja, uma corrente gerada devido ao acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, tendo como característica a obtenção de valores mínimos de correntes conforme observado no gráfico. Já para a região de potencial variando de -0,1 a -0,6 V, o processo é controlado pelo regime misto (transferência de carga e transporte de massa), seguido de uma região controlada apenas por transporte de massa -0,6 a -0,8 V. Verifica-se que na região de controle misto ocorre um aumento significativo nos valores de corrente tanto no disco quanto no anel, sendo que os valores de correntes do disco estão

relacionados com a RRO e os valores de correntes do anel estão relacionados com a oxidação e detecção de H_2O_2 eletrogerado ^[128,141].

Na Figura 49b são mostradas as curvas de polarização do material de referência para a RRO Pt/C (4 elétrons). Em toda a faixa de potencial em estudo (+1,0 a -0,2 V) observou-se que a platina não apresenta atividade catalítica para geração de H_2O_2 , ou melhor, os valores de corrente no anel são desprezíveis quando comparados ao Printex 6L, não sendo, portanto, possível nessa região observar um aumento significativo de corrente com o aumento do potencial aplicado na microcamada, conforme visto para o carbono Printex 6L. Por isso, é importante utilizar esse catalisador como padrão para formação de H_2O (mecanismo via 4 elétrons)^[91].

Deve-se considerar que quanto maior é a velocidade de rotação do eletrodo no RRDE, maior é a possibilidade de formação de um fluxo turbulento, o que dificulta a detecção do H_2O_2 (anel) formado no disco. E que quanto menor for essa velocidade de rotação, maior a possibilidade do H_2O_2 formado no disco permanecer na superfície da solução. Visando amenizar essas variáveis e também para melhor visualização e comparação dos resultados, foram escolhidas as curvas de polarização obtidas em 900 rpm para todos os catalisadores estudados ^[128,141].

A comparação dos catalisadores estudados foram feitas em relação à matriz Printex 6L (2 elétrons) levando em conta a geração de H_2O_2 e também em relação a Pt/C (4 elétrons), conforme demonstrado nas Figuras 49a e 49 b, respectivamente. Essa comparação teve como objetivo avaliar a tendência de mecanismo de reação da RRO e assim direcionar a aplicação do material no sentido de geração de H_2O_2 ou aplicação para células a combustível visando à produção de hidrogênio. As curvas de polarização obtidas para Pt/C não foram utilizadas nos gráficos de comparação, pois além de não fornecer valores de correntes significativos (referentes à obtenção de H_2O_2), a faixa de estudo do potencial difere da matriz Printex 6L.

Nas Figuras 50a e 50b são apresentadas as curvas de polarização para a RRO utilizando-se os eletrocatalisadores de óxidos de rutênio incorporados à matriz Printex 6L e sintetizados pelos métodos já citados (Impregnação e Pechini). A construção dessas curvas teve como finalidade comparar e avaliar o melhor método

de síntese, além de verificar o comportamento dos materiais obtidos frente à reação de redução de oxigênio (RRO).

Figura 50 - Voltametria linear em eletrólito suportado de K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2), saturado com $O_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Ru, obtidos pelos métodos de: a) impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a 5,0 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm

Fonte: Autoria própria

Observa-se tanto na Figura 50a quanto na Figura 50b que nenhum dos teores dos eletrocatalisadores estudados apresentam valores de corrente no anel próximos a matriz Printex 6L (2 elétrons), indicando assim que os materiais obtidos a partir dos métodos de Pechini e Impregnação geram uma pequena quantidade de H_2O_2 . Esses resultados evidenciam que esses eletrocatalisadores apresentam características referentes ao padrão Pt/C (4 elétrons), ou seja, apresentam tendência a geração de água. Os eletrocatalisadores contendo menores teores de Ru apresentam um deslocamento de potencial para valores mais positivos (~400 mV) quando comparados ao Printex 6L implicando, assim, em um menor consumo energético para eletrogeração de H_2O_2 .

Em relação aos valores de corrente no anel, os eletrocatalisadores contendo teores de Ru 1 a 5% (m/m), possuem um comportamento muito próximo entre si, porém muito abaixo quando comparado ao carbono Printex 6L, segundo análise da Figura 50a. A adição do modificador Ru ocasiona uma queda nos valores de

correntes registradas na região do anel, sendo mais acentuadas para os eletrocatalisadores contendo teores superiores a 7% de Ru (m/m), acarretando assim uma diminuição na produção de H_2O_2 .

Já para a Figura 50b, observa-se um comportamento diferente dos materiais obtidos pelo método da impregnação. Nesse caso, os eletrocatalisadores contendo maiores teores de Ru 5 e 7% (m/m), apresentam melhores valores de corrente do anel quando comparados aos demais teores, observa-se também que a partir do potencial de -0,4 V há uma intensa formação de $\text{H}_{2(g)}$ na superfície do eletrodo de trabalho.

As diferenças nos valores de correntes do disco, obtidas para um mesmo metal, pode estar relacionada ao fato de que as camadas catalíticas não apresentam áreas eletroativas semelhantes ao se variar a composição mássica do catalisador. O estudo de Inba ^[146] corrobora com esses resultados. Nesse estudo, o efeito da quantidade de aglomerado do catalisador para a RRO foi analisado e mostrou que ao se variar o teor do eletrocatalisador a morfologia do mesmo se modifica. Desse modo, esse comportamento pode influenciar nos valores de correntes do anel, ou seja, eletrogeração de H_2O_2 .

As voltametrias lineares dos eletrocatalisadores de óxidos de irídio, preparados pelos métodos Impregnação e Pechini, também foram avaliadas e apresentadas nas Figuras 51.

Figura 51 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{O}_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Ir, obtidos pelos métodos de: a) impregnação e b) MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e com velocidade de rotação de 900 rpm

Fonte: Autoria própria

Nenhum dos teores dos eletrocatalisadores avaliados apresentam valores de corrente no anel próximo ao padrão Printex 6L (2 elétrons), conforme Figuras 51a e 51b. Além disso, observa-se que os valores de corrente no disco encontram-se muito distantes quando comparados ao carbono Printex 6L. Esse comportamento é um indicativo que os materiais estudados não apresentam uma boa eficiência para formação de H_2O_2 . Os eletrocatalisadores contendo menores teores de Ir (1 e 3%) suportados na matriz Printex 6L e sintetizados pelo método da Impregnação, Figura 51a, apresentam melhores valores de corrente no anel para eletrogeração de H_2O_2 quando comparados aos demais teores, entretanto muito abaixo do carbono Printex 6L. Esses resultados mostram que a tendência de mecanismo dos materiais apresentados é para 4 elétrons, ou seja, formação de H_2O . A vantagem desses materiais em relação ao Printex 6L é que os mesmos deslocam o potencial para valores mais positivos ($\sim 500 \text{ mV}$), o que diminui o consumo energético para eletrogeração de H_2O_2 .

Os eletrocatalisadores obtidos pelo MPP, Figura 51b, apresentam um comportamento similar ao método anterior: catalisadores contendo 1% e 3% de Ru apresentam valores de corrente maiores quando comparado aos demais teores. Um

deslocamento para potenciais mais positivos também é verificado e evidencia um menor consumo energético com já explicado anteriormente. Sendo assim, pode-se concluir que esses materiais apresentam uma tendência a mecanismo via 4 elétrons, ou seja, formação de H_2O . Pode-se ressaltar ainda, que a partir do potencial $-0,3\text{V}$ ocorreu uma intensa formação de bolhas na superfície do eletrodo, possivelmente associados a formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$.

Quando se compara a eficiência dos eletrocatalisadores obtidos pelos dois métodos de síntese (Impregnação e Pechini), observa-se que pelos valores de correntes (anel) os dois métodos apresentam comportamentos similares, porém quando se compara a morfologia dos mesmos, nota-se que os catalisadores obtidos pelo método de Pechini apresentam uma melhor dispersão em água e um menor tamanho de cristalito como visto nas análises de DRX, além disso, um menor tamanho de partícula (MET) o que denota que o metal está mais bem distribuído sobre a superfície da matriz Printex 6L.

Uma possível explicação para que os eletrocatalisadores de Ru e Ir (obtidos pelos métodos da Impregnação e Pechini) apresentem tendência de mecanismo para 4 elétrons (geração de H_2O), pode estar relacionado à forma com que o O_2 se adsorve na superfície do eletrodo ^[82,84]. Considerando os modelos de Griffith e Ponte tem-se que a ligação O-O adsorvido no metal é mais facilmente quebrada, formando assim espécies hidroxiladas. Em seguida estas espécies são reduzidas via reações 4 elétrons, gerando H_2O como produto final.

Apesar desses eletrocatalisadores não serem bons para eletrogeração de H_2O_2 , os mesmos podem ser utilizados incorporados a outros metais na forma de óxidos mistos ^[98], pois apresentam como vantagem o deslocamento do potencial para regiões mais positivas, acarretando em um menor consumo energético e melhor eletrogeração de H_2O_2 .

As Figuras 52 e 53 apresentam às curvas de polarização dos eletrocatalisadores de óxidos de lantânio e háfnio, respectivamente, incorporados a matriz Printex 6L com diferentes teores de metal/carbono obtidos pelo Pechini.

Figura 52 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{O}_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo Hf obtidos pelo MPP (Pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação de 900 rpm

Fonte: Autoria própria

As curvas de polarização dos eletrocatalisadores de Hf obtidos pelo método de Pechini são apresentadas na Figura 52. Os eletrocatalisadores contendo maiores teores de Hf (10 e 15%) suportados no carbono apresentam um comportamento eletroquímico melhor que o padrão Printex 6L, ou seja, possuem valores de corrente no anel maior e conseqüentemente uma maior eletrogeração de H_2O_2 . Verifica-se que com o aumento do teor de metal ao carbono há um deslocamento no potencial no sentido de valores de potenciais mais positivos. O deslocamento máximo obtido ($\sim 200 \text{ mV}$) ocorreu para o catalisador contendo 15 % de Hf em relação ao padrão Printex 6L. Os perfis das curvas de polarização são similares, o que indica que as microcamadas preparadas possuem comportamentos eletroquímicos similares. Para teores menores dos eletrocatalisadores (1, 3, 5 e 7%) foram observadas valores de correntes menores e quando comparadas o padrão Printex 6L nota-se uma menor eletrogeração de peróxido de hidrogênio, desse modo, esses teores apresentam um tendência a geração de H_2O .

Sendo assim, podemos concluir que a adição do eletrocatalisador de Hf a matriz printex 6L promove positivamente a geração de H_2O_2 quando comparado ao carbono, além disso, o deslocamento do potencial para regiões mais positivas ocasiona um menor consumo energético para a eletrogeração de H_2O_2 .

Por último foram avaliadas as curvas de polarização dos eletrocatalisadores de La, obtidos pelo método de Pechini.

Figura 53 - Voltametria linear em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 2$), saturado com $\text{O}_{2(g)}$, para a matriz Printex 6L e para os eletrocatalisadores contendo La obtidos pelo MPP (pechini), com velocidade de varredura igual a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e velocidade de rotação de 900 rpm

Fonte: Autoria própria

Todos os teores dos catalisadores de La estudados apresentam valores de corrente no anel maiores que o padrão Printex 6L, o que implica em uma maior eletrogeração de H_2O_2 , Figura 53. No geral, para a região do disco os valores de correntes dos eletrocatalisadores são maiores, entretanto os valores de corrente no anel foram maiores. Sendo assim, esses materiais provavelmente apresentam desempenho catalítico superior à matriz Printex 6L. Os materiais que apresentaram maiores valores de corrente no anel foram os teores de 5 e 7% de La m/m, como pode ser observado na Figura 53.

Em todos os teores do eletrocatalisador de La há um deslocamento no potencial no sentido de regiões mais positivas, sendo que um maior deslocamento

(~250 mV) é observado para os materiais contendo 5 e 7 % de La suportados no carbono Printex 6L. Deve-se ressaltar que os perfis das curvas de polarização são similares, o que indica que as microcamadas preparadas, possuem comportamentos eletroquímicos similares ^[128]. Sendo assim, pode-se inferir que esses materiais são promissores para a eletrogeração de H₂O₂, uma vez que a maior corrente do anel é decorrente da maior geração de H₂O₂.

Uma possível explicação, para que os eletrocatalisadores de Hf e La obtidos pelo método de Pechini apresentem tendência de mecanismo via 2 elétrons (geração de H₂O₂), pode estar relacionado a forma com que o O₂ se adsorve na superfície do eletrodo ^[82,84]. Considerando-se o modelo de Pauling tem-se que a ligação O-O adsorvida no metal é mais difícil de ser quebrada, resultando assim na formação de peróxido de hidrogênio como produto final da reação via mecanismo 2 elétrons.

4.2.3 - Cálculos de eficiência de corrente de H₂O₂, número total de elétrons trocados e gráficos de Koutecký-Levich

Considerando as curvas de polarização obtidas a partir das análises do RRDE para todos os eletrocatalisadores estudados, fez-se os cálculos de eficiência de corrente de H₂O₂ e número total de elétrons trocados com o intuito de analisar e determinar a viabilidade dos eletrocatalisadores frente à RRO, além de, determinar a tendência de mecanismo da reação.

Para determinar a eficiência de corrente de H₂O₂ e o número total de elétrons, obtidos a partir da redução do O₂, utilizou-se curvas de polarização, visando observar a tendência do mecanismo de reação da RRO. Os valores obtidos serão determinados utilizando-se as Equações 10 e 11, conforme proposto por Roche *et al.* [147] e Paulus *et al.* [91]:

$$H_2O_2 \% = \frac{200 \cdot i_a / N}{i_d + i_a / N} \quad 10$$

$$n_t = \frac{4 \cdot i_d}{i_d + i_a / N} \quad 11$$

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

Os valores obtidos a partir das curvas de polarização podem ser analisados em função da equação de Koutecký-Levich (K-L), representada pela Equação 12:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}} \quad 12$$

Sendo, i a corrente obtida na região do disco; i_k a corrente cinética e i_d a corrente de difusão. Na segunda parte da equação, tem-se que a corrente de difusão pode ser reescrita em termos da multiplicação da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{1/2}$) e da constante B , que é o coeficiente

angular da reta obtida pelo gráfico de i^{-1} vs. $\omega^{1/2}$ e estar relacionado com o número de elétrons.

Considerando que:

$$B = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad 13$$

Quando substituímos (B) da equação 13, na equação 12, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}\omega^{1/2}} \quad 14$$

Onde, número de elétrons é representado por (n), constante de Faraday (F), área do eletrodo (A), coeficiente de difusão do oxigênio (D), viscosidade cinemática da solução (ν) e concentração saturada de O_2 na solução (C_{O_2}). Considerando uma mesma solução de eletrólito suporte, todas as grandezas mencionadas são constantes, com exceção apenas do número de elétrons, que varia conforme o tipo de material estudado.

Esses cálculos são estimativas, pois consideram apenas os valores de corrente obtidos no disco (i_d) e no anel (i_a), e o coeficiente de coleção do RRDE (N). É importante ressaltar que todo o H_2O_2 eletrogerado no disco é oxidado no anel, não havendo reações paralelas que possam afetar os cálculos [128, 137, 141].

A fim de obter-se uma padronização dos cálculos realizados para todos os catalisadores estudados, os valores de eficiência de corrente para $H_2O_2\%$ e n_t foram calculados a partir das curvas de polarização obtidas na rotação de 900 rpm. Com os resultados dos cálculos, gráficos de comparações entre os eletrocatalisadores de Ru (obtidos pelo método da Impregnação) e carbono Printex 6L (2 elétrons) foram feitos, Figura 54. A região de controle misto escolhida corresponde à faixa de potencial que varia de -0,15 a -0,25 V para os eletrocatalisadores de Ru e de -0,3 a -0,4 V para o carbono Printex 6L, conforme Figura 54.

Figura 54 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo método da impregnação onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ru incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ru incorporado ao Printex **d)** N° de elétrons trocados do Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Comparando-se a eficiência de corrente para H_2O_2 dos eletrocatalisadores de Ru utilizados (Figura 54a) com o carbono Printex 6L (Figura 54b), nota-se que conforme ocorre à incorporação do metal a matriz carbono, os valores de eficiência diminuem drasticamente. Essa diminuição evidencia que os eletrocatalisadores estudados contribuem negativamente para a geração de H_2O_2 (mecanismo 2 elétrons). Esses resultados concordam com o que foi apresentado nas curvas de polarização (Figura 50a), demonstrando, assim, que esses eletrocatalisadores apresentam baixos valores de corrente no anel. Portanto, se há pouca eletrogeração

de H_2O_2 , significa que os eletrocatalisadores de Ru atuam via mecanismo 4 elétrons, apresentando, assim, tendência a geração de H_2O .

Quando se compara o número de elétrons trocados dos eletrocatalisadores de Ru (Figura 54c) com o carbono Printex 6L (Figura 54d), observa-se que os mesmos apresentam valores muito maiores do que a matriz Printex 6L, evidenciando assim que esses materiais apresentam uma tendência de mecanismo de elétrons análogo a Pt/C, ou seja, geração de H_2O (4 elétrons). O teor do eletrocatalisador que apresentou melhor desempenho frente à RRO no sentido de geração de H_2O_2 foi o de 5% de Ru, com valores em eficiência de corrente de H_2O_2 próximos a 26% e com número de elétrons trocados perto de 3,5 elétrons.

Para os eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método da impregnação, fez-se uma média da faixa de potencial para obtenção de um valor pontual médio. O valor do potencial médio dos eletrocatalisadores de Ru foi de -0,20V, para o Printex 6L (padrão 2 elétrons) foi de -0,35V e para a Pt/C (padrão 4 elétrons) foi de 0,2 V. Os valores obtidos foram apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo Ru obtidos pelo método de Impregnação

RuO ₂ /C	Printex 6L	Pt/C	1,0 %	3,0 %	5,0 %	7,0 %	10 %
H ₂ O ₂ (%)	73,5	1,6	17,2	22,17	25,72	24,3	22,88
n_t	2,6	3,9	3,6	3,5	3,5	3,5	3,5

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 11, são apresentados os valores pontuais médios de potencial referentes à eficiência de corrente para H_2O_2 e o número de elétrons trocados dos eletrocatalisadores de Ru (-0,20 V). Os mesmos são comparados ao Printex 6L (-0,35 V) e a Pt/C (0,2 V), padrões 2 e 4 elétrons, respectivamente. Observou-se que a matriz Printex 6L apresenta uma eficiência de corrente para H_2O_2 máxima de 73,5%, ou seja, 73,5% do produto final da RRO é H_2O_2 , enquanto que o restante 26,5% é H_2O . Para que isso ocorra são trocados 2,6 elétrons por molécula de oxigênio. Já o catalisador Pt/C gera 1,6% de H_2O_2 , sendo 98,4% de H_2O para 3,9 elétrons trocados.

O eletrocatalisador contendo teor de 5% de Ru (m/m) que apresentou uma maior eletrogeração de H_2O_2 em relação demais teores, segue a mesma tendência do catalisador Pt/C, com valores variando de 3,5 a 3,9 elétrons trocados. Desse modo, ressalta-se que nenhum dos teores dos eletrocatalisadores de Ru estudados apresenta eficiência de corrente para H_2O_2 próximas ao Padrão Printex 6L.

Considerando que o número de elétrons obtidos a partir da Equação 11, representa apenas um número global de elétrons transferidos da RRO e não números de elétrons inteiros fez-se uma análise mais detalhada a partir das curvas de polarização, a fim de se observar a tendência da RRO com relação ao direcionamento da reação para formação de H_2O_2 ou H_2O . Então, para cálculo da tendência do número de elétrons inteiros, utilizou-se a equação de Koutecký-Levich (K-L), pois a mesma leva em conta apenas a corrente do disco e está relacionada com rotação do eletrodo (ω), conforme Equação 12.

As retas foram obtidas a partir dos gráficos do inverso da corrente obtida no disco (i^{-1}), em valores de potencial na região de controle misto (disco), em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{-1/2}$), sendo que o mesmo deve apresentar um comportamento linear com interceptos correspondentes a i_k e inclinações angulares que permitam avaliar o número de elétrons trocados durante a RRO.

Para efeito de comparação da tendência das curvas obtidas, as curvas dos eletrocatalisadores padrões da RRO (Printex 6L e Pt/C 2 e 4 elétrons, respectivamente) foram plotadas em todos os gráficos. A Figura 55 apresenta o gráfico de Koutecký-Levich para os eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método da Impregnação.

Figura 55 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ru preparado pelo método de Impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

Quando se compara as inclinações das curvas dos eletrocatalisadores de Ru com às inclinações dos padrões Printex 6L (2 elétrons) e da Pt/C (4 elétrons), nota-se que os mesmos apresentam inclinações similares as obtidas para Pt/C, indicando que esses catalisadores têm uma tendência a reações que envolvem 4 elétrons (geração de H_2O). Sendo assim, os resultados indicam que a incorporação do metal Ru ao Printex 6L pelo método da impregnação não se mostrou um catalisador eficaz para reações via 2 elétrons, ou seja, geração de H_2O_2 . Pode-se então concluir, que os eletrocatalisadores estudados influenciam negativamente a RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2 .

As comparações entre as tendências das curvas obtidas para os eletrocatalisadores de Ru pelo método MPP (Pechini) também foram feitas. A faixa de potencial para os catalisadores é alterada em função do deslocamento da região mista para potenciais mais positivos, portanto, a faixa de potencial estudada variou de -0,10 a -0,20 V para materiais de Ru e de -0,3 a -0,4 V para o padrão Printex 6L, conforme apresentada na Figura 56.

Figura 56 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ru incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ru incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Na Figura 56, quando se compara a eficiência de corrente para H_2O_2 de todos os teores dos eletrocatalisadores de Ru utilizados (Figura 56a) com o carbono Printex 6L (Figura 56b), nota-se que os mesmos apresentam valores em eficiência de corrente para H_2O_2 muito abaixo do carbono Printex 6L, evidenciando que esses eletrocatalisadores não são eficientes para geração de H_2O_2 (2 elétrons). No entanto, um aumento nos teores de Ru ocasiona uma maior eficiência de corrente para H_2O_2 , o que pode estar associada ao aumento na quantidade de metal incorporado a matriz Printex 6L. Os teores correspondentes a 7% e 10% possuem

melhor eficiência de corrente para % H_2O_2 , com valores próximos a 29%, entretanto ficam ainda muito abaixo quando comparado ao padrão Printex 6L.

Em relação aos valores do número de elétrons trocados para todos os teores de Ru estudados (Figura 56c), observou-se que os mesmos são muito maiores do que o Printex 6L (Figura 56d). Os catalisadores contendo 7% e 10 % de Ru apresentam valores maiores que 3,5 elétrons trocados por molécula de oxigênio. Sendo assim, pode-se inferir que esses eletrocatalisadores possuem tendência a mecanismos de elétrons análogo a Pt/C, ou seja, geração de H_2O (4 elétrons), como já citado anteriormente.

Na Tabela 12, são descritas as médias referentes à faixa de potencial em estudo para obtenção de um valor pontual médio. O valor de potencial referente aos eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método de Pechini foi de -0,15 V, para Printex 6L (padrão 2 elétrons) foi de -0,35 V e para Pt/C (padrão 4 elétrons) foi de 0,2 V.

Tabela 12 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo Ru obtidos pelo MPP

RuO₂/C	Printex 6L	Pt/C	1,0 %	3,0 %	5,0 %	7,0 %	10 %
$\text{H}_2\text{O}_2(\%)$	73,5	1,6	23,2	24,14	24,87	27,88	27,19
n_t	2,6	3,9	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 12, encontram-se descritos os valores pontuais médios de potencial referentes a eficiência de corrente para H_2O_2 e do número de elétrons trocados dos eletrocatalisadores de Ru (-0,15 V) e os mesmo são comparados ao Printex 6L (-0,35 V) e a Pt/C (0,2 V), padrões 2 e 4 elétrons respectivamente.

Pode-se ressaltar que a matriz Printex 6L apresenta uma eficiência de corrente para H_2O_2 máxima de 73,5%, ou seja, 73,5% do produto final da RRO é H_2O_2 , enquanto que o restante 26,5% é H_2O , para que isso ocorra são trocados 2,6 elétrons por molécula de oxigênio, já o catalisador Pt/C gera 1,6 de H_2O_2 , sendo 98,4% é H_2O para 3,9 elétrons trocados. Nota-se também que o eletrocatalisador contendo 7% de Ru (m/m) apresentou uma maior geração de H_2O_2 (27,88 %), quando comparado aos demais teores e o número de elétrons trocados igual a 3,4. Desse modo, pode-se concluir que nenhuns dos teores dos materiais estudados apresentam eficiência de corrente para H_2O_2 próximo ao Padrão Printex 6L.

Em seguida, foi feita o gráfico de Koutecký-Levich para todos os teores dos eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método de Pechini. Sendo que para efeito de comparação da tendência das curvas obtidas, as curvas traçadas para os catalisadores padrões da RRO (Printex 6L e Pt/C 2 e 4 elétrons, respectivamente) estarão presentes em todos os gráficos.

Figura 57 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ru preparado pelo de Pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

Na Figura 57, estão representadas as curvas K-L para todos os teores dos eletrocatalisadores de Ru obtidos pelo método de Pechini. Comparando as inclinações dos eletrocatalisadores com as inclinações dos padrões Printex 6L (2 elétrons) e da Pt/C (4 elétrons), nota-se que os mesmos apresentam inclinações similares as obtidas para Pt/C, indicando que esses catalisadores também têm tendência a reações que envolvem 4 elétrons (geração de H₂O). Verifica-se ainda, que independente do teor do eletrocatalisador avaliado, as curvas K-L apresentam inclinações próximas ao padrão Pt/C. Sendo assim, esses resultados também indicam que a incorporação dos eletrocatalisadores de Ru na matriz Printex 6L pelo

método de Pechini, influenciam negativamente a RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2 .

Comparações entre as tendências das curvas para os eletrocatalisadores de Ir obtidos pelo método da impregnação e o carbono Printex 6L também foram feitas. A região de controle misto escolhida corresponde à faixa de potencial que varia de -0,10 a -0,20 V para os catalisadores de Ir e de -0,3 a -0,4 V para o carbono Printex 6L, conforme Figura 58.

Figura 58 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo método de Impregnação onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ir incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ir incorporado ao Printex **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Na Figura 58, observou-se que para todos os teores dos eletrocatalisadores de Ir estudados (Figura 58a), os valores em eficiência de corrente para H_2O_2 se encontram muito abaixo quando comparados ao padrão Printex 6L (Figura 58b). Esse comportamento já era esperado devido à análise das correntes do anel (eletrogeração de H_2O_2) nas curvas de polarização da Figura 51a. O catalisador que apresentou uma melhor eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi o de 1% de Ir (m/m). A inclinação mais próxima à curva obtida para o catalisador Pt/C mostram que os eletrocatalisadores de Ir, atuam via mecanismo 4 elétrons (geração de H_2O).

Os valores do número de elétrons trocados dos eletrocatalisadores de Ir Figura 58c, são maiores do que à matriz Printex 6L Figura 58 d, confirmando mais uma vez que os eletrocatalisadores de Ir apresentam uma tendência de mecanismo de elétrons análogo ao Pt/C.

Na Tabela 13, são apresentados os valores pontuais médios obtidos a partir da média referente à faixa de potencial em estudo. O valor do potencial médio referente aos eletrocatalisadores de Ir obtido pelo método da impregnação foi de - 0,15 V, para Printex 6L (padrão 2 elétrons) foi de -0,35 V e para Pt/C (padrão 4 elétrons) foi de 0,2 V.

Tabela 13 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo Ir obtidos pelo método de Impregnação

IrO ₂ /C	Printex	1,0 %	3,0 %	5,0 %	7,0 %	10 %	Pt/C
$\text{H}_2\text{O}_2(\%)$	73,5	11,6	3,1	2,1	1,7	0,8	1,6
n_t	2,6	3,7	3,8	3,9	3,9	3,9	3,9

Fonte: Autoria própria

Nota-se que dentre todos os teores dos eletrocatalisadores estudados, o catalisador que apresentou melhor eficiência de corrente para eletrogeração de H_2O_2 foi o teor contendo 1% de Ir, mesmo assim, ficando muito abaixo do padrão Printex 6L. Quanto ao número de elétrons totais trocados para eletrocatalisadores de Ir observa-se que segue a mesma tendência do catalisador Pt/C, com valores variando de 3,7 a 3,9 elétrons trocados. Sendo assim, pode-se concluir que os eletrocatalisadores de Ir obtidos pelo método da impregnação apresentam uma tendência a reações via 4 elétrons.

As curvas de K-L mostrando as comparações das curvas dos eletrocatalisadores de Ir com os eletrocatalisadores padrões da RRO (Printex 6L e Pt/C 2 e 4 elétrons, respectivamente) foram plotadas e apresentadas na Figura 59.

Figura 59 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ir preparado pelo de Impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

A análise da Figura 59 mostrou que todos os teores dos eletrocatalisadores contendo Ir possuem inclinações similares entre si, exceto para o material contendo 1% de Ir que apresentou uma pequena tendência à inclinação para o padrão Printex 6L. Sendo assim, os resultados indicam que a incorporação dos catalisadores de Ir à matriz Printex 6L pelo método de Impregnação não se mostram catalisadores eficientes para eletrogeração de H_2O_2 em decorrência dos mesmos apresentarem inclinações similares ao da Pt/C.

As comparações descritas anteriormente, também foram feitas para os eletrocatalisadores de Ir obtidos a partir do MPP (Pechini), Figura 60. A faixa de potencial é a mesma apresentada para os materiais obtidos pelo método da impregnação: de -0,10 a -0,20 V para os eletrocatalisadores de Ir e de -0,3 a -0,4 V para o carbono Printex 6L.

Figura 60 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Ir incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Ir incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Quando se compara os eletrocatalisadores de Ir, Figura 60a, com o padrão Printex 6L, Figura 60b, nota-se que os materiais contendo teores menores de irídio (1% e 3%) apresentaram melhor eficiência que os demais. Esse resultado corrobora com os já descritos nas curvas de polarização da Figura 51b, em que foram apresentados os valores de corrente no anel e constatou-se que quanto maior a corrente do anel melhor é a eficiência de corrente de H_2O_2 . Constatou-se também, que quanto melhor a eficiência de corrente para H_2O_2 , menor é o número de elétrons.

A eficiência na geração de H_2O_2 e o número de elétrons trocados tanto para os eletrocatalisadores de Ir como para os padrões Printex 6L e Pt/C são mostrados na Tabela 14. Os valores pontuais médios da faixa de potencial escolhida foram de -0,10 V para os catalisadores de Ir (obtidos pelo de Pechini) e -0,35 V para o padrão Printex 6L. O eletrocatalisador com teor 1% de Ir (m/m) apresentou uma melhor eletrogeração de H_2O_2 quando comparado aos demais teores, sendo a mesma de aproximadamente 28% e 3,4 elétrons trocados. Portanto, os eletrocatalisadores de Ir têm uma tendência de mecanismo de elétrons análogo ao Pt/C, ou seja, geração de H_2O como produto final RRO (4 elétrons).

Tabela 14 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo Ir obtidos pelo MPP

IrO ₂ /C	Printex	1,0 %	3,0 %	5,0 %	7,0 %	10 %	Pt/C
$\text{H}_2\text{O}_2(\%)$	73,5	27,2	17,1	1,9	1,5	1,2	1,6
n_t	2,6	3,4	3,6	3,9	3,9	3,9	3,9

Fonte: Autoria própria

Na Figura 61 é apresentado o gráfico de Koutecký-Levich de todos os teores dos eletrocatalisadores de Ir obtidos pelo método de Pechini. Os mesmos são comparados com os padrões Printex 6L e Pt/C, 2 e 4 elétrons, respectivamente.

Figura 61 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo Ir preparado pelo da impregnação. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

As curvas de K-L para todos os teores dos eletrocatalisadores contendo Ir, Figura 61, possuem uma inclinação similar entre si, exceto para os materiais contendo 1% e 3% de Ir, os quais demonstram uma leve tendência à inclinação para o padrão Printex 6L. Sendo assim, no geral, todos os catalisadores apresentam uma tendência a reações que envolvem 4 elétrons, o que pode ser confirmado comparando-se as inclinações com o padrão Pt/C.

Os eletrocatalisadores de Ru e Ir obtidos pelos métodos de síntese Impregnação e Pechini quando comparados, em relação à eficiência de corrente para H_2O_2 , número de elétrons trocados e Koutecký-Levick, apresentam similaridade nos resultados obtidos. Para o método da Impregnação notou-se que apesar dos catalisadores não terem uma organização estrutural bem definida (o que pode estar relacionado possivelmente ao método síntese), os mesmos apresentam tendência a geração H_2O (4 elétrons), assim como o método de síntese de Pechini. Entretanto, esses eletrocatalisadores apresentam uma melhor distribuição do metal sobre a superfície do carbono, além de tamanho de cristalito e de partículas menores, fazendo com que haja uma maior área ativa e consequentemente uma ligeira

melhora na geração de H_2O_2 (2 elétrons) e uma pequena queda na eletrogeração de H_2O (4 elétrons). Em razão desses resultados apresentados, os demais eletrocatalisadores estudados (Hf e La) foram sintetizados apenas pelo método de Pechini.

Os eletrocatalisadores de Hf obtidos pelo método de Pechini e o padrão Printex 6L foram comparados em relação à eficiência de corrente para H_2O_2 e número de elétrons trocados, conforme Figura 62. A região de controle misto selecionada para os eletrocatalisadores de Hf e para o padrão Printex 6L, corresponde à faixa de potencial que varia de -0,3 a -0,4 V.

Figura 62 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: **a)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Hf incorporado ao Printex 6L **b)** Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), **c)** N° de elétrons trocados do Hf incorporado ao Printex 6L **d)** N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Comparando-se a eficiência de corrente para H_2O_2 dos catalisadores de Hf utilizados (Figura 62a) com o padrão Printex 6L (Figura 62b), observou-se que conforme ocorre o aumento do teor de catalisador na matriz Printex 6L, os valores de eficiência aumentam. Esse aumento nos valores de eficiência de corrente para peróxido de hidrogênio evidencia que esses eletrocatalisadores estudados contribuem positivamente para eletrogeração de H_2O_2 (mecanismo 2 elétrons). Esses resultados concordam com os que foram descritos nas curvas de polarização, (Figura 52), ou melhor, maiores teores de Hf nos eletrocatalisadores apresentam valores de corrente no anel maiores que o carbono Printex 6L.

Em relação à comparação do número de elétrons trocados, observou-se que os eletrocatalisadores de Hf, Figura 62c apresentam valores próximos ao carbono Printex 6L, Figura 62d. Evidenciando que esses catalisadores apresentam uma tendência a mecanismo de elétrons próximos ao Printex 6L, ou seja, geração de H_2O_2 (2 elétrons). Os teores dos eletrocatalisadores que apresentaram melhores desempenhos frente à RRO, no sentido de geração de H_2O_2 , foram os teores de 10 e 15% de Hf (m/m), com valores em eficiência de corrente de H_2O_2 próximos a 80% e com número de elétrons trocados próximos ao Printex 6L, ou seja, 2,5 elétrons.

Uma média referente à faixa de potencial em estudo foi feita para se obter um valor pontual médio. O potencial médio selecionado referente aos eletrocatalisadores de Hf e ao padrão Printex 6L foi de -0,35 V, enquanto para a Pt/C (padrão 4 elétrons) o potencial obtido foi de 0,2 V. Os valores calculados encontram-se dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo Hf obtidos pelo MPP

HfO ₂ /C	Printex 6L	Pt/C	1,0 %	3,0 %	5,0 %	7,0 %	10 %	15%
$\text{H}_2\text{O}_2(\%)$	73,5	1,6	46,4	60,8	63,9	68,1	77,6	79,6
n_t	2,6	3,9	3,1	2,8	2,7	2,7	2,4	2,4

Fonte: Autoria própria

No potencial médio selecionado mostrado na Tabela 15, o Printex 6L apresenta um valor de eficiência de corrente para H_2O_2 de 73,5%, ou seja, 73,5% do produto final da RRO é H_2O_2 , enquanto que o restante 26,5% é H_2O , para que isso

ocorra são trocados 2,6 elétrons por molécula de oxigênio. Já o padrão Pt/C gera 1,6% de H_2O_2 , sendo que 98,4% é H_2O para 3,9 elétrons trocados.

Os eletrocatalisadores contendo 10 e 15% de Hf apresentaram um valor de eficiência de corrente para H_2O_2 de 77,6% e 79,6%, respectivamente. Esses resultados indicam que houve uma maior eletrogeração de H_2O_2 para eletrocatalisadores de Hf do que para o padrão Printex 6L. Além disso, apresentam valores de número de elétrons trocados durante a RRO menores que o carbono (2,4 elétrons). Esse comportamento se encontra condizente com o que foi apresentado nas curvas de polarização, nas quais os catalisadores de Hf apresentam valores de corrente no anel maiores que o carbono Printex 6L. Além disso, esse comportamento confirma o que foi observado nas curvas de polarização e também confirmam que esses materiais apresentam valores de corrente no anel maiores que as do carbono Printex 6L. Sendo assim, pode-se inferir que esse eletrocatalisador é promissor para eletrogerar H_2O_2 a partir da RRO. Portanto, pode ser utilizado em EDGs e ser aplicados no processo de tratamento de efluentes orgânicos visando degradá-los.

Na Figura 63 é apresentado o gráfico de Koutecký-Levich para todos os teores dos eletrocatalisadores de Hf obtidos pelo método de Pechini. Comparações das curvas traçadas para os eletrocatalisadores de Hf e os eletrocatalisadores padrões da RRO (Printex 6L e Pt/C 2 e 4 elétrons, respectivamente), também foram feitas.

Figura 63 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos electrocatalisadores contendo Hf preparado pelo de pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

Quando se compara as inclinações das curvas dos catalisadores de Hf às inclinações dos padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons), verifica-se que materiais contendo 10 e 15 % de Hf (m/m) apresentam inclinações similares as obtidas para Printex 6L, indicando que esses catalisadores têm tendência a reações que envolvem 2 elétrons (geração de H_2O_2). Confirmando-se, mais uma vez, que os electrocatalisadores estudados influenciam positivamente para a RRO no sentido de electrogeração de H_2O_2 .

Por último, foram feitas as comparações entre os electrocatalisadores de La obtidos pelo método de Pechini e o padrão Printex 6L. A região de controle misto utilizada corresponde à faixa de potencial que varia de -0,4 a -0,5 V para os electrocatalisadores de Hf e de -0,3 a -0,4 V para o Printex 6L, conforme a Figura 64.

Figura 64 - Gráficos das comparações referentes aos materiais obtidos pelo MPP onde: a) Eficiência de corrente para H_2O_2 do La incorporado ao Printex 6L b) Eficiência de corrente para H_2O_2 do Printex 6L puro (padrão 2 elétrons), c) N° de elétrons trocados do La incorporado ao Printex 6L d) N° de elétrons trocados do padrão Printex 6L

Fonte: Autoria própria

Pode-se verificar na Figura 64, que na faixa de potencial selecionada corresponde a um determinado intervalo de potencial da região mista referente as curvas de polarização desses materiais. A faixa de potencial correspondente aos eletrocatalisadores varia de -0,4 a -0,5 V, enquanto que para o Printex 6L a faixa selecionada foi de -0,3 a -0,4 V.

Comparando-se a eficiência de corrente para H_2O_2 dos catalisadores de La utilizados (Figura 63 a) com o padrão Printex 6L (Figura 64b), nota-se que para todos os teores estudados, os valores de eficiência de corrente estão acima do

Printex 6L, exceto para o teor de 0,5% de La (m/m). Portanto, pode-se afirmar que os eletrocatalisadores de La contribuem significativamente para eletrogeração de H_2O_2 (mecanismo 2 elétrons) devido ao aumento nos valores de eficiência de corrente para H_2O_2 . Esse comportamento confirma o que foi observado nas curvas de polarização, Figura 53, e também confirma que esses materiais apresentam valores de corrente no anel maiores que as do carbono Printex 6L.

Em relação aos números de elétrons trocados, observou-se que os eletrocatalisadores de La (Figura 64c) apresentam valores próximos ao carbono Printex 6L (Figura 64d), caracterizando assim tendência de mecanismo via 2 elétrons, ou seja, geração de H_2O_2 . Dentre os teores avaliados, o de 7% de La (m/m) apresentou valores em eficiência de corrente de H_2O_2 superior a 85% e número de elétrons trocados (2,4 elétrons) próximos ao Printex 6L.

Uma média referente à faixa de potencial em estudo foi feita para se obter um valor pontual médio. O potencial médio selecionado referente aos eletrocatalisadores de La foi de -0,45 V, para o padrão Printex 6L foi de -0,35 V e para Pt/C (padrão 4 elétrons) foi de 0,2 V, sendo que os valores calculados encontram-se dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Eficiência de corrente para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 %) e número total de elétrons trocados (n_t) dos materiais contendo La obtidos pelo MPP

LaONO ₃ /C	Printex 6L	Pt/C	0,1%	0,2%	0,5%	1,0%	3 %	5%	7%	10%
$\text{H}_2\text{O}_2(\%)$	73,5	1,6	82,1	82,2	71,3	81,3	81,8	82,0	86,1	82,7
n_t	2,6	3,9	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4	2,4	2,3	2,4

Fonte: Autoria própria

Com já descritos anteriormente, podemos observar na Tabela 16 os valores pontuais médios de potencial referentes à eficiência de corrente para H_2O_2 e do número de elétrons trocados para os eletrocatalisadores de La (-0,35 V). Os mesmos são comparados ao Printex 6L (-0,35 V) e a Pt/C (0,2 V).

Todos os teores dos eletrocatalisadores de La avaliados apresentam geração de H_2O_2 maiores que o Printex 6L. Sendo que o catalisador contendo 7% de La (m/m) apresentou valores em eletrogeração de 86,1% e número de elétrons trocados de 2,4 elétrons. Esses valores de H_2O_2 gerados concordam com as curvas

de polarização, nas quais esse teor apresenta valores de corrente no anel superior ao carbono Printex 6L.

Por fim, são apresentadas as curvas de K-L mostrando as comparações das curvas traçadas para os eletrocatalisadores de La e os eletrocatalisadores padrões da RRO (Printex 6L e Pt/C 2 e 4 elétrons), conforme Figura 65.

Figura 65 - Gráfico de Koutecký-Levick obtido a partir das curvas de polarização dos eletrocatalisadores contendo La preparado pelo de pechini. Consta no mesmo gráfico os materiais padrões Printex 6L (2 elétrons) e Pt/C (4 elétrons) referência para a RRO

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 65, as curvas K-L para todos os teores dos eletrocatalisadores de La obtidos pelo método de Pechini. Todos os teores dos catalisadores possuem inclinação similar ao obtido para o carbono Printex 6L. O eletrocatalisador que apresentou inclinação mais próxima ao carbono foi o de 7% de La, indicando assim que esses materiais têm tendência a reações que envolvem 2 elétrons (geração de H_2O_2). Pode-se então inferir que a adição do metal sobre a matriz Printex 6L influencia positivamente para a RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2 .

Assim como para os eletrocatalisadores de Hf, os materiais contendo de La também são promissores para eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da RO e podem ser utilizado em EDGs e aplicados no processo de tratamento de efluentes orgânicos visando degradá-los.

Quando comparamos todos os eletrocatalisadores estudados, observa-se que os materiais contendo Ru e Ir suportados na matriz Printex 6L apresentam uma tendência a mecanismos via 4 elétrons, ou seja, geração de água, enquanto que os materiais contendo Hf e La apresentam a tendência a mecanismos via 2 elétrons, ou seja, geração de H_2O_2 , conforme apresentado na Tabela x.

Pode-se verifica ainda que os materiais contendo x % de La apresentam uma maior eletrogeração de H_2O_2 quando comparado aos demais, indicando assim que a RRO apresenta uma tendência a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

5 – CONCLUSÕES

5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que o método de síntese mais eficiente foi o método de Pechini, uma vez que os resultados das caracterizações físicas mostraram que esse método apresenta um melhor comportamento quanto à composição e distribuição dos óxidos sobre a superfície do carbono Printex 6L.

Nas análises de TG, verificou-se que a temperatura que cada metal suportaria diante da calcinação. Observou-se nos resultados de FRX que o aumento proporcional nos picos de emissão de fluorescência foi proporcional ao aumento do teor do metal no carbono Printex 6L, o que pode ser comprovado pelos coeficientes de regressão linear. Nas análises de DRX foram identificadas as fases das nanopartículas de RuO_2 e IrO_2 , HfO_2 e LaONO_3 presentes nos eletrocatalisadores obtidos observou-se que os tamanhos de cristalitos são menores que 10 nm.

Para os resultados de MET, observou-se que os eletrocatalisadores obtidos pelo método de Pechini apresentaram uma melhor distribuição do metal sobre a superfície do carbono Printex 6L e o tamanho de partícula coincide com os valores de tamanhos de cristalitos. Nas análises de XPS concluiu-se que as fases formadas são realmente óxidos e, além disso, foram determinados os estados de oxidação das fases formadas por cada eletrocatalisador estudado.

As caracterizações por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores a base de RuO_2 incorporados ao carbono Printex 6L obtidos pelos dois métodos de sínteses demonstraram a presença de pares redox. Os eletrocatalisadores obtidos pelo método da Impregnação apresentaram um par redox, possivelmente atribuído a Ru (IV)/Ru (III) e os eletrocatalisadores obtidos pelo método de Pechini apresentaram 2 pares redox, sendo o primeiro Ru (IV)/Ru (III) e o segundo apenas uma redução Ru (III)/Ru (II). Já os catalisadores contendo Ir, apresentaram apenas um par redox, possivelmente atribuídos às espécies Ir (IV)/Ir (III). Para os eletrocatalisadores de Hf e La obtidos pelo método de Pechini, observou-se um par redox, possivelmente atribuídos às espécies Hf (IV)/Hf (II) e La (III)/La (II), respectivamente.

Os resultados obtidos pelas voltametrias 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 mostraram que a incorporação dos eletrocatalisadores (Ru e Ir) no carbono Printex 6L obtidos por ambos os métodos influenciaram negativamente em termos da eletrogeração de H_2O_2 . Os materiais contendo Hf e La obtidos pelo

método de Pechini apresentaram comportamento oposto ao Ru e Ir. A incorporação desses metais (Hf e La) influenciou positivamente na eletrogeração de H_2O_2 .

Para os eletrocatalisadores contendo Ru obtidos pelo método de Pechini, observou-se uma melhor eficiência de corrente de H_2O_2 , ou seja, para os eletrocatalisadores contendo 7% e 10 % os valores próximos de eficiência de corrente de H_2O_2 foi de 28% e o número de elétrons 3,5. Por outro lado, para os eletrocatalisadores obtidos pelo método da impregnação, o eletrocatalisador contendo 5% de Ru apresentou um melhor comportamento frente à RRO no sentido de eletrogeração de H_2O_2 com valores próximos a 26% e número de elétrons trocados de 3,5.

Os eletrocatalisadores contendo Ir obtidos por ambos métodos de síntese apresentaram valores em eficiência de corrente de H_2O_2 e número de elétrons próximos entre si, porém muito inferiores quando comparados ao carbono Printex 6L. Os materiais contendo 1 e 3% de Ir obtidos pelo método de Pechini apresentaram valores de eficiência de corrente de H_2O_2 próximo a 28% e número de elétrons trocados de 3,4.

De acordo com as curvas de polarização obtidas para o eletrocatalisador 15% de Hf/C, observou-se que a eficiência de corrente de H_2O_2 é próxima a 80 % e o número de elétrons trocados é de 2,4 elétrons. Além disso, houve um deslocamento de potencial de aproximadamente 200 mV para valores mais positivos o que significa um menor consumo energético.

Os eletrocatalisadores de La apresentaram uma melhor atividade eletrocatalítica em termos de eficiência de corrente de H_2O_2 quando comparados aos demais materiais estudados. As curvas de polarização mostraram que o teor do catalisador que apresentou uma melhor eficiência de corrente de H_2O_2 foi o de 7% de La com valores próximos a 87% e com número de elétrons trocados de 2,3 elétrons. Houve também o deslocamento do potencial de aproximadamente 250 mV para valores mais positivos

Os eletrocatalisadores de Hf e La obtidos pelo método de Pechini, demonstram ser mais promissores para utilização em Eletrodos de Difusão Gasosa modificado visando a eletrogeração *in situ* de H_2O_2 .

6 – REFERÊNCIAS

6 – REFERÊNCIAS

- [1] DIÁRIO. **Uso racional da água:** o grande desafio da sociedade contemporânea. São Paulo. 7 jun de 2011. Disponível em: <<http://consultoriaeagronegocio.blogspot.com.br/2011/06/uso-racional-da-agua-o-grande-desafio.html>> Acesso em: 17 jul. 2015.
- [2] FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; ABAKERLI, R. B.; GOMES, M. A. F. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 11, n. 2, p. 245-250, 2005.
- [3] VEIGA, M.M.; SILVA, D.M.; VEIGA, L.B.E.; FARIAS, M.V.C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 22, p. 2391, 2006.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] LEE, Y. H.; PAVLOSTATHIS, S. G. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. **Water Research**, v. 38, n. 7, p. 1838–1852, 2004.
- [7] AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v.40, n. 3-4, p. 1347–1361, 2005.
- [8] DEVI, L. G.; KUMAR, S. G. Exploring the critical dependence of adsorption of various dyes on the degradation rate using Ln^{3+} - TiO_2 surface under UV/solar light. **Applied Surface Science**, v. 261, n. 1, p. 137-146, 2012.
- [9] LIGA, M. V.; BRYANT, E. L.; COLVIN, V. L.; LI, Q. Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. **Water Research**. v. 45, n. 2, p.535-544, 2011
- [10] FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**. v. 76, n. 2, p. 122-59, 2006.
- [11] NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1225-34, 2007.
-

- [12]. KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p.1235-1243, 2004.
- [13] VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F S.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A .Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118 n.1 p. 44–56, 2015.
- [14] DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 238, p. 41-52, 2012.
- [15] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: LQA, 2004. 83 p. (Caderno temático, v 3).
- [16] POERSCHMANN, J.; TROMMLER, U. Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent-Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 29, p. 5570-5579, 2009.
- [17] SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. D. P. M., Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 274-279, 2006.
- [18] XU, B.; GAO, N. Y.; CHENG, H. F.; XIA, S. J.; RUI, M.; ZHAO, D. D., Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 2-3, p. 954-959, 2009.
- [19] GÜLTEKIN, I.; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 816-832, 2007.
- [20] YALFANI, M. S.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J., Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 89, n. 3-4, p 519-526, 2009.
- [21] TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**,v. 126, n. 1–3, p. 86-90, 2005.
- [22] NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; SALIMI, Z. Heterogeneous photodegradation catalysis of o-phenylenediamine using CuO/X zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n.1-2, p. 110-118, 2010.
-

- [23] LEE, C.; YOON, J.; VON GUNTEN, U., Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 41, n. 3, p. 581-590, 2007.
- [24] HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.
- [25] ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W., Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A processes. **Water Research**, v 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
- [26] STETER, J. R.; BARROS, W.R.P.; LANZA, M.R.V.; MOTHEO, A.J. Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 200–207, 2014.
- [27] BARROS, W.R.P.; STETER, J. R.; LANZA, M.R.V.; MOTHEO, A.J. Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v.143, n.1, p.180–187, 2014.
- [28] ALVES, S.A.; FERREIRA, T.C.R.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; LANZA, M.R.V. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 702, n. 1, p. 1–7, 2013.
- [29] BARROS, W.R.P.; FRANCO, P.C.; STETER, J. R.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 722-723, 2014.
- [30] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; DE SOUZA, R.F.B.; REIS, R.M.; STETER, J.R.; HAMMER, P.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M.L. LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, n. 1, p. 479-486, 2013.
- [31] BARROS, W.R.P.; ALVES, S.A.; FRANCO, P.C.; STETER, J. R.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. Electrochemical degradation of the tartrazine dye in aqueous solution using a modified gas diffusion electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p 438-442, 2014.
- [32] PLETCHER, D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. **Acta Chemica Scandinavica**, v.53, n. 10, p.745-750,1999.
-

- [33] KIRCHNER, J. R.; VAUGHAN, L. G. **Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process**. US n. 3.923.967, 02 dez. 1975.
- [34] BECKMAN, E. J.; HÂNCU, D. **Synthesis of hydrogen peroxide**. US n. B1 6.656.446, 02 dez. 2003.
- [35]. DA POZZO, A.; DI PALMA, L.; MERLI, C.; PETRUCCI, E. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 4, p. 413, 2005.
- [36] CHEN, Q. Toward cleaner production of hydrogen peroxide in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 8, p. 708-712, 2006.
- [37]. OLOMAN, C.; WATKINSON, A. P. Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 9, n. 1, p.117, 1979.
- [38] BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
- [39] MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1, p. 105-145, 2009.
- [40] SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A.; RODRIGO, M.A; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n.14, p. 8336–8367, 2014.
- [41] BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.-The ferrous ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 591-616, 1951.
- [42] WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. **Journal American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987-2991, 1973.
- [43] GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; GARRIDO,J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; CABOT, P.L. BRILLAS, E. Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 58, n. 1, p. 303–311, 2011.
-

- [44]. BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.
- [45] ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354-358, 2009.
- [46] BADELLINO, C.; RODRIGUES, C. A.; BERTAZZOLI, R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 856-864, 2006.
- [47] ROCHA, R.; LANZA, M. V.; BERTAZZOLI, R. Electrosynthesis of ethylene glycol from oxidation of ethylene using a TiO₂-RuO₂/PTFE gas diffusion electrode. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 4, p. 273-278, 2011.
- [48] VIELSTICH, W. **Fuel cells**: modern processes for the electrochemical production of energy. New York: John Wiley, 1970. 501 p.
- [49] GIOMO, M.; BUSO, A.; FIER, P.; SANDONÀ, G.; BOYE, B.; FARNIA, G. A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 808-815, 2008.
- [50] 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.
- [51] 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 H₂O₂ *in situ* e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1961-1966, 2012.
- [52] HUANG, Y. H.; HUANG, Y. J.; TSAI, H. C.; CHEN, H.T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v 41, n .6, p. 699-704, 2010.
- [53] BERGER, C. **Handbook of fuel cell technology**. New York: Prentice-Hall, 1968. 607 p.
-

- [54] SILVA, F.L.; REIS, R. M.; BARROS, W.R.P.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 722, n. 1, p. 32-37, 2014.
- [55] BARROS, W.R.P.; ERENO, T.; TAVARES, A.C.; LANZA, M. R. V. In situ electrochemical generation of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution by using an unmodified gas diffusion electrode. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 5, p. 714-719, 2015.
- [56] SHENG, Y.; ZHAO, Y.; WANG, X.; WANG, Rui.; TANG, Ting. Electrogeneration of H_2O_2 on a composite acetylene black–PTFE cathode consisting of a sheet active core and a dampproof coating. **Electrochimica Acta**, v. 133, n. 1. p. 414–421, 2014.
- [57] ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS E. Mineralization of the drug-blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96. n. 3-4, p. 361–369, 2010.
- [58] ZHOU, L.; HU, Z.; ZHANG, C.; BI, Z.; JIN, T.; ZHOU, M. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. **Separation and Purification Technology**, v. 111, p. 131-136, 2013.
- [59] CAO, D. X.; SUN, L. M.; WANG, G. L.; LV, Y. Z.; ZHANG, M. L. Kinetics of hydrogen peroxide electroreduction on Pd nanoparticles in acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 621, n. 1, p. 31-3, 2008.
- [60] SANTOS JUNIOR, J. R. **Propriedades eletroquímicas de ftalocianinas de ferro e cobalto para a redução de oxigênio**. 1991 92 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos-SP, 1991.
- [61] LIMA, F. H. B.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical performance of disperse Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3A, p. 328-336, 2005.
- [62] WANG, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 152, n 1, p. 1-15, 2005.
- [63] LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 24, p. 4091-4099, 2004.
-

- [64] CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA JÚNIOR, J. G.; TANAKA, A. A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro. **Eclética Química**, v. 28, n. 2 p. 9-20, 2003.
- [65] DE SOUZA, R. F. B.; FLAUSINO, A. E. A.; RASCIO, D. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts repared by the polymeric precursor method. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 91, n.1-2, p. 516-523, 2009.
- [66]. YANG, K. S.; MUL, G.; MOULIJN, J. A., Electrochemical generation of hydrogen peroxide using surface area-enhanced Ti-mesh electrodes. **Electrochimica Acta**, v.52, n. 22, p. 6304-6309, 2007.
- [67] SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 17, p. 5493-5503, 2007.
- [68] CHOUDHARY, V. R.; JANA, P.; BHARGAVA, S. K. Reduction of oxygen by hydroxylammonium salt or hydroxylamine over supported Au nanoparticles for in situ generation of hydrogen peroxide in aqueous or non-aqueous medium. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 5, p. 811-816, 2007.
- [69]. XU, F.; SONG, T.; XU, Y.; CHEN, Y.; ZHU, S.; SHEN, S. A new cathode using CeO₂/MWNT for hydrogen peroxide synthesis through a fuel cell. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 1, p. 128-133, 2009.
- [70] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2 ed. New York: Wiley, 2001. 718 p.
- [71] KOFFI, R. C.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4117-4127, 2005.
- [72] BAKER, W. S.; PIETRON, J. J.; TELISKA, M. E.; BOUWMAN, P. J.; RAMAKER, D. E.; SWIDER-LYONS, K. E. Enhanced oxygen re-duction activity in acid by tin-oxide supported au nanoparticle catalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 9, p. 1702-1707, 2006.
- [73] LUO, J.; KARIUKI, N.; HAN, L.; WANG, L.; ZHONG, C.-J.; HE, T. 'Preparation and characterization of carbon-supported PtVFe electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4821-4827, 2006.
-

- [74] JALAN, V.; TAYLOR, J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 1, p. 2299-2301, 1983.
- [75] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R.F.B.; ROCHA, R.; Reis, R.; CALEGARO, M.L.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Degradation of dipyrone by advanced oxidation methods using cerium nanostructured material. In: 220th ECS MEETING AND ELECTROCHEMICAL ENERGY SUMMIT, 37., 2011, Boston. **Livro de resumos...** USA: The Electrochemical Society, 2011. ref. A1-119.
- [76] REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrogenation Of H₂O₂ 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.
- [77] QIANG, Z.; CHANG, J.-H.; HUANG, C.-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 85-94, 2002.
- [78] MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; GUILLET, N.; ROUÉ, L.; DODELET, J. P. Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 179-188, 2004.
- [79] YEAGER, E. Recent advances in the science of electrocatalysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, n. 4, p. 160-171, 1981.
- [80] KINOSHITA, K. **Electrochemical Oxygen Technology**. New York: John Wiley, 1992. p.47.
- [81] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- [82] ADZIC, R. R. In: BARD, A.; STRATMANN, M. Electrochemical modification of catalytic activity. **Encyclopedia of electrochemistry**. New York: Wiley, 2002. v. 1, p. 1905-1933.
- [83] ZAGAL, J. H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 89-136, 1992.
- [84] LOPES, T.; CHLISTUNOFF, J.; SANSIÑENA, J. M.; GARZON F H. Oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of trace quantities of ammonium ions: An RRDE study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n. 6, p. 5202-5207, 2012.
-

- [85] DSOKE, S.; KOLARY-ZUROWSKA.; ZUROWSKI, A.; MIGNINI, P.; KULESZA, P. J.; MARASSI, R. Rotating disk electrode study of $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cells electrodes **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 24, p. 10591-10600, 2011.
- [86] VINAYAN, B. P.; JAFRI, R. I.; NAGAR, R.; RAJALAKSHMI, N.; SETHUPATHI, K.; RAMAPRABHU, S. Catalytic activity of platinum–cobalt alloy nanoparticles decorated functionalized multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 412-421, 2012.
- [87] LI, Z.; HE, C.; CAI, M.; KANG, S.; SHEN, P. K. A strategy for easy synthesis of carbon supported Co@Pt core–shell configuration as highly active catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n.19, p. 14152-14160, 2012.
- [88] ARICÓ, A. S.; SHUKLA, A. K.; KIM, H.; PARK, S.; MIN, M. ANTONUCCI, V. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. **Applied Surface Science**, v. 172, n. 1-2, p. 33-40, 2001.
- [89] FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1–2, p. 63-67, 2007.
- [90] 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. Comparative study of different methods for the preparation of coxoy/c for the electrosynthesis of hydrogen peroxide. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 1586-1596, 2011.
- [91] 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.
- [92] TAMMEVESKI, K.; KONTTURI, K.; NICHOLS, R. J.; POTTER, R. J.; SCHIFFRIN, D. J. Surface redox catalysis for O_2 reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 515, n. 1–2, p. 101-112, 2001.
- [93] NGUYEN-CONG, H.; DE LA GARZA GUADARRAMA, V.; GAUTIER, J. L.; CHARTIER, P. Oxygen reduction on $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel particles/polypyrrole composite electrodes: hydrogen peroxide formation. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 17, p. 2389-2395, 2003.
-

- [94] 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. 48, p. 2842-2851, 2011.
- [95] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; DE SOUZA, R.F.B.; REIS, R.M.; STETER, J.R.; HAMMER, P.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M.L. LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, n. 1, p. 479-486, 2013.
- [96] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; PAPAI, R.; ROCHA, R.S.; REIS, R.M.; CALEGARO, M.L.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Use of a vanadium nanostructured material for hydrogen peroxide electrogeneration **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, n. 1, p. 127-132, 2014.
- [97] BARROS, W.R.; WEI, Q.; ZHANG, G.; SUN, SHUGUI, S ; LANZA, M.R.V; TAVARES, A.C. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe₃O₄ nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 263-270, 2015.
- [98] ANTONIN, V.S.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; SILVA, J.C.M.; PARREIRA, L.S.; LANZA, M.R.V.; SANTOS, M.C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 245-251, 2013.
- [99] DOS REIS, F. V. E; ANTONIN, V.S.; HAMMER, P.; SANTOS, M.C.; CAMARGO, P.H.C. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **Journal of Catalysis**, v. 326, n. 1, p. 100-106, 2015.
- [100] JASINSKI, R. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 112 , n. 5, p. 526-528, 1965.
- [101] NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUÑOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.
- [102] SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, n. 2, p. 367-374, 1999.
- [103] BANDOSZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 483-491, 1999.
-

- [104] KALIJDAR, A. M.; VUKČEVIĆ, M. M.; JOVANOVIĆ, Z. M.; LAUŠEVIĆ, Z. V.; LAUŠEVIĆ, M. D., Characterization of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature programmed desorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 5, p. 757–768, 2011.
- [105] MACDONALD, J. A. F.; EVANS, M. J. B.; LIANG, S.; MEECH, S. E.; NORMAN, P. R.; PEARS, L., Chlorine and oxygen on the carbon surface. **Carbon**, v. 38, n. 13, p. 1825-1830, 2000.
- [106] TAYLOR, R. J.; HUMFFRAY, A. A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10). **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 64, n. 1, p. 63-84, 1975.
- [107] WENDT, H.; GUTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [108] IN: CONWAY, B. E.; BOCKRIS J. O'M.; YEAGER E.; KHAN S. U. M.; WHITE R. E. **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983. v. 7, p. 301.
- [109] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochimica**: princípios, métodos e aplicações. New York: Oxford University, 1993. 471 p.
- [110] OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 1-105, 1976.
- [111] JIANG, R.; DONG, S. Application of linear rotation-scan rrde theory in electrochemical measurement. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 9, p. 1451-1458, 1990.
- [112] PECHINI, M.P.; ADAMS, N. **Method of preparation lead and alkaline earth tetanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US n. Cl 3.330.697, 11 jul, 1967.
- [113] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 2012. São Carlos: IQSC,. 2012. v. 1, p. 40.
- [114] BERTIN, E. P. **Principles and practice of x-ray spectrometric analysis**. New York: Plenum, 1970. v. 1, p. 17-37.
- [115] SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry**: an introduction. 3 ed. Boca Raton: CRC, 2005. p. 95.
-

- [116] WEST, A. R.; WILEY, J. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Elsevier, 1984. v. 1, p. 734.
- [117] ABD EL-SADEK, M. S.; YAHIA, I. S.; SALEM, A. M. Electronic transport mechanism of CdTe nanocrystalline. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n.1–2, p. 591-597, 2011.
- [118] COLMATI, F. **Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**. 2007.108 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [119] RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, v. 1, p. 35-56, 2003.
- [120] NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A. Chemical**. v. 228, p. 145-150, 2015.
- [121] JUNIOR, J.J.G.V. **Desempenho e eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para aplicações em cátodos de células a combustível de metanol direto**. 2006. 104f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.
- [122] CHAVES, A. C.; SALES, L. L. M.; DE SOUZA, D. M. A.; DE SOUZA, A. G. M. A. F. Estudo termogravimétrico e cinético da influência na razão metal - ácido cítrico no sistema CeO₂-NiO obtido pelo método Pechini . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7. n. 1, p. 7-12, 2012.
- [123] DOS SANTOS, A. A. **Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores de rutênio**. 1999. 229f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [124] BESTAOUI, N.; PROUZET, E.; DENIARD, P.; BREC, R. Structural and analytical characterization of an iridium oxide thin layer. **Thin Solid Films**, v. 235, n. 1-2, p. 35-42, 1993.
- [125] KAWAR, R.K.; CHIGARE, P.S.; PATIL, P.S. Substrate temperature dependent structural, optical and electrical properties of spray deposited iridium oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 206, n. 1-4, p. 90–101, 2003.
-

- [126] MONNAHELA, O. S.; BERNARD, M. V.; JACOBUS, B. W.; ANDREAS R.; PIETER, A.B. C.; WILLEM L. R. A thermogravimetric study of the fluorination of zirconium and hafnium oxides with fluorine gas. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.135, n. 1, p. 246–249, 2012.
- [127] GOBICHON, A.; AUFRKIDIC, J.P.; LOUER, D. Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. **Solid State Ionics**, v. 93, n. 1-2, p. 51-64, 1996.
- [128] REIS, Rafael Machado. **Estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas**. 2013. 95f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- [129] DE LA FUENTE, J.L. G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M.V.; ROJAS, S.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P.; TERREROS, P.; FIERRO, J.L.G.; PEÑA, M.A. Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 505–514, 2009.
- [130] CHEN, I.L.; WEI, Y.C.; CHEN, T.Y.; HU, C.C.; LIN, T.L. Oxidative precipitation of ruthenium oxide for supercapacitors: Enhanced capacitive performances by adding cetyltrimethylammonium bromide. **Journal of Power Sources**, v. 268, n. 5, p. 430–438, 2014.
- [131] ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 1-6, 2000.
- [132] BAGLIO, V.; SEBASTIÁN, D.; D'URSO, C.; STASSI, A.; AMIN, R.S.; EL-KHATIB, K.M.; ARICÒ, A.S. Composite anode electrode based on iridium oxide promoter for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 304–310, 2014.
- [133] HAKEEM, A.; RAMZAN, M.; AHMED, E.; RANA, A.M.; KHALID, N.R.; NIAZ, N.A.; SHAKOOR, A.; ALI, S.; ASGHAR, U.; NADEEM, M.Y. Effects of vacuum annealing on surface and optical constants of hafnium oxide thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, n. 1-3, p. 98–103, 2015.
- [134] ELIZIÁRIO, S. A.; CAVALCANTE, L.S. ; SCZANCOSKI J.C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J.A.; ESPINOSA, J.W.M.; LONGO, E. Morphology and photoluminescence of hfo₂ obtained by microwave-hydrothermal. **Nanoscale Research Letters**, v. 4. n. 1, p. 1371-1379, 2009.
-

- [135] CASELLA, I. G.; CONTURSI, M.; TONIOLO, R. Anodic electrodeposition of iridium oxide particles on glassy carbon surfaces and their electrochemical/SEM/XPS characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, p. 147-152, 2015.
- [136] ABDELKADER, A. M.; FRAY, D. J. Electro-deoxidation of hafnium dioxide and niobia-doped hafnium dioxide in molten calcium chloride. **Electrochimica Acta**, v. 4, n. 1, p. 10-16, 2012.
- [137] ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. **Síntese e Caracterização de Eletrocatalisadores Nanoestruturados para Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio e Posterior egradação de Fenol**. 2013. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência & Tecnologia) - Centro De Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC Santo André, 2013.
- [138] MA, J.H.; FENG, Y.Y.; YU, J.; ZHAO, D.; WANG, A.J.; XU, B.Q. Promotion by hydrous ruthenium oxide of platinum for methanol electro-oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, p. 34-44, 2010.
- [139] PHANI, A.R.; ASSACANTANDO, M. P.; SANTUCCI, S. Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol-gel spin coating process for microelectronic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 5-7, p. 663-669, 2007.
- [140] SUNDING, M.F.; HADIDI, K.; DIPLAS, S.; LØVVIK, O.M.; NORBY, T.E.; GUNNAES, E. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 184, n. 7, p. 399-409, 2011.
- [141] VALIM, R.B. **Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado com 2-terc-butil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona para a eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido**. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.
- [142] KIM, J.Y.; KIM, K.H.; PARK, S.H.; KIM, K.B. Microwave-polyol synthesis of nanocrystalline ruthenium oxide nanoparticles on carbon nanotubes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 8056-8061, 2010.
- [143] ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S., Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions, **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1585-1589, 1994.
- [144] ESPLANDIU, M.J.; AVALLE, L.B.; MACAGNO, V.A. Characterization of hafnium oxide films modified by Pt doping. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2587-2593, 1995.
-

- [145] ZAYAS-REY, M.J.; SANTOS-GÓMEZ, L.; PORRAS-VÁZQUEZ, J.M.; LOSILLA, E.R.; MARRERO-LÓPEZ, D. Evaluation of lanthanum tungstates as electrolytes for proton conductors solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 483–493, 2005.
- [146] INABA, M.; YAMADA, H.; TOKUNAGA, J.; TASAKA, A. Effect of agglomeration of PT/C catalyst on hydrogen peroxide formation. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 7, p. 474, 2004.
- [147] ROCHE, I.; CHAÎNET, E.; CHATENET, M.; VONDRÁK, J. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1434-1443, 2007.
-