UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE O₂ EM MEIO
ÁCIDO EM UMA MATRIZ DE CARBONO PRINTEX 6L
MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE PRATA**

GABRIELA CABRAL BREMENKAMP RIBEIRO

SÃO CARLOS

2017

GABRIELA CABRAL BREMENKAMP RIBEIRO

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE O₂ EM MEIO
ÁCIDO EM UMA MAT IZ DE CARBONO PRINTEX 6L
MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE PRATA**

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA E INORGÂNICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA

Exemplar revisado

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

SÃO CARLOS

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da Vida e força para seguir adiante;

Aos meus pais, Braz e Irani, pelo apoio, amor e dedicação;

Ao meu marido, Maico, que nunca cansa de me apoiar e incentivar;

À minha filha, Lis, pelo amor incondicional;

A minha família, de um modo geral, pelos ensinamentos e experiências transmitidos;

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza, pela paciência, disponibilidade, compreensão e conhecimentos científicos e cotidianos compartilhados;

Aos professores que constituem a banca examinadora, que se dispuseram a participar deste momento;

Ao Guto, técnico do laboratório, por estar sempre disposto a me ajudar e pelas análises de FRX;

Ao Benê, técnico do laboratório, por todo auxílio prestado;

Ao Marcelo pelas micrografias de MO;

Ao Luiz, pelo auxílio nas análises de FRX;

Aos meus amigos e colegas do GPEA, que tornaram essa jornada mais leve e feliz;

À USP e ao IQSC pela oportunidade de aprender e crescer

À CAPES pela bolsa concedida.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar a atividade eletrocatalítica da matriz Printex 6L contendo o modificador organometálico ftalocianina de prata em diferentes percentuais para a Reação de Redução de Oxigênio (RRO). Para isso, fez-se a constatação da incorporação do modificador por Fluorescência de Raios – X, o estudo da estabilidade dos catalisadores pela técnica de voltametria cíclica, bem como a avaliação da eficiência de corrente para eletrogeração de H_2O_2 a partir dos dados coletados na voltametria de varredura linear utilizando um sistema de eletrodo de disco-anel rotatório. O estudo da eficiência de corrente e número de elétrons envolvidos na RRO para os catalisadores avaliados mostraram uma queda na eficiência de corrente em relação ao padrão 2 elétrons Printex 6L ($\text{H}_2\text{O}_2\% = 92\%$ e $n_t = 2,1$), de modo que os catalisadores contendo 0,5% , 1,0%, 3,0% e 5,0% de ftalocianina de prata apresentaram eficiência de corrente 62%, 76%, 89% e 69%, respectivamente, bem como aumento do número de elétrons trocados, para os quais obteve-se os valores 2,8; 2,4; 2,2; 2,6, respectivamente. Avaliando as curvas de Koutecký-Levich obtidas para os materiais modificados, observou-se que os valores do coeficiente angular das retas são semelhantes, porém inferiores, ao valor obtido para o Printex 6L. Desta forma, os materiais estudados apresentaram rendimento para a RRO via 2 elétrons inferiores ao Printex não modificado, indicando que a modificação do Printex com a Ft-Ag não é interessante para a obtenção de H_2O_2 .

ABSTRACT

The objective of this work was to study the electrocatalytic activity of the carbon black containing the organometallic modifier silver phthalocyanine in different percentages for the Oxygen Reduction Reaction (ORR). For this, I studied the incorporation of the modifier by X-Ray Fluorescence, the stability of the catalysts by the cyclic voltammetry technique, as well as the evaluation of the current efficiency for H_2O_2 electrogeneration from the data Collected in linear scanning voltammetry using a rotatory disc-ring electrode system (RRDE). The study of the current efficiency and number of electrons involved in the RRO for the catalysts evaluated showed a decrease in the current efficiency in relation to the Printex 6L ($\text{H}_2\text{O}_2\% = 92\%$ and $n_t = 2.1$), so that the catalysts containing 0.5%, 1.0%, 3.0% and 5.0% of silver phthalocyanine presented current efficiency 62%, 76%, 89% and 69%, respectively, as well as increase in the number of electrons exchanged, for which the values were obtained 2.8; 2.4; 2.2; 2.6, respectively. By evaluating the Koutecký-Levich curves obtained for the modified materials, it was observed that the values of the angular coefficient of the lines are similar, but lower, than the value obtained for Printex 6L. Thus, the materials studied presented yield for the RRO via 2 electrons lower than the unmodified Printex, indicating that the modification of the Printex with the Ft-Ag is not interesting to obtain H_2O_2 .

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A: Área do disco do eletrodo

B: coeficiente angular da reta do gráfico de Koutecký-Levich

C_{O₂}: Concentração de O₂

D_{O₂}: Coeficiente de difusão do O₂

E°: Potencial eletroquímico padrão

FRX: Fluorescência de Raios - X

Ft: Ftalocianina

Ft-Ag: Ftalocianina de prata

Ft-Co: Ftalocianina de cobalto II

Ft-Cu: Ftalocianina de cobre II

Ft-Fe: Ftalocianina de ferro II

Ft-Mn: Ftalocianina de manganês

H₂O₂ %: eficiência de corrente para peróxido de hidrogênio

i_a: Corrente coletada no anel

i_d: Corrente coletada no disco

i_D: Corrente de difusão

i_{H₂O}: Corrente de formação de água

i_{H₂O₂}: Corrente de formação de peróxido de hidrogênio

i_k: Corrente cinética

LM: ftalocianina metálica (L: ligante; M: metal)

N: Coeficiente de coleção

n: Número de mol de elétrons

n_{O₂(2e)}: Fração molar de oxigênio reduzido por 2 elétrons

n_{O₂(4e)}: Fração molar de oxigênio reduzido por 4 elétrons

n_t: Número total de elétrons trocados

v: viscosidade cinemática da solução eletrólito suporte

Pt-M: Liga metálica de platina mais um metal

Pt-Ni: Liga metálica de platina e níquel

Pt-Co: Liga metálica de platina e cobalto

Pt-Cr: Liga metálica de platina e cromo

Pt-V: Liga metálica de platina e vanádio

Pt-Ti: Liga metálica de platina e titânio

Pt-Fe: Liga metálica de platina e ferro

RRDE: Eletrodo Disco Anel Rotatório (do inglês, *RRDE*)

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

ω : Velocidade de rotação do eletrodo

$X_{H_2O_2}$: Fração de peróxido de hidrogênio eletrogerado

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de eficiência de corrente para H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2\%$) e número total de elétrons trocados (n_t) para Printex 6l, Vulcan 20% Pt e materiais modificados com ftalocianina de prata. **32**

Tabela 2: Dados comparativos da curva de Koutecký-Levich **35**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis mecanismos para a RRO, adaptado.	2
Figura 2: Rotas possíveis para a eletrorredução do O ₂ em meio ácido, adaptado	3
Figura 3: Ilustração geral de uma ftalocianina metálica	8
Figura 4: Fórmula estrutural da ftalocianina de prata	11
Figura 5: Ilustração da célula utilizada nas técnicas voltamétricas para caracterização do RRDE[15]. As letras na figura representam: (A) eletrodo disco anel rotatório; (B) contra eletrodo; (C) placa de vidro sinterizado separadora de compartimentos; (D) capilar e (E) eletrodo de referência	13
Figura 6: Espectros de fluorescência de raios – X para os modificadores contendo diferentes percentuais de ftalocianina de prata em carbono Printex 6L.	14
Figura 7: Regressão linear da intensidade do sinal de emissão de raios- X referente à área dos picos copreendidos entre 2,75 e 3,48 keV dos materiais contendo diferentes percentuais de ftalocianina de prata.	15
Figura 8: Ciclo voltamétrico de estabilização para o carbono vítreo e Printex em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com nitrogênio no intervalo de potencial 1,0 V a -0,6 V e velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ .	16
Figura 9: Primeiro ciclo Voltamétrico de estabilização para os catalisadores contendo 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0% de modificador ftalocianina de prata em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com nitrogênio no intervalo de potencial 1,0 V a -0,6 V e velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	17
Figura 10: Quadragésimo ciclo Voltamétrico de estabilização para os catalisadores contendo 0,5, 1,0; 3,0; e 5,0;% de modificador ftalocianina de prata em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com nitrogênio no intervalo de potencial 1,0 V a -0,6 V e velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	18
Figura 11: Voltamogramas lineares para o carbono Printex 6L em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V e velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ .	21

Figura 12: Voltamogramas lineares para o carbono e Vulcan 20% Pt em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 1,0 V a -0,10 V.	22
Figura 13: Voltamogramas lineares para o catalisador 0,5% Ft-Ag em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V.	24
Figura 14: Voltamogramas lineares para o catalisador 1,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V.	26
Figura 15: Voltamogramas lineares para o catalisador 3,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,7 V.	27
Figura 16: Voltamogramas lineares para o catalisador 5,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,7 V.	28
Figura 17: Voltamogramas lineares para o carbono Printex 6L e catalisadores contendo 0,5, 1, 3 e 5% de modificador em solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ + 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ saturada com oxigênio e RRDE rotacionando a 900 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,8 V.	29
Figura 18: Gráficos referentes às equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (a) e número de elétrons trocados (b) confeccionado a partir dos resultados de voltametria de varredura linear com velocidade de rotação 900 rpm do carbono Printex 6L e dos materiais modificados com ftalocianina de prata.	32
Figura 19: Curvas de Koutecký-Levich obtidas para os materiais modificados com diferentes teores de ftalocianina de prata em comparação com Printex 6L e Vulcan 20% Pt considerando as rotações 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm para os mesmos potenciais avaliados em Tabela 1.	34
Figura 20: Micrografias do centro da microcamada porosa do material 5% Ft-Ag pré (a) e pós (b) experimentos de votametria cíclica e voltametria de varredura linear com aumento de 200 X.	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Revisão Bibliográfica	1
1.1.1. <i>Célula a combustível</i>	4
1.1.2. <i>Eletrogeração de peróxido de hidrogênio</i>	5
1.1.3. <i>Ftalocianinas metálicas</i>	8
2. OBJETIVOS.....	10
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1 Materiais e Reagentes.....	11
3.1 Preparo do carbono modificado	11
3.2 Preparo da microcamada porosa	12
3.3 Experimentos Eletroquímicos Utilizando RRDE	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
4.1. Caracterização dos catalisadores	14
4.2. Caracterização por análise eletroquímica.....	15
4.3. Análise Morfológica.....	35
5. CONCLUSÕES	37
6. REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) em meio aquoso é considerada complexa devido ao fato de ser um processo multieletrônico e se dar via duas rotas principais. Desta forma, a redução eletroquímica do oxigênio pode ocorrer via 2 elétrons, gerando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou ainda via 4 elétrons, formando água.¹

Para favorecer um mecanismo em relação ao outro, estudam-se diferentes materiais. A platina, bem como ligas de platina com outros metais, são catalisadores utilizados para eletrorredução de oxigênio a água.^{2,3} Já o carbono, a exemplo do carbono amorfo, é utilizado como catalisador para eletrogeração de H_2O_2 .¹⁻³

O carbono Printex 6L foi avaliado como catalisador para RRO e apresentou alta eficiência para redução de oxigênio a H_2O_2 .⁴ Estudos mostraram que a presença de um modificador orgânico ou inorgânico na matriz deste carbono pode alterar a sua interação com o oxigênio molecular, aumentando ou diminuindo a atividade catalítica do material para RRO via 2 elétrons.⁵⁻⁸

Catalisadores contendo ftalocianinas metálicas em matriz de carbono Printex 6L foram estudados e mostraram resultados promissores quanto a sua aplicação para eletrogeração de H_2O_2 .^{2, 6, 9, 10}

1.1. Revisão Bibliográfica

A RRO ocorre de forma que o oxigênio, ao reduzir (receber elétrons), age como oxidante, retirando elétrons de outra substância. Tal reação pode ocorrer de maneira espontânea ou não espontânea¹¹ e é muito importante pelo fato de estar presente em processos cotidianos como a respiração celular, combustão e corrosão de materiais.²

A reação de redução de oxigênio pode ocorrer via 2 elétrons ou 4 elétrons. Para o meio ácido, observam-se os seguintes mecanismos:³

- Mecanismo via 4 e⁻

- Mecanismo via 2 e⁻

Que pode ser seguida de outra redução

Ou ainda de decomposição do H_2O_2

Os valores de potencial padrão de redução representados por E^0 foram medidos a 25°C em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio.

Em meio ácido, a reação via 4 elétrons produz água. Já o mecanismo via 2 elétrons produz H_2O_2 . Esta etapa pode ser seguida por outra via 2 elétrons, totalizando 4 elétrons e formando água, ou ainda pode ocorrer a decomposição do H_2O_2 .

A Figura 1 ilustra as possíveis rotas reacionais que podem ser seguidas em uma solução eletrolítica ácida saturada com oxigênio na presença de um eletrodo com superfície eletrocatalítica.

Figura 1: Possíveis rotas reacionais para a RRO. ¹²

Fonte: Adaptado de WANG, F., HU, S., "Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE", *Electrochimica Acta*, 51, 4228 – 4235, 2006

A Figura 1 mostra que o oxigênio presente no seio da solução difunde para a superfície do eletrodo. A partir de então, o O_2 pode reduzir via 4 elétrons, produzindo água $k_1 (+4\text{e}^-)$, ou pode ser reduzido por 2 elétrons gerando peróxido de hidrogênio $k_2 (+2\text{e}^-)$. Uma vez formado o H_2O_2 , as possíveis rotas irão determinar se o peróxido de hidrogênio não reage, é reduzido, é oxidado ou se ele se decompõe. Caso permaneça adsorvido na superfície do eletrodo, o H_2O_2 pode ser reduzido por mais 2 elétrons $k_3 (+2\text{e}^-)$, formando água, ou ainda pode se

decompor (k_4), formando H_2O e O_2 . Se o H_2O_2 difundir para o seio da solução (k_5), este tem maiores chances de não sofrer reação, mas ainda pode difundir de volta à superfície do eletrodo (k_6). Os índices observados na Figura 1 fazem referência a: índice “sol” para espécies no seio da solução; índice “ads” para espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.

O mecanismo pelo qual ocorre a RRO é definido pelo tipo de interação entre o material eletrocatalítico e o oxigênio. Esta interação pode ocorrer na proporção 1:1 ou 2:1 (sítio ativo/ O_2).² Desta forma, existem algumas propostas de estrutura na literatura para interação entre metal de transição e oxigênio, como mostra a Figura 2:

Figura 2: Rotas possíveis para a eletrorredução do O_2 em meio ácido.

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

Na rota 1 está proposto o mecanismo para a geometria referente ao modelo de Griffiths, no qual o sítio ativo metálico se liga simultaneamente a dois átomos de oxigênio. A ligação O-O se quebra e os oxigênios se ligam a átomos de H^+ presentes na solução, ficando positivos e puxando densidade eletrônica do metal. Então, ambos os oxigênios recebem 2 elétrons, se ligam a outro H^+ , formando água, totalizando uma redução via 4 elétrons e regenerando o sítio metálico.^{13, 14}

Para a rota 2, temos o mecanismo para a geometria proposta por Pauling, na qual o sítio ativo metálico se liga a apenas um átomo de oxigênio, o qual retira densidade eletrônica do

metal e deixa o outro átomo constituinte da molécula de O_2 negativo. Quando o oxigênio retira o segundo elétron do metal, podem ocorrer dois mecanismos: cada oxigênio se liga a um hidrogênio formando H_2O_2 (2A) ou os oxigênios recebem mais um par de elétrons, quebrando a ligação entre eles e cada oxigênio se liga a 2 íons H^+ (2B), formando água.^{13, 14}

A rota 3 apresenta o mecanismo referente à geometria de ponte, a qual ocorre devido a interação dos átomos de oxigênio com dois sítios ativos distintos. Neste mecanismo, a ligação entre os átomos de oxigênio é quebrada e os átomos de oxigênio são hydrogenados. Em seguida, ambos são reduzidos por 2 elétrons, formando água e totalizando uma redução via 4 elétrons.^{13, 14}

O tipo de interação predominante do oxigênio com o sítio ativo é influenciado por fatores como impedimento estérico, distância entre sítios ativos e efeitos eletrônicos. Tal fato mostra a importância de estudar materiais que favoreçam o mecanismo de adsorção que gera o produto desejado, uma vez que a RRO é utilizada em trabalhos de eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)^{2-10, 15-17} e de célula a combustível.¹⁸⁻²⁴

1.1.1. Célula à combustível

A célula a combustível é uma fonte de energia alternativa à queima de combustíveis fósseis. Nela, a combustão ocorre de maneira controlada, de modo que a eficiência energética é aumentada significativamente.^{16,17} O material mais utilizado como catalisador em célula a combustível é a platina, principalmente em células de membrana de troca de prótons.¹⁸ No entanto, por ser um metal nobre, eleva muito o preço dessas células, inviabilizando a disseminação do seu uso. Um avanço foi a utilização de platina suportada em carbono para diminuir os custos.¹⁹

Ligas metálicas de platina (Pt-M) suportadas em carbono também apresentaram bons resultados para aplicação em célula a combustível, como Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Co, Pt-V, Pt-Ti, Pt-Fe. A atividade específica para a redução do oxigênio em meio ácido de ligas contendo nanopartículas suportadas em Vulcan XC-72 foi maior 1,3 a 1,8 vezes do que a Pt, que aumentou na ordem $Pt < Pt-Ni < Pt-Fe < Pt-Co < Pt-V$.^{18, 21-25}

Outros metais também foram testados a fim de reduzir o oxigênio molecular à água. O trabalho de Yang *et al.* de 1995 teve como objetivo estudar a atividade catalítica para RRO do carbono ativado modificado com prata em meio alcalino. O estudo foi feito utilizando Eletrodo de Disco-Anel Rotatório (RRDE – Rotating Ring-Disc Electrode). Foi constatado que a presença da prata poderia favorecer ambos os mecanismos, dependendo da parte da

estrutura cristalina da prata em que ocorria a reação: na face, o mecanismo via 4 elétrons é favorecido; nas quinas, o mecanismo via 2 elétrons prevalece. Deste modo, relacionou-se essa constatação ao tamanho da partícula da prata. Quanto maior a partícula, mais favorecido o mecanismo via 4 elétrons, pois maior a área da face.²⁶

Outro trabalho que estuda a atividade eletrocatalítica da prata para RRO foi feito por Salomé *et al.* em 2013, no qual foi utilizado eletrodo de folha de carbono contendo diferentes percentuais de prata. Estudos utilizando Eletrodo Disco Rotatório (RDE – Rotating Disc Electrode) em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ NaOH mostraram que este material favorece a RRO que ocorre via 4 elétrons.²⁷

Chatenet *et al.* estudaram em 2002 a atividade catalítica da prata impregnada em carbono em pó Vulcan XC 72 para diferentes concentrações de hidróxido de sódio da solução eletrolítica. O resultado obtido foi que, quanto maior a concentração de NaOH (maior pH), mais favorecido o mecanismo via 4 elétrons.²⁸

Ao avaliar a atividade catalítica para RRO do eletrodo de platina e prata eletrodepositados em carbono vítreo, Abrego-Martínez *et al.* obtiveram resultados promissores em 2016. Este material se mostrou ser um eficiente catalisador para RRO via 4 elétrons, apresentando também tolerância a reação de oxidação de etanol. Desta forma, é um bom catalisador para célula a combustível alcalina de álcool direto.²⁹

Hernandez-Rodriguez *et al.* realizaram estudos eletroquímicos em 2016 com prata suportada em carbono para determinar a viabilidade de seu uso em células a combustível. Este estudo foi feito com uso de técnicas voltamétricas utilizando RDE. Os resultados obtidos mostram que, ao comparar a atividade da prata suportada em carbono com Pt ou Pd também suportada em carbono Vulcan XC-72R, a prata se mostrou uma boa candidata para catalisador de RRO em células a combustível alcalina de álcool direto.³⁰

Uma vez apresentados materiais que se mostraram promissores para o favorecimento da produção de água a partir da RRO, agora segue uma breve revisão sobre peróxido de hidrogênio e materiais estudados com finalidade de reduzir O₂ molecular via 2 elétrons gerando H₂O₂.

1.1.2. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante muito visado por formar radicais hidroxila ($\bullet$ OH), uma vez que este possui baixa seletividade e alto potencial de oxidação ($E^0 = 2,80$ V).

Desta forma, o H_2O_2 pode ser aplicado na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes.³¹

O método industrial para a produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) atualmente se baseia na patente de Kirchner *et al.*³². Tal método se dá pela presença de H_2 e O_2 em meio orgânico com catalisadores orgânico e metálico. Este sistema é submetido à alta pressão e alta temperatura. Apesar de eficiente, a rota de produção industrial do H_2O_2 é desfavorável para sua utilização em degradação de compostos orgânicos pelo fato de, ao adicionar uma grande quantidade de H_2O_2 no início da reação, ocorrer competição para oxidação entre os compostos orgânicos e o próprio H_2O_2 . Desta forma, é interessante utilizar meios de produção para gerar H_2O_2 *in situ*, a fim de obter melhores resultados na mineralização de compostos orgânicos.

A RRO tem sido amplamente utilizada como rota de formação de H_2O_2 . Tal técnica consiste na eletrogeração de H_2O_2 a partir da redução do oxigênio dissolvido na solução eletrolítica sobre uma superfície eletrocatalítica.²⁻¹⁰ As vantagens deste método estão no fato de produzir o H_2O_2 *in situ*, podendo ser aplicado diretamente na degradação de compostos orgânicos, eliminando as etapas de armazenagem e transporte, além do fato de não utilizar temperatura e pressão elevadas.³³⁻⁴⁰

Eletrodos a base de carbono são catalisadores muito eficientes para eletrogeração de H_2O_2 via RRO. Assumpção *et al.* compararam a atividade catalítica do carbono Vulcan XC-72 e do Printex 6L em meio básico. Tal avaliação foi realizada por meio de estudos cinéticos utilizando RRDE, que os levaram a constatar que o carbono Printex 6L apresenta melhor atividade para RRO via 2 elétrons.⁴ Posteriormente, estudos visaram modificar a matriz de carbono com materiais catalíticos a fim de otimizar a produção de peróxido de hidrogênio frente a de água.

Assumpção *et al.* estudaram a atividade catalítica do carbono Vulcan XC-72 modificado com diferentes percentuais de CeO_2 em meio básico. O estudo cinético foi feito com auxílio de RRDE. O trabalho mostrou que a matriz de carbono modificada com 4% (m/m) de CeO_2 apresentou o melhor resultado para RRO via 2 elétrons. Outra constatação do trabalho foi o deslocamento do potencial em que se inicia a RRO para um potencial mais positivo.⁴¹ Em consequência a este estudo, Assumpção estudou a influência da matriz de carbono a ser modificada pelo CeO_2 , comparando novamente o carbono Vulcan XC-72 com o Printex 6L. Mais uma vez, a matriz de carbono Printex 6L modificada com o CeO_2 apresentou resultados

mais promissores para eletrogeração de peróxido de hidrogênio do que o carbono Vulcan XC-72 modificado com o mesmo óxido.⁷

Carneiro estudou a atividade eletrocatalítica de quatro óxidos metálicos (Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 , ZrO) contidos em matriz de carbono Printex 6L utilizando o RRDE para determinar a cinética. O Nb_2O_5 apresentou a maior eficiência de corrente para a eletrogeração de H_2O_2 , enquanto o ZrO deslocou o potencial de início da RRO para mais positivo em 137 mV.³

Compostos orgânicos também são estudados como modificadores de matriz de carbono visando a eletrogeração de H_2O_2 . Valim *et al.* estudaram o comportamento eletroquímico da 2-terc-butil-9,10-antraquinona contida em carbono Printex 6L. O estudo do mecanismo favorecido na RRO foi feito utilizando-se o RRDE. Valim obteve que o catalisador contendo 1% (m/m) da antraquinona em questão aumentou a eficiência de corrente para a geração de H_2O_2 em comparação a obtida para o Printex 6L sem adição de modificador.⁸

Forti *et al.* estudaram a cinética da RRO para a matriz de carbono Printex 6L modificada com o composto orgânico 2-etil-antraquinona utilizando RRDE. A adição do modificador orgânico favoreceu a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, bem como deslocou para mais positivo o potencial em que se inicia a RRO.⁴²

Reis *et al.* estudaram a cinética da RRO para matriz de carbono Printex 6L modificada com ftalocianina de manganês (Ft-Mn) em diferentes percentuais (1%, 3% e 5%). Utilizou-se o RRDE para estudar a cinética da RRO. Reis obteve que, para o catalisador contendo 1% de Ft-Mn, a eficiência de corrente observada para geração de H_2O_2 foi de 82%, enquanto que o carbono Printex 6L apresentou 80% de eficiência. Para os catalisadores com 3 e 5% de Ft-Mn, Reis obteve eficiências menores (80,3% e 75,0%, respectivamente). Desta forma, o catalisador com 1 % Ft-Mn apresentou o melhor resultado.⁹

A ftalocianina de ferro (II) (Ft-Fe) foi avaliada como modificador de matriz de carbono por Silva et al. por meio de estudo cinético com RRDE com intuito de otimizar a eletrogeração de H_2O_2 . A matriz de carbono foi modificada com diferentes percentuais de Ft-Fe (0,1%, 1%, 3%, 5% e 10%). O carbono amorfo apresentou eficiência de corrente de 72%, enquanto, para o catalisador contendo 5% de Ft-Fe, obteve-se 78% de eficiência.¹⁰

Reis *et al.* também estudaram, em 2014, a atividade eletrocatalítica das ftalocianinas de cobre (II) (Ft-Cu) e de cobalto (II) (Ft-Co) como modificador da matriz carbono Printex 6L em eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 . Utilizou-se RRDE para avaliar cineticamente a RRO e determinar se os catalisadores favorecem a eletrogeração de

H₂O₂. Para a Ft-Cu, Reis obteve que o catalisador com 0% Ft-Cu apresentou eficiência de corrente de 75% para eletrogeração de peróxido e, com exceção do catalisador com 0,1% Ft-Cu, que apresentou eficiência de 82%, todos os resultados obtidos para os catalisadores com 1%, 3%, 5% e 10% Ft-Cu foram inferiores a 75%. Para os catalisadores com Ft-Co, os catalisadores com 1%, 3% e 5% de Ft-Co apresentaram eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido acima de 90%, mostrando ser bastante eficientes para este fim.⁶

1.1.3. Ftalocianinas metálicas

As ftalocianinas metálicas de metais de transição têm sido estudadas como eletrocatalisadores para redução de O₂ desde os anos 60, sendo Jasinsk o primeiro cientista a publicar a respeito de suas propriedades. A partir de seu trabalho, houve um grande interesse em estudar esses materiais devido a possibilidade de emprego como cátodo de células a combustível.⁴³ A Figura 3 ilustra a forma de uma ftalocianina e seu centro metálico:

Figura 3: Ilustração geral de uma ftalocianina metálica

A propriedade eletrocatalítica das ftalocianinas metálicas ocorre porque o centro metálico (M) funciona como um ativador de sítio. No entanto, nem todos os metais agem desta forma, uma vez que a propriedade eletrocatalítica para redução de O₂ depende de fatores como a interação entre o metal e o ligante, estrutura eletrônica e propriedades redox.⁴⁴

Beck estudou em 1977 a propriedade eletrocatalítica das metaloftalocianinas relacionando-as ao potencial em que ocorre o processo redox no centro metálico. Neste trabalho, ele enfatizou que o metal do macrociclo é oxidado devido a interação com o oxigênio, o qual é parcialmente reduzido, com posterior regeneração do metal devido a aplicação de um potencial negativo.⁴⁵

No mesmo sentido, Zagal publicou um trabalho em 1992 no qual relacionou propriedade redox com atividade eletrocatalítica de diversas porfirinas contendo Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn. O estudo levou à conclusão de que as metaloftalocianinas que não apresentam processo redox no metal na faixa de potencial estudada têm menor atividade para redução de O₂.⁴³

Também no trabalho de 1992, Zagal discute os critérios de energia do orbital d da metaloftalocianina para que o material possa ser um bom catalisador para redução de O₂. Segundo ele, o valor de energia do orbital HOMO da molécula de O₂ deve estar entre os valores extremos de energia do orbital d do metal de transição.⁴³

Considerando os fatores passíveis de interferir na eficiência catalítica das ftalocianinas metálicas, Song e Zhang propuseram um mecanismo de catálise redox, na presença de H⁺, o qual ocorre de modo que um aduto é formado entre o centro metálico do complexo e o oxigênio.⁴⁴ As equações abaixo descrevem o mecanismo:

De acordo com as equações que descrevem o mecanismo de catálise redox para as ftalocianinas metálicas, pode-se obter peróxido de hidrogênio como produto final da RRO catalisada por este material. No entanto, o H₂O₂ também pode reduzir novamente, formando água.⁴⁴ Desta forma, é necessário estudar a cinética da RRO para estes materiais a fim de determinar qual mecanismo é favorecido.

Na literatura, existem trabalhos em que a prata é utilizada como catalisador para RRO visando a formação de água, bem como há trabalhos nos quais se mostra que as ftalocianinas metálicas são bons catalisadores para eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Uma vez que não existem trabalhos publicados em que a ftalocianina de prata tenha sido avaliada como modificador de matriz de carbono para catalisar RRO, faz-se necessário estudar este material a fim de determinar se a presença do macrociclo interfere na interação da prata com o oxigênio. A vantagem de utilizar este material como modificador está no seu baixo custo em relação a metais e ligas metálicas, podendo ser utilizado em célula a combustível ou eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

Considerando o contexto apresentado, o trabalho desenvolvido refere-se ao estudo do material ftalocianina de prata incorporado a matriz de carbono para aplicação como catalisador de RRO. Para tanto, fez-se uso de experimentos eletroquímicos para caracterização do material e promoção da RRO. O eletrodo utilizado foi RRDE com o intuito de estudar a cinética da reação.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o estudo do efeito da modificação do carbono amorfo Printex 6L com ftalocianina de prata, em diferentes proporções mássicas, no processo de redução de O_2 , visando determinar se estes materiais promovem o favorecimento da eletrogeração de peróxido de hidrogênio ou a formação de água.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo do trabalho foi subdividido em 4 tópicos, os quais descrevem os materiais e reagentes utilizados, preparo dos catalisadores, preparo da microcamada porosa e experimentos eletroquímicos utilizando RRDE.

3.1 Materiais e Reagentes

O Printex 6L foi utilizado como catalizador padrão para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Além disso, este mesmo catalisador foi utilizado como matriz suporte para o modificador ftalocianina de prata (75% de pureza – Sigma-Aldrich). O catalisador utilizado como padrão para a eletrogeração de água foi o carbono Vulcan contendo 20% de Pt (Pt/C, E-Tek).

A fórmula estrutural da ftalocianina de prata está representada na Figura 4:

Figura 4: Fórmula estrutural da ftalocianina de prata.

Outros reagentes utilizados foram: água ultrapura (Milli-Q – Millipore 18 MΩ.cm), álcool isopropílico 99,5% (Qhemis), ácido sulfúrico 97,8% (J. T. Baker), sulfato de potássio 99% (Synth), solução Nafion[®] 5% (v/v, Sigma-Aldrich).

Nenhum dos reagentes utilizados passaram por purificação prévia.

3.1 Preparo do carbono modificado

Preestabeleceram-se as proporções 0,0%, 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0% m/m de ftalocianina de prata em Printex 6L para os materiais a serem estudados. O Printex 6L foi previamente seco em estufa a 120 °C por 24 h. Depois disso, o preparo foi realizado misturando o modificador à matriz Printex 6L nas proporções citadas de modo que a massa do catalisador totalize 1 g. Após esta etapa, adicionou-se 10 mL de álcool isopropílico. Em seguida, a suspensão resultante foi posta em agitação magnética por 1 h. Ao fim da agitação, a mesma

suspensão foi colocada na estufa por 2 h a 60 °C seguida de mais 1 h a 100 °C, para garantir a total evaporação do álcool isopropílico.

Após o preparo, os eletrocatalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX) em um espectrômetro MiniPal 4 modelo PW 4024 da marca PANalytical B. V. A análise foi feita em tubo de raios-X de ânodo de Ródio com janela lateral de 30 kV e 9 W. Os filtros utilizados foram: Ag (30 kV), Al (20 kV), liga de Al (12 kV) e Liga Ominion 4 (6 kV). Os dados foram adquiridos a partir do programa de computador MiniPal 7.0.

3.2 Preparo da microcamada porosa

A microcamada porosa foi obtida a partir do preparo de dispersões dos catalisadores, contendo ou não modificadores, em água ultrapura na proporção de 1 mg:1 mL (catalisador/água). A dispersão foi preparada em becker de vidro, o qual foi colocado em banho ultrassônico (TDRFORCE soni-tech ultrasonic cleaning), juntamente com a dispersão, por 15 minutos. Depois disso, retirou-se uma alíquota de 10 µL da dispersão e a mesma alíquota foi depositada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (disco) do RRDE (módulo Pine, modelo E7R9 com 0,247 cm² e coeficiente de coleção 0,37), de modo a cobrir toda a superfície do disco. A secagem da gota formada sobre o eletrodo foi realizada sob fluxo de nitrogênio constante a 1 mL s⁻¹. Depois da secagem completa da gota, depositou-se mais 10 µL da dispersão sobre o filme formado previamente. A secagem da segunda gota formada sobre o disco foi realizada da mesma maneira que a primeira.

Após a secagem completa da segunda gota, obteve-se uma microcamada do catalisador a ser estudado, a qual foi recoberta com 20 µL de solução de Nafion[®] 1% V/V, preparada a partir da solução padrão comercial de 5%. A secagem foi realizada sob fluxo constante de N₂ a 1 mL s⁻¹, até obtenção de um filme fino e totalmente seco.

3.3 Experimentos Eletroquímicos Utilizando RRDE

As caracterizações por experimentos eletroquímicos utilizando o RRDE foram realizadas em uma célula tri-compartimentada, na qual cada eletrodo se encontra em um compartimento. O eletrodo de trabalho foi o RRDE, uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo Ag/AgCl 3,5 mol L⁻¹ KCl (Analyser) foi usado como eletrodo de referência. A Figura 5 ilustra a célula eletroquímica utilizada, bem como a posição dos eletrodos. O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de sulfato de potássio (K₂SO₄) + 0,1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄), com volume de 150 mL. As medidas foram realizadas em um bipotenciostato Autolab PGSTAT-302N da Metrohn.

Figura 5: Ilustração da célula utilizada nas técnicas voltamétricas para caracterização do RRDE[15]. As letras na figura representam: (A) contra eletrodo; (B) placa separadora de compartimento de vidro sinterizado; (C) eletrodo disco anel rotatório; (D) eletrodo de referência e (E) capilar.

Fonte: Autoria própria.

Em um primeiro momento, borbulhou-se N_2 em 150 mL de eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $K_2SO_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ já contido na célula eletroquímica por um tempo mínimo de 40 minutos a um fluxo de 1 mL s^{-1} . As medidas de voltametria cíclica foram realizadas com o fluxo de N_2 sobre a solução. Para estabilizar eletroquimicamente o material presente na microcamada, realizou-se a técnica de voltametria cíclica na faixa de potencial 1,0 V a -0,6 V, com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , até que os ciclos obtidos se sobrepusessem (totalizando 40 ciclos).

Para a realização da técnica voltamétrica de varredura linear, borbulhou-se gás oxigênio por pelo menos 40 minutos a 1 mL s^{-1} em 150 mL de eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $K_2SO_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ e manteve-se o fluxo sobre a solução durante as medidas. A faixa de potencial utilizada foi 0,2 V a -0,7 V, com velocidade de varredura 5 mV s^{-1} , o potencial aplicado no anel foi 1,0 V. O eletrodo RRDE foi submetido a velocidades de rotação constantes durante as medidas, sendo aplicadas as frequências de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm pelo controlador rotacional AFMSRCE (Pine Research) acoplado ao bipotenciostato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores

Após o preparo do material contendo carbono + modificador, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) para o estudo da incorporação da ftalocianina de prata no carbono Printex 6L. Os materiais estudados foram nomeados de acordo com o percentual de ftalocianina de prata contida na mistura com carbono Printex 6L (0,5% de ftalocianida de prata em carbono: 0,5% Ft-Ag; 1,0% de ftalocianida de prata em carbono: 1,0% Ft-Ag; 3,0% de ftalocianida de prata em carbono: 3,0% Ft-Ag; 5,0% de ftalocianida de prata em carbono: 5,0% Ft-Ag), com exceção do carbono sem modificador, que será chamado Printex 6L.

Figura 6: Espectros de fluorescência de raios – X para os modificadores contendo diferentes percentuais de ftalocianina de prata em carbono Printex 6L.

Fonte: Autoria própria

De acordo com o gráfico ilustrado na Figura 6, observa-se que os picos característicos do material Printex 6L também estão presentes, com intensidade semelhante, nas linhas correspondentes às amostras modificadas com ftalocianina de prata. Além disso, é possível observar a presença de novos picos para os materiais que contêm o modificador organometálico. Para estes picos, nota-se que sua intensidade aumenta em decorrência do acréscimo da quantidade de modificador na matriz de carbono. Uma vez que os valores dispostos no manual do equipamento de FRX para os picos correspondentes às linhas de emissão da prata são $L\alpha = 2,984$ e $L\beta = 3,150$ e que os valores de energia obtidos foram

$L\alpha = 2,98$ e $L\beta = 3,15$, pode-se concluir que as linhas de emissão de prata estão em concordância com os valores tabelados.

Em seguida, coletaram-se os valores da área abaixo dos picos presentes no intervalo de energia 2,75 e 3,48keV dos materiais caracterizados por FRX e estes foram relacionados ao teor de ftalocianina de prata de cada catalisador. Desta forma, é possível fazer uma análise semi-quantitativa, já que não foi possível obter uma curva de calibração para o material. Optou-se por mensurar a área equivalente aos três picos contidos no intervalo destacado de energia. A curva de tendência obtida está ilustrada na Figura 7:

Figura 7: Regressão linear da intensidade do sinal de emissão de raios- X referente à área dos picos compreendidos entre 2,75 e 3,48 keV dos materiais contendo diferentes percentuais de ftalocianina de prata.

Fonte: Autoria própria

Após mensurar as áreas para cada material, os valores coletados foram marcados no gráfico e traçou-se uma linha de tendência relacionando os pontos, de modo a obter o coeficiente de regressão linear $R^2 = 0,989$. Desta forma, é possível concluir que os catalisadores modificados seguem uma tendência linear de incorporação de ftalocianina de prata na matriz de carbono, apesar de não ser possível determinar o teor exato de modificador em cada amostra.

4.2. Caracterização por análise eletroquímica

No primeiro momento, investigou-se o comportamento eletroquímico dos materiais carbono vítreo, Printex 6L. A análise foi feita entre os potenciais +1,0 V e -0,60 V. O limite inferior de potencial foi estabelecido devido à observação de alta resposta de corrente

correspondente à redução de prótons presentes no eletrólito. Já o limite superior foi adotado devido ao início da reação de oxidação do oxigênio presente em solução. Foram realizados 40 ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} em eletrólito saturado com N_2 . As curvas obtidas para o carbono vítreo e o Printex 6L estão ilustradas na Figuras 8.

Figura 8: Ciclo voltamétrico de estabilização para o carbono vítreo e Printex em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com nitrogênio no intervalo de potencial $1,0 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$ e velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria

Na Figura 8 podem ser observadas tanto regiões de corrente faradaica quanto regiões de corrente capacitivas. A primeira é observada nos picos de redução e oxidação expostos nos voltamogramas, os quais representam reações decorrentes de processos eletroquímicos. Já a região capacitiva, ou não faradaica, corresponde às faixas de potencial em que a resposta de corrente se dá pela capacitância do material e não por reações eletroquímicas. Para o carbono vítreo, temos região com ausência de picos de redução e oxidação entre os potenciais $-0,3 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$, a qual possui baixa corrente capacitiva (da ordem de $1 \mu\text{A}$) e tem-se resposta de corrente relacionada à redução do H^+ presente em solução para potenciais menores que $-0,30 \text{ V}$. Para o carbono Printex 6L, observa-se alta corrente capacitiva, comparada a do carbono vítreo (da ordem de $10 \mu\text{A}$), e um par redox reversível entre $0,0 \text{ V}$ e $0,40 \text{ V}$ atribuído à presença de grupos quinona, há também resposta de corrente referente à redução do

hidrogênio (potenciais menores que -0,30 V) e à oxidação do oxigênio (potenciais maiores que 0,60 V).

Os catalisadores modificados com ftalocianina de prata também foram submetidos à técnica de voltametria cíclica, a qual foi feita nas mesmas condições propostas para o carbono vítreo e Printex 6L pelos mesmos motivos. Foram executados 40 ciclos voltamétricos a fim de estabilizar o material para posterior análise por voltametria de varredura linear. As curvas obtidas para o primeiro e quadragésimo ciclo das amostras modificadas estão expostas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Primeiro ciclo Voltamétrico de estabilização para os catalisadores contendo 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0% de modificador ftalocianina de prata em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com nitrogênio no intervalo de potencial 1,0 V a -0,6 V e velocidade de varredura 50 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Figura 10: Quadragésimo ciclo Voltamétrico de estabilização para os catalisadores contendo 0,5, 1, 3 e 5% de modificador ftalocianina de prata em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com nitrogênio no intervalo de potencial 1,0 V a -0,6 V e velocidade de varredura 50 mV s⁻¹

Fonte: Autoria própria

Para o primeiro ciclo das amostras modificadas com ftalocianina de prata, têm-se picos que ficam mais pronunciados quando se aumenta o percentual de modificador na amostra. Estes picos podem ser atribuídos à presença de impurezas, uma vez que a ftalocianina de prata utilizada possui 75% de pureza. Os materiais que constituem os 25% de impureza não foram relacionados pelo fabricante, mas entende-se que são excesso de reagentes de síntese. Após os primeiros ciclos, estes picos somem e, ao final dos 40 ciclos, o perfil voltamétrico obtido para os materiais é o apresentado na Figura 10. Observando a Figura 10, têm-se voltamogramas semelhantes para todos os catalisadores, os quais se aproximam do perfil correspondente ao carbono Printex 6L. A perda da ftalocianina de prata por solubilização no eletrólito ácido é pouco provável, uma vez que Emelús e Sharpe relatam em seu livro a grande estabilidade da ftalocianina de prata em soluções ácidas.⁴⁶ Além disso, entre as referências sobre a atividade de metaloftalocianinas e porfirinas, de um modo geral, como catalisadores para RRO utilizadas neste trabalho, não houve nenhuma menção a possibilidade destes materiais serem degradados durante a caracterização por voltametria cíclica na ausência de oxigênio.^{2,9,10,43-45,47}

Assumindo que os picos obtidos no primeiro ciclo da técnica de voltametria cíclica (Figura 9), os quais desaparecem no decorrer dos dez primeiros ciclos, são provenientes de processos redox da impureza, e tomando o perfil voltamétrico dos materiais contendo ftalocianina de prata como os obtidos para o quadragésimo ciclo (Figura 10), observamos um perfil sem processos redox para a ftalocianina de prata. Outras ftalocianinas metálicas também não apresentam picos de redução e oxidação em seus perfis voltamétricos.

Zagal *et al.* escreve sobre a atividade eletrocatalítica dessas ftalocianinas em seu trabalho de 1992, no qual relata que atividade dessas metaloftalocianinas para redução de O_2 é menor, quando comparada a ftalocianinas que possuem processos redox ocorrendo no centro metálico.⁴³ Mesmo assim, é possível obter resultados promissores quanto ao favorecimento da eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Reis *et al.* estudou a ftalocianina de manganês II (Ft-Mn) como modificador de matriz de carbono, material este que não apresentou picos de redução ou oxidação. Ainda assim, para o material contendo 1,0% Ft-Mn, houve aumento da produção de H_2O_2 em relação ao carbono Printex 6L.^{2,9}

Após a caracterização dos materiais por voltametria cíclica, a solução eletrolítica foi saturada com gás oxigênio. Em seguida, utilizou-se a técnica de voltametria de varredura linear para promover a reação de redução de oxigênio na superfície de todos os materiais estudados, os quais estão depositados no disco do RRDE.

Ao utilizar o RRDE nesta técnica, tem-se como objetivo estudar parâmetros cinéticos dos mecanismos (2 e 4 elétrons) para a RRO. Tal estudo se torna viável devido a possibilidade de detectar no anel um dos produtos da RRO que foi eletrogerado no disco.⁴⁸

O estudo desenvolvido com RRDE se baseia no sistema hidrodinâmico aplicado ao eletrodo de trabalho devido a rotação. Ao submeter o eletrodo a determinada frequência de rotação, promove-se a convecção na solução eletrolítica, fazendo que haja renovação da solução e, conseqüentemente, das espécies eletroativas na superfície eletrodo de trabalho 1 (disco). Além disso, após o contato das espécies a serem reduzidas com o disco, os produtos gerados são detectados no anel. O movimento de convecção se torna mais evidente à medida que se aumenta a velocidade de rotação, fazendo com que a resposta de corrente obtida tanto para a redução do reagente quanto para a detecção do produto sejam mais pronunciadas.⁴⁸

Assumindo que no disco pode ocorrer a redução do oxigênio molecular tanto por 2 quanto por 4 elétrons, as reações possíveis de ocorrerem no disco são:

Uma vez eletrogerado o H_2O_2 , a reação de oxidação responsável por sua detecção, a qual ocorre no anel polarizado a 1,0 V, é dada por:

Diante do contexto apresentado, foi feita a voltametria de varredura linear para o Printex 6L no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V. O limite inferior de potencial foi determinado devido à alta produção de bolhas de gás hidrogênio na superfície do eletrodo em potenciais mais negativos e o limite superior foi determinado pela ausência de reações de interesse em potenciais mais positivos. A velocidade de varredura utilizada foi 5 mV s^{-1} e foi aplicado o potencial de 1,0 V no anel a fim de detectar o H_2O_2 produzido.

A Figura 11 ilustra os voltamogramas lineares obtidos para o carbono Printex 6L, material utilizado neste trabalho como referência de mecanismo via 2 elétrons para RRO, em diferentes rotações (100, 400, 900 1600 e 2500 rpm). Para a detecção do H_2O_2 eletrogerado, utilizou-se a de técnica cronoamperometria com potencial 1,0 V aplicado ao anel de platina.

Figura 11: Voltamogramas lineares para o carbono Printex 6L em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V e velocidade de varredura 5 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 11, relacionada ao Printex 6L, que o sinal de corrente correspondente ao disco aumenta quando ocorre o aumento da rotação imposta ao RRDE. Esta resposta é causada pelo maior fluxo de oxigênio na superfície do disco decorrente do movimento de convecção forçada pela rotação. Entre os potenciais 0,20 V e -0,15 V, observa-se que a resposta de corrente é baixa e não ocorre aumento de corrente com o aumento da rotação. Isso acontece pelo fato de estas regiões de cada material serem controladas por transferência de elétrons. Para a região que abrange os potenciais -0,15 V a -0,55 V, têm-se as reações eletroquímicas sendo controladas tanto por transporte de carga quanto por transporte de massa. Este fenômeno ocorre pela limitação da quantidade de oxigênio que chega à superfície do catalisador. Para os potenciais mais negativos que os descritos, ocorre tendência da resposta de corrente se manter constante, chamada corrente limite difusional. Tal fato se dá devido à cinética passar a ser controlada por transporte de massa.

Para a parte superior do gráfico, o qual corresponde ao sinal de corrente obtido no anel, tem-se a detecção do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), um dos produtos possíveis da RRO. Para o Printex 6L, nota-se que o sinal de corrente do anel cresce com a rotação. Tal fato pode ser explicado pela maior produção de H_2O_2 causada pelo maior fluxo de O_2 disponível na superfície do disco.

O catalisador Vulcan 20% Pt também foi avaliado por voltametria de varredura linear. Este material é o padrão para a reação via 4 elétrons. A faixa de potencial utilizada para este material foi de 1,0 V a -0,10 V.

Figura 12: Voltamogramas lineares para o carbono e Vulcan 20% Pt em solução 0,1 mol L⁻¹ de K_2SO_4 + 0,1 mol L⁻¹ de H_2SO_4 saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 1,0 V a -0,10 V.

Fonte: Autoria própria

O comportamento da resposta de corrente do disco e do anel obtido para o padrão 4 elétrons está ilustrado na Figura 12. Observa-se o aumento do sinal de corrente no disco quando aumenta a rotação do eletrodo. Também é possível observar três regiões com cinéticas diferentes: uma entre 1,0 V e 0,60 V com cinética regida por transporte de carga; uma entre

0,60 V e 0,20 V, a qual apresenta controle misto (transporte de massa e de carga); e outra entre 0,20 V e -0,10 V cuja cinética se dá por transferência de massa e se observa a corrente limite difusional.

Para a resposta de corrente obtida no anel para o padrão 4 elétrons, apresentada na Figura 12, observa-se corrente máxima de 6 μA e não se observa o aumento significativo da corrente quando ocorre o aumento da rotação. Estes fatos explicitam o favorecimento da formação de água proporcionado por este material.

Comparando os resultados expostos nas Figuras 11 e 12, pode-se ressaltar a diferença de valores de corrente coletados tanto no disco quanto no anel para estes materiais. O padrão 2 elétrons possui valor de corrente do disco menor do que o padrão 4 elétrons. No entanto, o valor de corrente do anel para o Printex 6L é muito superior ao obtido para a platina. Estes fatos confirmam que o material que contém platina não favorece a formação de H_2O_2 . Desta forma, o comportamento observado para estes dois materiais estão em conformidade com o esperado pela teoria de processos hidrodinâmicos para o uso do RRDE.^{49,50}

Os catalisadores modificados com ftalocianina de prata foram analisados pela técnica de voltametria de varredura linear no intervalo de potencial de 0,20 V a -0,70 V com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} nas rotações 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm. Os perfis obtidos para cada material estão ilustrados nas Figuras 13 a 16.

Figura 13: Voltamogramas lineares para o catalisador 0,5% Ft-Ag em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 13 estão ilustrados os voltamogramas lineares obtidos para o material 0,5% Ft-Ag. Assim como para o Printex 6l e Vulcan 20% Pt, pode-se destacar três regiões de potencial, para as quais a cinética é determinada por fatores de diferentes. A primeira delas é a região entre 0,20 V e -0,30 V, cuja cinética é dada por transporte de carga. Entre os potenciais -0,30 V e -0,50 V, tem-se a cinética controlada tanto por transporte de carga quanto por transporte de massa. A partir do potencial -0,50 V até potenciais mais negativos, o controle da cinética é dado pelo transporte de massa e é possível observar a corrente limite difusional.

Para os valores de corrente obtidas no disco, é possível observar que estes aumentam quando aumenta a rotação imposta ao eletrodo de trabalho. Também é possível notar que o sinal de corrente é menor do que o obtido para o material utilizado como padrão 4 elétrons neste trabalho.

As respostas de corrente obtidas no anel para as diferentes rotações do eletrodo apresentam aumento ao aumentar a rotação, no entanto este aumento não se dá de forma significativa. Além disso, tem-se que os valores de corrente coletados são maiores do que os observados para o padrão 4 elétrons, mas são bem menores do que os correspondentes ao Printex 6L.

Para os valores de corrente em diferentes rotações coletados no anel para o material 0,5% Ft-Ag, é possível observar um comportamento atípico: não ocorreu aumento no valor de corrente ao aumentar a rotação. Este dado é reprodutível, tendo sido atestado em triplicata. Tal fato pode ser explicado pela formação de microbolhas no disco, fazendo com que a área do eletrodo diminua e, assim, tenha menor eletrogeração de peróxido de hidrogênio, o qual é detectado no anel.

Um exame preliminar dos resultados obtidos para o material 0,5% Ft-Ag sugere, uma vez que houve diminuição da resposta de corrente no disco em relação a ambos os padrões e que não houve produção significativa de H_2O_2 , que este material não é bom catalisador para RRO. No entanto, ainda é necessário atestar matematicamente este comportamento observado.

Os voltamogramas lineares obtidos para o material 1% Ft-Ag estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Voltamogramas lineares para o catalisador 1,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,20 V a -0,70 V.

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 14 os voltamogramas lineares correspondentes ao material 1% Ft-Ag. Para este catalisador, destacaram-se três regiões de potencial diferentes. Para a região entre 0,20 V e -0,15 V, tem-se que a cinética é determinada pelo transporte de carga. Entre os potenciais -0,15 V e -0,50 V, tem-se a cinética controlada tanto por transporte de carga quanto por transporte de massa. Para potenciais mais negativos do que -0,50 V a cinética responde por transporte de massa e é possível observar a corrente limite difusional.

Os valores de corrente coletados no disco aumentam quando aumenta a rotação imposta ao RRDE. Além disso, observa-se que o sinal de corrente é menor do que o obtido para o padrão 4 elétrons. Ainda é possível destacar que, para o sinal de corrente obtido para o anel, ocorre o aumento da resposta de corrente ao aumentar a rotação do eletrodo de trabalho. Outro dado interessante é o aumento do valor da corrente obtido no anel em relação ao padrão 4 elétrons e ao material 0,5% Ft-Ag.

Os voltamogramas lineares correspondentes ao material 3% Ft-Ag estão ilustrados na Figura 15.

Figura 15: Voltamogramas lineares para o catalisador 3,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,7 V.

Fonte: Autoria própria

A partir dos voltamogramas lineares do material 3% Ft-Ag ilustrados na Figura 15, é possível observar, para os valores de corrente coletados no disco, que estes aumentam quando aumenta a rotação imposta ao RRDE. Tal comportamento também é observado para o sinal de corrente coletado no anel. Além disso, ocorre o aumento da resposta de corrente no anel em relação aos outros materiais modificados já apresentados e também ao padrão 4 elétrons. O sinal obtido no disco possui valor menor do que o obtido para o Vulcan 20% Pt.

Observando os dados contidos na Figura 15, destacam-se regiões de potencial em que a cinética é determinada por transporte de carga (0,20 V a -0,15 V), em que a cinética é controlada tanto por transporte de carga quanto por transporte de massa (-0,15 V a -0,50 V) e

também existe o intervalo em que a cinética está sob regime de transporte de massa (potenciais mais negativos do que -0,50 V).

O comportamento eletrocatalítico do material 5% Ft-Ag foi analisado por voltametria de varredura linear. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 16.

Figura 16: Voltamogramas lineares para o catalisador 5,0% Ft-Ag em solução 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ saturada com oxigênio e frequências de rotação 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,7 V.

Fonte: Autoria própria

Observando os voltamogramas lineares do material 5% Ft-Ag presentes na Figura 16, pode-se notar que os valores de corrente coletados no disco aumentam quando aumenta a rotação do eletrodo de trabalho. Este comportamento é observado no anel para as rotações 100, 400 e 900 rpm. Para as frequências 1600 e 2500 rpm, têm-se respostas muito próximas entre si e semelhante à rotação 900 rpm. Tal fato pode ser explicado pela presença de bolhas na superfície do disco, o que limita a quantidade de peróxido de hidrogênio eletrogerado. Pode-se destacar também que o sinal de corrente do disco é semelhante aos obtidos para os

material utilizado como padrão 2 elétrons neste trabalho. Já o sinal de corrente do anel é maior do que o obtido para padrão 4 elétrons e menor do que o correspondente ao Printex 6L.

Em relação a cinética, é possível destacar três regiões de potencial sob regimes diferentes. A primeira é determinada por transporte de carga e pode ser observado entre os potenciais 0,20 V a -0,20 V. Outra região é controlada tanto por transporte de carga quanto por transporte de massa e se encontra entre -0,20 V a -0,50 V. A terceira região está sob regime de transporte de massa e é observada em potenciais mais negativos do que -0,50 V.

Na Figura 17 estão ilustrados os voltamogramas de varredura linear obtidos para os materiais modificados com ftalocianina de prata na rotação de 900 rpm para comparar os resultados.

Figura 17: Voltamogramas lineares para o carbono Printex 6L e catalisadores contendo 0,5, 1, 3 e 5% de modificador em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com oxigênio e RRDE rotacionando a 900 rpm no intervalo de potencial 0,2 V a -0,8 V.

Fonte: Autoria própria

Observando os resultados contidos no gráfico da Figura 17, é possível afirmar que houve deslocamento de potencial significativo dos perfis voltamétricos correspondentes aos materiais 0,5% Ft-Ag e 5,0% Ft-Ag em relação ao carbono Printex 6L. Este deslocamento de potencial se deu para potenciais mais negativos do que o observado para o padrão 2 elétrons, tornando a demanda energética para RRO maior. Também é possível notar que os valores de corrente obtidos no disco dos materiais modificados são bem próximas às coletadas para o carbono Printex. Já os sinais de corrente correspondentes ao anel se diferem de forma que o material com 0,5% Ft-Ag apresenta a menor corrente, os materiais que contêm 1% e 5% de Ft-Ag possuem respostas parecidas, que são maiores que a observada para o material anterior. O material com 3% de Ft-Ag apresentou o valor de corrente mais elevado entre os materiais modificados, porém, ainda é menor do que o valor obtido para o Printex 6L.

Considerando os resultados obtidos na técnica de voltametria de varredura linear dos materiais modificados e dos padrões 2 e 4 elétrons adotados, realizou-se o cálculo de eficiência de corrente correspondente a eletrogeração do H_2O_2 (H_2O_2 %) e também calculou-se o número de elétrons trocados (n_t).

Para calcular a eficiência de corrente para o peróxido de hidrogênio, considerou-se que os valores de corrente coletados no anel são relacionados à redução via 2 elétrons do oxigênio ($i_a = N \times i_{H_2O_2}$), enquanto a corrente do disco é resultado da soma das correntes provenientes dos mecanismos via 2 e 4 elétrons ($i_d = i_{H_2O} + i_{H_2O_2}$). Além disso, pode-se considerar o cálculo de fluxos molares para calcular a fração de formação de H_2O_2 , de modo que⁵⁰:

$$X_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2(2e)}}{n_{O_2(4e)} + n_{O_2(2e)}} \quad (I)$$

Uma vez que

$$n_{O_2(2e)} = \frac{i_{H_2O_2}}{2F} \text{ e } n_{O_2(4e)} = \frac{i_{H_2O}}{4F}$$

Obtemos

$$X_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2(2e)}}{n_{O_2(4e)} + n_{O_2(2e)}} = \frac{\frac{2i_a}{N}}{i_d + \left(\frac{i_a}{N}\right)} \quad (II)$$

Multiplicando a equação (III) por 100 a fim de se obter um resultado percentual, tem-se:

$$H_2O_2 \% = \frac{\frac{200i_a}{N}}{i_d + (\frac{i_a}{N})} \quad (III)$$

Onde, $H_2O_2\%$ é a eficiência de corrente do peróxido de hidrogênio, i_a é a corrente coletada no anel, i_d é a corrente coletada no disco e N é o coeficiente de coleção do RRDE ($N = 0,37$ fornecido pelo fabricante).

O número de elétrons trocados foi calculado multiplicando o número máximo de elétrons trocados (4) pela fração que relaciona a corrente do disco pela corrente total, como mostra a equação (IV)

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

Sendo, n_t o número de elétrons trocados, i_d a corrente coletada no disco, i_a a corrente coletada no anel e N o coeficiente de coleção do RRDE ($N = 0,37$).

O valor de N utilizado nas equações (III) e (IV) é dado pelo fabricante. No entanto, este foi calculado para o eletrodo industrial, que possui a superfície do disco plana. Pensando nisso, Trevelin, em 2016, fez o estudo do valor do coeficiente de coleção para o RRDE com o depósito da microcamada de Printex 6L em comparação ao eletrodo plano de carbono vítreo. O resultado obtido mostra que a presença da microcamada não interfere significativamente no valor de N , podendo ser utilizado o valor fornecido pelo fabricante.⁵¹

Desta forma, substituindo os valores de corrente coletados na técnica de voltametria de varredura linear para a rotação de 900 rpm nas equações (III) e (IV), temos:

Figura 18: Gráficos referentes às equações de eficiência de corrente para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (a) e número de elétrons trocados (b) confeccionado a partir dos resultados de voltametria de varredura linear com velocidade de rotação 900 rpm do carbono Printex 6L e dos materiais modificados com ftalocianina de prata.

Fonte: Autoria própria

Podem-se observar na Figura 18 os gráficos referentes à eficiência de corrente para o peróxido de hidrogênio (a) e o número de elétrons trocados (b), ambos em função do potencial. A faixa de potencial escolhida para a escala do gráfico abrange regiões vizinhas ao potencial em que se atinge a corrente limite. Neste intervalo ocorre a maior produção de peróxido de hidrogênio, sendo a melhor região para análise do caráter eletrocatalítico de cada material. Nota-se que as variáveis estudadas se apresentam praticamente constante no intervalo apresentado. Desta forma, escolheu-se o potencial -0,50 V para explicitar os valores na Tabela 1 e comparar os resultados, exceto para o padrão 4 elétrons, cujo potencial avaliado foi 0,20 V.

Tabela 1: Valores de eficiência de corrente para H_2O_2 ($H_2O_2\%$) e número total de elétrons trocados (n_t) para Printex 6L, Vulcan 20% Pt e materiais modificados com ftalocianina de prata.

	Printex 6L	Vulcam 20% Pt	0,5% Ft-Ag	1% Ft-Ag	3% Ft-Ag	5% Ft-Ag
H_2O_2 %	92%	3,7%	62%	76%	89%	69%
n_t	2,1	3,9	2,8	2,4	2,2	2,6

De acordo com a Tabela 1, tem-se que a eficiência de corrente alcançada para o carbono sem adição de modificador, Printex 6L, é de 92%. Deste valor, pode-se tirar a conclusão de que 92% da corrente coletada é devido a redução de O_2 a H_2O_2 , por conseguinte, 8% da

corrente corresponde a produção de água. Em contrapartida, a eficiência de corrente referente à produção de H₂O₂ calculada para o Vulcan 20% Pt foi de 3,7%, um valor muito baixo, mas já esperado uma vez que este material foi utilizado como padrão do mecanismo via 4 elétrons. Para os materiais que possuem ftalocianina de prata incorporada à matriz de carbono amorfo, obtiveram-se eficiência de corrente muito superior ao padrão 4 elétrons e abaixo do valor obtido para o padrão 2 elétrons, com destaque para o material modificado 3% Ft-Ag, o qual apresentou eficiência de corrente 89%, muito próxima ao do Printex 6L.

Ainda observando a Tabela 1, pode-se destacar o valor de número de elétrons trocados, sendo 2 elétrons o valor mínimo e 4 o valor máximo possível. Para os materiais escolhidos como padrão de comparação, têm-se valores condizentes com o esperado. Para o Printex 6L obteve-se $n_t = 2,1$ e $3,9$ para o Vulcan 20% Pt. Os materiais modificados com ftalocianina de prata apresentaram número de elétrons trocados iguais a 2,8 (0,5% Ft-Ag), 2,4 (1% Ft-Ag) e 2,6 (5% Ft-Ag), com destaque para o material 3% Ft-Ag, para o qual se observou $n_t = 2,2$. Os valores decimais obtidos para o número de elétrons trocados não indicam que a reação de redução ocorreu com ganho de 2 elétrons mais parte de um terceiro, e sim que tanto reações com 2 elétrons quanto reações com 4 elétrons ocorreram, de modo que a quantidade média final obtida foi um valor fracionado.

Para analisar comparativamente os resultados obtidos na técnica de voltametria de varredura linear, utilizaram-se curvas i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$, as quais fornecem a tendência de favorecimento da RRO a partir da equação⁴⁸:

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

Onde “ i ” é a corrente coletada no disco, “ i_k ” é a corrente cinética e “ i_D ” é a corrente de difusão. Na segunda igualdade da equação tem-se que a corrente de difusão pode ser reescrita em termos da multiplicação da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{1/2}$) e a constante B , que é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de i^{-1} vs. $\omega^{1/2}$, conhecido como gráfico de Koutecký-Levich. A corrente de difusão e a corrente cinética estão descritas pelas Equações (VI) e (VII), respectivamente⁴⁸:

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

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

Sendo n o número de elétrons, F a constante de Faraday, A a área do disco do eletrodo, D o coeficiente de difusão do O_2 , ν a viscosidade cinemática da solução eletrólito suporte, C_{O_2} a concentração de O_2 dissolvida na solução eletrólito suporte e k a constante de velocidade da RRO.⁴⁸

Observando as equações (VI) e (VII), nota-se que, uma vez que a solução eletrólito de suporte é a mesma, as grandezas presentes nessas equações passam a ser constantes, com exceção do número de elétrons trocados, cujo valor depende do catalisador estudado. Desta forma, é viável averiguar o direcionamento da RRO para diferentes materiais por meio de comparação do coeficiente angular da curva Koutecký-Levich de cada um.⁴⁸

Figura 19: Curvas de Koutecký-Levich obtidas para os materiais modificados com diferentes teores de ftalocianina de prata em comparação com Printex 6L e Vulcan 20% Pt considerando as rotações 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm para os mesmos potenciais avaliados em Tabela 1.

Fonte: Autoria própria

A Figura 19 ilustra as curvas de Koutecký-Levich obtidas para os materiais estudados. Comparando a inclinação das retas correspondentes aos materiais modificados com as dos padrões dois e quatro elétrons, tem-se que os materiais que contêm ftalocianina de prata se assemelham mais ao Printex 6L do que à platina. Este resultado condiz com os obtidos para o cálculo de eficiência de corrente e número de elétrons trocados.

A fim de comparar quantitativamente os coeficientes angulares das retas expostas na Figura 19, confeccionou-se a Tabela 2.

Tabela 2: Dados comparativos da curva de Koutecký-Levich

	E (V)	Coefficiente angular	R^2
Vulcan	-0,30	26277	0,9999
Printex	-0,45	50539	0,9931
1% Ft-Ag	-0,40	47190	0,9986
3% Ft-Ag	-0,45	49028	0,9997
5% Ft-Ag	-0,40	44633	0,9906

Os dados expostos na Tabela 2 mostram que, de fato, o comportamento eletrocatalítico dos materiais modificados com ftalocianina de prata se aproximam mais ao padrão 2 elétrons do que ao 4 elétrons. Além disso, pode-se observar a semelhança do coeficiente angular das retas correspondentes ao Printex 6L e ao material 3% Ft-Ag, mostrando que estes possuem comportamento similar, o que também é observado nos resultados obtidos anteriormente.

4.3. Análise Morfológica

Obtiveram-se micrografias óticas da superfície do RRDE com microcamada sobre o disco do material 5% Ft-Ag recoberta com Nafion[®] 1%. As micrografias foram feitas antes e depois de aplicadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Esta análise foi feita com o intuito de verificar se a realização dos estudos eletroquímicos promoveu o desprendimento da microcamada.

Figura 20: Micrografias do centro da microcamada porosa do material 5% Ft-Ag pré (a) e pós (b) experimentos de votametria cíclica e voltametria de varredura linear com aumento de 200 X.

(a)

(b)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 20, podem-se observar regiões de aglomeração de material. Tal fato condiz com as observações feitas durante os experimentos realizados para este trabalho, uma vez que a tendência de aglomeração deste material levou o presente autor a optar por depositar a microcamada em duas alíquotas em vez de uma única para diminuir o tempo de secagem e, assim, minimizar os aglomerados de modificador. As regiões mais claras observadas são referentes ao Nafion[®] utilizado sobre o catalisador com o intuito de prender a microcamada à superfície do carbono vítreo. Comparando as Figuras 20 (a) (antes dos experimentos) e (b) (após os experimentos), pode-se perceber que não houve desprendimento da microcamada com a realização dos experimentos eletroquímicos.

Considerando os resultados até aqui discutidos, pode-se evidenciar a diminuição da propriedade catalítica do Printex 6L para eletrogeração de peróxido de hidrogênio ao modificar a matriz com ftalocianina de prata nas proporções estudadas. No entanto, o material contendo 3% do modificador apresentou eficiência de corrente e número de elétrons trocados bem próximo ao padrão 2 elétrons utilizado neste trabalho.

5. CONCLUSÕES

Primeiramente, os resultados obtidos para a análise de FRX mostraram que o método utilizado para preparar os catalisadores modificados com ftalocianina de prata foi eficaz. Tal fato foi comprovado pelo aumento no sinal dos picos proporcional ao aumento do teor de modificador matriz Printex 6L, obtendo-se, assim, valor satisfatório de coeficiente de regressão linear.

Em relação aos experimentos eletroquímicos, foram realizados experimentos de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Para a primeira técnica, a qual foi utilizada para caracterizar e estabilizar a microcamada, observou-se que ocorre o aumento de resposta de corrente dos picos com o aumento do teor do modificador. Além disso, os picos presentes nos voltamogramas dos catalisadores modificados com ftalocianina de prata desaparecem após os primeiros ciclos, indicando que ocorre perda de impurezas. O material modificado com ftalocianina de prata não apresenta processos redox no centro metálico.

O uso da técnica de voltametria de varredura linear teve o objetivo de observar o perfil voltamétrico dos materiais, a fim de determinar a ocorrência de deslocamento de potencial em relação ao Printex 6L, bem como coletar os dados necessários para os cálculos de eficiência de corrente, número de elétrons trocados e confecção das curvas de Koutecký-Levich. Os voltamogramas de varredura linear mostraram deslocamento de potencial em relação ao Printex 6L para os materiais modificados com 0,5% e 5,0% de ftalocianina de prata. Em relação à eficiência de corrente, não se observou aumento da mesma em relação ao padrão 2 elétrons (H_2O_2 % = 92%) para nenhum dos catalisadores. Para o padrão 4 elétrons (H_2O_2 % = 3,7%), os valores H_2O_2 % obtidos para os materiais modificados não foram menores nem próximos a 3,7 %. O mesmo comportamento foi observado para o número total de elétrons trocados. No entanto, os resultados obtidos para o modificador 3% Ft-Ag (H_2O_2 % = 89% e $n_t = 2,2$) se mostrou muito próximo aos obtidos para o Printex 6L, revelando o favorecimento do mecanismo via dois elétrons para este material.

As curvas de Koutecký-Levich comparam os materiais estudados pela inclinação da reta obtida para cada um. Desta forma, confirmaram-se os resultados de H_2O_2 % e n_t obtidos para o material 3% Ft-Ag, que apresentou coeficiente angular muito próximo ao do Printex 6L. Além disso, foi possível observar comportamento próximo ao Printex 6L para o material 1% Ft-Ag.

Desta forma, os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a ftalocianina de prata não é um bom modificador de carbono amorfo para eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução do oxigênio. Portanto, este material não é interessante, do ponto de vista tecnológico, para ser utilizado na produção de eletrodos de difusão gasosa com o intuito de produzir H_2O_2 in situ, o que tem sido uma das principais linhas de pesquisa do GPEA (Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais).

6. REFERÊNCIAS

1. YEAGER, E., Electrocatalysts for O₂ reduction, **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.
2. REIS, R. M. **Estudos eletroquímicos da reação de redução de oxigênio utilizando catalisadores a base de carbono contendo ftalocianinas metálicas**. 2013. Tese (doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
3. CARNEIRO, J. F. **Eletrocatalisadores para reação de redução do O₂ visando produção eletroquímica de H₂O₂: síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados (Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂) incorporados em carbono Printex 6L e em grafeno**. 2015. Tese (doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
4. 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 (8), p. 2842-2851, 2011.
5. BARROS, W. R. P.; Wei, Q.; ZHANG, G.; SHUHUI, 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
6. REIS, R. M.; VALIM, R. B.; ROCHA, R. S.; LIMA, A. S.; CASTRO, P. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V.; “The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid medium”; **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 1-6, 2014.
7. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; S.; LANZA, M. R. V.; LEITE, E. R.; CODEIRO, M. A. I.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C.; “Influence of the preparation method and the support on H₂O₂ electrogeneration using cerium oxide nanoparticles”; **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 339-343, 2013.
8. VALIM, R. B.; REIS, R. M.; CASTRO, P. S.; LIMA, A. S.; ROCHA, R. S.; BERTOTTI, M.; LANZA, M. R. V.; “Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrode modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support”; **Carbon**, v. 61, p. 236–244, 2013
9. REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; “Electrogeneration of H₂O₂ in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in Printex 6L carbon”; **ECS Transactions**, v. 43 (1), p. 103–109, 2012.

10. 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. 722-723, p. 32–37, 2014.
11. ATKINS, P., JONES, L., **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, 3ª Ed, p. 559-561, 2007.
12. WANG, F., HU, S., “Studies of electrochemical reduction of dioxygen whit RRDE”, **Electrochimica Acta**, 51, 4228 – 4235, 2006.
13. YEAGER, E., “Dioxygen electrocatalysis: Mechanisms in relation to catalyst structure”; **Journal of Molecular Catalysis**. v. 38, n. 1-2, p. 5-25, 1986.
14. KINOSHITA, K. **Electrochemical oxygen technology**. New York, John Wiley & Sons. p. 448.
15. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARD, M., “Tecnologia de células a combustível”. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 538-546, 2000.
16. SONG, C.; ZHANG, J., Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications**. Londres: Springer-Verlag, 2008, 89-134
17. LUCIO, F. C. S., **Atividade eletrocatalítica de pós ultrafinos de $Pt_{(1-y)}Sn_yO_z$ preparados pelo processo Pechini para oxidação de etanol**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
18. SANCHES, C. D., **Desempenho eletrocatalítico de eletrodos recobertos com filmes de quitosana frente a reação de redução de oxigênio em meio alcalino**. 2009. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
19. NOGUEIRA, J. A., **Instabilidades cinéticas em células a combustível – oscilações de potencial em PEMFC com ânodo de Pd-Pt/C ou Pd/C e em DMFC**. 2015. Dissertação (mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
20. KORDESCH, K., HACKER, V., BACHHIESL, U., Direct methanol-air fuel cells with membranes plus circulating electrolyte” **Journal of Power Sources**, v. 96, p. 200-203, 2001.

21. YANG, H., ALONSO-VANTE, N., LGER, J-M., LAMY TAILORING, C., “Structure, and activity of carbon-cupported nanosized Pt–Cr alloy electrocatalysts for oxygen Reduction in pure and methanol-containing electrolytes”, **Journal of Physical chemistry**, v. 108 (6), p. 1938-1947, 2004.
22. SALGADO, J. R. C., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R., “Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells”, **Journal Power Sources**, v. 141, p. 13-18, 2005.
23. LOPES, T., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E.R., “Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5563-5570, 2008.
24. DRILLET, J. F., FRIEDEMANN, A. E, J., SCHNYDER, R. K., SCHMIDT B. V. M, “Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution”, **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1983-1988, 2002.
25. YANO, H., KATAOKA, M., YAMASHITA, H., UCHIDA, H., WATANABE, M., “Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported Pt–M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) Alloys Prepared by Nanocapsule Method”, **Langmuir**, 23, 6438-6445, 2007.
26. YANG, Y., ZHOU, Y., “Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 271-278, 1995.
27. SALOMÉ, S., REGO, R., OLIVEIRA, M. C., “Development of silver gas difusion electrode for the oxygen reduction reaction by electrodeposition”, **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 109-115, 2013.
28. CHATENET, M., GENIES-BULTEL, L., AUROSSEAU, M., DURAND, R., ANDOLFATTO, F., “Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide – comparison with platinum”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 1131-1140, 2002.
29. ABREGO-MARTÍNEZ, J. C., WANG, Y., MENDONZA-HIOZAR, L. H., LEDESMA-GARCIA, J., CUERVAS-MUNIZ, F. M., MOHAMEDI, M., ARRIAGA, L. G., “Mixed-reactant ethanol fuel cell using an electrochemically deposited Ag@Pt tolerant cathod”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 23417-23424, 2016.
30. HERNÁNDEZ-RODRIGUES, M. A., GOYA, M. C., ARÉVALO, M. C., RODRÍGUEZ, J. L., PASTOR, E., “Carbon supported Ag and Ag-Co catalysts tolerant to methanol and

ethanol for oxygen reduction reaction in alkaline media”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 19789-19798, 2016.

31. 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 H_2O_2 em meio ácido**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

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

33. BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V.; “Estudo da degradação de ranitidina via H_2O_2 eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa”; **Química Nova**, v. 32 (1), p. 125–130; 2009.

34. BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V.; “Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H_2O_2 eletrogerado/Fenton em reator eletroquímico”; **Química Nova**, v. 32 (2), p. 354–358, 2009.

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

36. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; GAUBEUR, I.; CALEGARO, M. L.; S.; 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, p. 479-486, 2013.

37. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; DE SOUZA, R. F. B.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; CALEGARO, M. L.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C.; “Degradation of dipyrone via advanced oxidation process using a cerium nanostructured electrocatalyst material”; **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 256-261, 2013.

38. BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; STETER, J. R.; FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; “Degradation of dipyrone by electrogenerated H_2O_2 combined with Fe^{2+} using a modified gas diffusion electrode”; **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161 (14), p. H867–H873, 2014.

39. BARROS, W. R. P.; BORGES, M. P.; REIS, R. M.; ROCHA, R. S.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V.; “Degradation of dipyrone by the electro-Fenton process in an

electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode”; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25 (9), p. 1673–1680, 2014.

40. 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. 722-723, p. 46–53, 2014.

41. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; MORAES, A.; De Souza, R. F. B.; GAUBEUR, I.; OLIVEIRA, R. T. S.; ANTONIN, V. S.; MALPASS, G. R. P.; ROCHA, R. S.; CALEGARO, M. L.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C.; “Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis”; **Applied Catalysis A: Generals**, v. 411-412, p. 1-6, 2011

42. 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 (1-2), p. 63-67, 2007.

43. ZAGAL, J. H., TANAKA, A. A., DOS SANTOS, J. R., LINKOUS, C.A., **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, p. 13-30, 1992

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

45. F. BECK, The redox mechanism of the chelate-catalysed oxygen cathode, **Journal of applied electrochemistry**, v. 7, p. 239-245, 1977.

46. EMELÉUS, H. J., SHARPE, A. G., “Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry”, New York and London, Academic Press, v. 7, p.64 , 1965.

47. ZAGAL, J. H., GULPPI, M. ISAACS, M., CÁRDENAS-JIRÓN, G., AGUIERRE, M. J., “Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metallophthalocyanines”, *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 1349-1357, 1998.

48. OPEKAR, F., BERAN, P., “Rotating Disk Electrodes”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 69, p. 1-105, 1976.

49. BARD A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York, John Wiley & Sons, p. 856.

50. BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. Electrochemica: Princípios, métodos e aplicações. New York, Oxford University Press. P. 471.

51. TREVELIN, L. C. **Síntese de óxidos metálicos binários suportados em carbono amorfo (Printex 6L) para a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).** 2016. Dissertação (mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.