UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RICARDO BERTHOLO VALIM

**Desenvolvimento e aplicação de eletrodos de
difusão gasosa (EDG) modificados com óxidos
bimetálicos de Ru e Nb em carbono amorfo para a
eletrogeração de H_2O_2**

São Carlos

2016

Ricardo Bertholo Valim

**Desenvolvimento e aplicação de eletrodos de difusão gasosa (EDG)
modificados com óxidos bimetálicos de Ru e Nb em carbono amorfo para a
eletrogeração de H₂O₂**

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

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2016

Dedicatória

Dedico esta tese a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a construção desse trabalho. Aos meus pais pelo apoio incondicional e constante, ao meu amigo e orientador Marcos, aos meus amigos e companheiros profissionais que estão ou já estiveram no grupo GPEA.

Dedico também este trabalho ao Instituto de Química de São Carlos, por todo o conhecimento adquirido em 11 anos de vínculo com a universidade. Desejo que este material seja útil a todos que o consultarem.

Agradecimentos

Neste trecho agradeço a todos aqueles que me acompanharam durante a criação, desenvolvimento e finalização deste projeto de doutorado, cada um a sua maneira, nesta que considero como uma das mais importante parte da minha vida. A realização deste trabalho foi mais do que aprendizado acadêmico, foram 4 anos de aprendizagem sobre a pesquisa e sobre confiança em minhas capacidades.

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, Onofre e Antonia, pela paciência e amor que tiveram nos momentos mais difíceis dessa etapa profissional, principalmente por acreditarem em mim e me incentivarem a continuar sempre. Ao meu orientador, Marcos, pelas orientações no trabalho e principalmente pela amizade que foi construída e consolidada nesses seis anos de convivência, desde o início do mestrado. Agradeço também pelos ensinamentos sobre a vida, sou muito grato e hoje tenho certeza da carreira que quero seguir graças a ele.

Aos amigos: Robson, Leandro (House), Guilherme (Morcego), Erik (Emo), Lucas (Magali), Paulo (C.S.), Caio (Barca), Gabriel (Tropeço), Jussara (Ju), Fernando (Lindo), Alysson, Juliana Steter, Juliana (a outra Ju), Geiser (Gladson), José Augusto (Guto - Fima), Matheus (Kronka), Paulo, Vanessa Vasconcelos, Livia e Richard (Gringo), obrigado pela ajuda, conselhos, paciência e por me ouvir. Cada um contribuiu a sua maneira, com intensidades diferentes, com motivações diferentes, mas sempre com carinho e respeito. Amigos tanto dentro quanto fora do laboratório, que me acompanharam o tempo todo, obrigado!

Epígrafe:

“We can’t solve problems by using the same kind of thinking we used when we created them” - Albert Einstein

“No fim dá certo, mas até lá...” - Autoria própria.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas a atividade e seletividade de materiaisbimetálicos de rutênio e nióbio, adicionados em matriz de carbono do tipo Printex 6L, para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução de oxigênio. Os materiais foram caracterizados por aplicação de técnicas eletroquímicas em microcamada porosa e em eletrodos de difusão gasosa, em meio ácido. Foram realizados estudos de caracterização física e morfológica dos materiais para a compreensão dos possíveis óxidos formados em substrato de carbono, por análises de difração de Raios-X, por fluorescência de Raios-X, por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia. Por caracterização eletroquímica em microcamada porosa, o material com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ em carbono foi escolhido como o material com maior seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, com eficiência de corrente calculada de 84,6%, em potencial aplicado de -0,515 V (vs. Ag/AgCl), sendo posteriormente estudado em eletrodo de difusão gasosa, por cronopotenciometria, com concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado de 210,74 mg L⁻¹, em 90 minutos de experimento, com uma densidade de corrente de -100 mA cm⁻², cerca de 24,5% maior quando comparada a eletrogeração de H₂O₂ detectada para a matriz de carbono térmico, sem adição de elementos metálicos, nas mesmas condições experimentais. Os resultados de constante cinética obtidos na mesma densidade de corrente aplicada de -100 mA cm⁻², foram: de 2,44 mg L⁻¹ min⁻¹ para o material com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, e de 1,78 mg L⁻¹ min⁻¹ para o eletrodo de difusão gasosa sem modificador.

Palavras-chave: Materiais bimetálicos, peróxido de hidrogênio, eletrogeração, eletrodos de difusão gasosa, carbono Printex 6L.

Abstract

In this work, the activity and selectivity of bimetallic materials composed by ruthenium and niobium, added on carbon matrix Printex 6L, for electrogeneration of hydrogen peroxide from oxygen reduction reaction. The materials were characterized by the application of electrochemical techniques in porous microlayer and gas diffusion electrodes, in acid medium. The physical and morphological characterization were made of the materials for understanding the possible metallic oxides formation in carbon substrate by analysis of X-rays diffraction, X-rays fluorescence, by scanning electron microscopy coupled by an energy-dispersive X-ray spectroscopy. For electrochemical characterization using porous microlayer, the material with 5.0% of $\text{Ru}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_x$ in carbon was chosen as the material with greater selectivity for the hydrogen peroxide electrogeneration, with calculated current efficiency of 84.6% in applied potential of -0.515 V (vs. Ag/AgCl), studied using a gas diffusion electrode, by chronopotentiometry, with obtained hydrogen peroxide concentration of 210.74 mg L^{-1} , at 90 minutes of experiment, with a the current density of -100 mA cm^{-2} , about 24.5% higher when compared with the hydrogen peroxide electrogeneration detected for a carbon matrix, without addition of metal elements, under the same experimental conditions. The results obtained for calculated kinetic constant, using the same applied current density of -100 mA cm^{-2} : $2.44 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for using the material with 5.0% $\text{Ru}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_x$, and $1.78 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for using the carbon matrix without modification.

Keywords: Bimetallic materials, hydrogen peroxide, electrogeneration, diffusion gas electrode, Printex L6 carbon.

Lista de Figuras

Figuras	Página
Figura 1: Mecanismo de reação de redução. Adaptado de Anastasijević et al.. ⁷	18
Figura 2: Ilustração da reação de redução de oxigênio em sítios ativos de carbono com grupamentos quinona, adaptado de Yeager, 1986. ²³	20
Figura 3: Modelos de RRO em diferentes tipos de ligação, em meio ácido. Adaptado de Conway e coautores. ²⁴	21
Figura 4: Representação do mecanismo de reação de formação do poliéster com o íon do metal na estrutura do polímero.	40
Figura 5: Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios com RRDE. (A) eletrodo rotatório de disco e anel, (B) e (E) contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Capilar de Luggin é representado pela letra (D) e a placa de vidro sinterizado que separa o compartimento do contra-eletrodo, pela letra (C) .	46
Figura 6: Fluxograma da preparação dos eletrodos de difusão gasosa.	48
Figura 7: Ilustração da célula eletroquímica com o EDG, eletrodos de referência e auxiliar, e o sistema de agitação mecânica.	49
Figura 8: Gráficos de voltametria cíclica obtidos para os carbonos: sem modificação; tratamento térmico e branco, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , em eletrólito de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e pH 2,0 (H ₂ SO ₄), saturado com N _{2(g)} . A seta indica o sentido de varredura.	53
Figura 9: Gráfico de voltametria cíclica comparativo entre os materiais com 5,0% Ru _{50%} Nb _{50%} O _z , 2,5% Nb _y O _z , 2,5% RuO ₂ e carbono térmico, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , em eletrólito de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e pH 2,0 (H ₂ SO ₄), saturado com N ₂ . A seta indica o sentido de varredura, começando pelo sentido de redução.	55
Figura 10: Gráfico de voltametria cíclica comparativo entre os materiais bimetálicos e do carbono térmico, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , em eletrólito de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e pH 2,0 (H ₂ SO ₄), saturado com N ₂ . A seta indica o sentido de varredura, começando pelo sentido de redução.	56
Figura 11: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico, no intervalo de +0,4 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ , em eletrólito de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ e pH 2,0 (H ₂ SO ₄), saturado com O ₂ . A seta indicam o sentido da varredura.	59

Figura 12: Gráfico de voltametria de varredura linear das amostras de carbono, no intervalo de +0,4 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com O₂. A seta indica o sentido de varredura no disco.

60

Figura 13: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico e dos materiais com 5,0 % Ru_{50%}Nb_{50%}O_z, 2,5% de RuO₂ e 2,5% Nb_yO_z, no intervalo de +0,4 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com O₂. A seta indica o sentido de varredura no disco.

62

Figura 14: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico, do material com 2,5% Nb_yO_z e do 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, no intervalo de +0,4 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com O₂. A seta indica o sentido de varredura no disco.

64

Figura 15: Gráfico de voltametria de varredura linear de todas as amostras, no intervalo de +0,2 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com O₂. As setas indicam o sentido de varredura.

65

Figura 16: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono vítreo, no intervalo de +0,5 V a -0,1 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de KCL com 1,6.10⁻³ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], saturado com N₂. As setas em vermelho indicam os valores de corrente limite difusional escolhidos para o disco e para o anel, a seta em preto indica o sentido de varredura no disco.

68

Figura 17: Gráfico de difração de Raios - X, do carbono térmico, com varredura no intervalo angular de 2θ = 10° a 90° e o padrão JCPDS para carbono, JCPDS#73-2096.

72

Figura 18: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais térmico, 2,5% Nb_yO_z e 10,0% Nb_yO_z com varredura no intervalo angular de 2θ = 10° a 90° e os padrões JCPDS para óxidos de nióbio, JCPDF#30-872 para Nb₂O₅ e JCPDF#9-235 para NbO₂.

73

Figura 19: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais: carbono térmico, 2,5% Ru_xO_z e 10,0% Ru_xO_z com varredura no intervalo angular de 2θ = 10° a 90° e o padrão JCPDF#40-1290 para RuO₂.

74

Figura 20: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais sintetizados e do Printex 6L tratado termicamente, com varredura no intervalo angular de 2θ = 10° a 90°.

75

Figura 21: Gráfico de FRX do carbono térmico e dos materiais com metais adicionados ao carbono, 2,5 % Nb_yO_z; 2,5 % Ru_xO_z e 5,0 % Ru_{50 %}Nb_{50 %}O_z em 3D.

77

Figura 22: Gráfico de FRX no intervalo de energia respectivo para $K\alpha$ e $K\beta$ dos materiais bimetálicos e do carbono térmico, em 3D.	78
Figura 23: Imagem de microscopias eletrônicas referentes ao carbono térmico com aumentos: (I) 10.000, (II) 25.000, (III) 50.000 e (IV) 100.000, com aceleração de 2,00 kV.	81
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura referente ao carbono térmico, para identificação do diâmetro de partícula, com magnitude de 150.000 e com aceleração de elétrons de 2,00 kV.	82
Figura 25: Gráfico da varredura por EDS e imagem de microscopia eletrônica de varredura, com identificação da área analisada por EDS, do substrato de carbono térmico, sobre placa de silício, magnitude de 10.000, com aceleração de elétrons de 10,00 kV.	83
Figura 26: Imagens de MEV para o material com 5% de $Ru_{05\%}Nb_{95\%}O_z$, com magnitude de aproximação de (I) 10.000; (II) 50.000, com aceleração de elétrons de 2,00 kV.	84
Figura 27: Gráfico da varredura por EDS e imagem por MEV, com identificação da área analisada por EDS, referente ao material com 5% de $Ru_{05\%}Nb_{95\%}O_z$, sobre placa de silício, magnitude de 10.000 com aceleração de elétrons de 10,00 kV.	85
Figura 28: Imagens de MEV referentes ao material com 5% de $Ru_{10\%}Nb_{90\%}O_z$, com magnitude de (I) 10.000 e (II) 50.000 e com aceleração de elétrons por aplicação de 2,00 kV.	86
Figura 29: Gráfico de EDS respectivo ao material com 5% de $Ru_{10\%}Nb_{90\%}O_z$, sobre placa de silício e microscopia com magnitude de 10.000, com aceleração de 10,00 kV.	87
Figura 30: Imagens de micrografias respectivas ao material com 5% $Ru_{25\%}Nb_{75\%}O_z$, com magnitude de (I) 10.000 e (II) 50.000 e aceleração de elétrons de 2,00 kV.	88
Figura 31: Gráfico de EDS do material com 5% de $Ru_{25\%}Nb_{75\%}O_z$ e respectiva imagem de microscopia, com magnitude de 50.000 e com aceleração de elétrons de 10,00 kV.	88
Figura 32: Imagens de MEV respectivas a amostra com 5% de $Ru_{50\%}Nb_{50\%}O_y$, com diferentes magnitudes de ampliação, de (I) 3.000, (II) 10.000, (III) 25.000 e (IV) 50.000, com aceleração de elétrons de 2,00 kV. O retângulo em laranja presente na imagem (I) representa a região escolhida para análise por EDS.	89
Figura 33: Resultados obtidos por EDS por varredura da área indicada em um retângulo, mostrada na imagem obtida por MEV da amostra com 5% $Ru_{50\%}Nb_{50\%}O_z$, com magnitude de 8.000, com aceleração de elétrons de 10,00 kV.	90
Figura 34: Fotografias de um dos eletrodos de difusão gasosa utilizados no estudo, sendo (I) EDG após retirada do molde; (II) EDG preparado para uso.	92

Figura 35: Gráficos de voltametria de varredura linear, aplicada em EDG de carbono térmico e em EDG do material com 5,0 % Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, no intervalo de -0,5 V a -3,0 V (vs. Ag/AgCl¹), com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com N₂ ou O₂, com pressão de gás de 0,2 bar. A seta indica o sentido de cada varredura.

93

Figura 36: Gráficos de cronopotenciometria com diferentes densidades de corrente aplicadas, utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, acidificado para pH = 2,0 com H₂SO₄ e O₂ pressurizado, para os materiais carbono térmico (a) e com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z (b), em 90 minutos de experimento.

95

Figura 37: Gráfico de comparação entre as concentrações medidas com 90 minutos de experimento, para cada densidade de corrente aplicada, utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, acidificado para pH = 2,0 com H₂SO₄ e O₂ pressurizado, para os materiais carbono térmico e com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z.

96

Figura 38: Gráfico de comparação entre as constantes cinéticas calculadas para cada densidade de corrente aplicada, para os materiais térmico e com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z.

98

Figura 39: Gráfico do consumo de energia (C.E.) [—●—] e concentração de peróxido de hidrogênio [—□—], em função do potencial aplicado, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O₂ no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

100

Figura 40: Gráficos de cronopotenciometria para estudo de repetibilidade, com densidade de corrente aplicada de 100 mA cm⁻², utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, acidificado para pH = 2,0 com H₂SO₄ e O₂ pressurizado, em 3 eletrodos com mesma composição de 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, em 90 minutos para cada experimento. (a) no mesmo eletrodo; (b) em três eletrodos com mesma composição.

102

Figura 41: Gráficos de voltametria cíclica obtidos para os materiais com (a) 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, (b) 5,0% Ru_{10%}Nb_{90%}O_z, (c) 5,0% Ru_{25%}Nb_{75%}O_z, (d) 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com N_{2(g)}. A seta indica o sentido de varredura.

114

Figura 42: Gráficos de voltametria de varredura linear obtidos para os materiais com (a) 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, (b) 5,0% Ru_{10%}Nb_{90%}O_z, (c) 5,0% Ru_{25%}Nb_{75%}O_z, (d) 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com N_{2(g)}. A seta indica o sentido de varredura.

116

Lista de Tabelas

Tabelas	Página
Tabela 1: Valores de coeficiente angular obtidos a partir da regressão linear dos gráficos de i_{Ld} vs. i_{LdA} , para o carbono vítreo, carbono térmico e para o material com 5,0% Ru _{05%} Nb _{95%} O _Z .	69
Tabela 2: Valores de eficiência de corrente e os valores de potencial aplicado para o máximo valor de I_a , para o carbono térmico e para os materiais bimetálicos.	70
Tabela 3: Tabela referente às porcentagens mássicas dos metais encontradas por FRX, em todas as amostras.	79

Lista de Abreviaturas e siglas

POAs -Processos Oxidativos Avançados.

UV-Vis - Faixa de frequência que compreende ao ultravioleta e o visível.

Foto-Fenton - Metodologia de degradação utilizando solução com sulfato de ferro e peróxido de hidrogênio e com incidência luminosa no comprimento de cada estudo.

In situ - síntese atrelada ao meio reacional.

EDG - Eletrodo(s) de Difusão Gasosa

RRO - Reação de Redução de Oxigênio

Ads. - adsorvido.

e⁻ - elétrons

(Q) - Quinonas

RRDE - do inglês: RotatingRing/Disk Electrode, do português: Eletrodo Rotatório de Disco e Anel.

PTFE - poli(tetrafluoretileno)

Lista de Símbolos

N - numero de coleção, trata-se da relação das áreas do disco e do anel de um RRDE.

(m/m) - relação mássica, entre a massa do soluto e a massa total da mistura de sólidos.

H₂O₂ % - Eficiência da geração de peróxido, em porcentagem.

I_a- corrente elétrica medida no anel do RRDE, em ampéres.

I_d - corrente elétrica medida no disco do RRDE, em ampéres.

ω - velocidade de rotação, em rotações por minuto.

rpm - rotações por minuto.

Pt/C - Platina depositada em matriz de carbono.

A - Área.

k_{ap} - Constante cinética aparente global.

Sumário	Página
1. Introdução	17
1.1. Reação de Redução de Oxigênio	18
1.1.1. Utilização de compostos orgânicos como modificadores	23
1.1.2 Utilização de compostos organometálicos como modificadores	27
1.1.3 Utilização de metais e óxidos metálicos na matriz de carbono	30
1.1.4 Materiais escolhidos	36
2. Objetivos do trabalho	38
3. Procedimento experimental	39
3.1.Síntese dos materiais em carbono	39
3.2.Caracterização física e morfológica dos materiais	42
3.2.1.Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia	43
3.2.2. Difração de Raios X	43
3.2.3.Fluorescência de Raios X	44
3.3.Caracterização eletroquímica dos materiais	44
3.3.1Preparação da amostra	44
3.3.2.Estudos voltamétricos em microcamada porosa	45
3.3.2.1. Estudo do coeficiente de coleção do RRDE	46
3.3.3. Eletrodos de difusão gasosa	47
3.3.4. Eletrogeração de H₂O₂ em EDG	48
4. Resultados e Discussão	51
4.1. Síntese de óxidos metálicos em carbono	51
4.2. Estudos voltamétricos dos materiais em RRDE	51
4.2.1. Estudos de voltametria cíclica em microcamada porosa	52
4.2.2. Estudo por voltametria de varredura linear (VL)	57
4.2.3. Cálculo de eficiência de corrente	69
4.3. Caracterização morfológica e estrutural dos materiais	71
4.3.1. Difração de Raios - X	71
4.3.2. Fluorescência de Raios - X	75
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura - Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia	79
4.4. Estudo em eletrodos de difusão gasosa	91

5. Conclusão	103
6. Referências utilizadas	105
7. Anexo 1	114

1. Introdução

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser considerado um dos reagentes mais utilizados na nossa sociedade atual, em vários setores como de alimentos e bebidas, em cosméticos, na higiene pessoal, na etapa de branqueamento do papel, na síntese de polímeros de uso geral, em desinfetantes para uso hospitalar e, atualmente, em processos alternativos no tratamento de água e esgoto, como os processos oxidativos avançados (POA). Atualmente, empresas como a EvonikDegussa do Brasil Ltda. e a Peróxidos do Brasil Ltda. (Solvay S.A) estão entre as maiores produtoras do H_2O_2 , com produção nacional superior a 100 mil toneladas de H_2O_2 por ano, pela EvonikDegussa do Brasil Ltda.¹

O peróxido de hidrogênio, descoberto e nomeado por Louis Jacques Thénard, em 1818, é produzido industrialmente por adaptações dos processos descritos por Kirchner e Vaughan, em 1975, conhecido como auto-oxidação de antraquinonas.^{2,3} O processo industrial proposto por Kirchner e Vaughan, consiste na adição de antraquinonas em solvente orgânico com saturação de $\text{H}_{2(g)}$, para reduzir os catalisadores orgânicos à forma antrahidroquinona. Em seguida, com a pressurização de $\text{O}_{2(g)}$, ocorre a auto-oxidação das antrahidroquinonas formadas, recuperando o catalisador orgânico e formando H_2O_2 em solução, até a concentração desejada.

Nesse processo de auto-oxidação da antraquinona, adicionam-se catalisadores metálicos denominados “carregadores de hidrogênio” para favorecer a redução das antraquinonas na presença de $\text{H}_{2(g)}$. Apesar de o processo industrial gerar peróxido de hidrogênio em grande escala, com eficiência comercial, nas aplicações citadas anteriormente, como no branqueamento do papel e em processos oxidativos avançados, é comum a adição de volumes desse reagente no meio reacional, por operadores ou adição mecanizada, sendo necessário um controle de manuseio, estocagem e transporte do H_2O_2 .

Todavia, em alguns processos que utilizam H_2O_2 , a adição em excesso pode diminuir a eficiência do processo industrial, como exemplo, nos processos oxidativos avançados que utilizam o H_2O_2 como precursor para a formação do radical $\bullet\text{OH}$ (molécula com reatividade superior ao H_2O_2 , aplicada na degradação de compostos

orgânicos), o excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional pode diminuir a eficiência de degradação dos contaminantes, devido a reação dos radicais hidroxila com o peróxido de hidrogênio adicionado, formando outro radical ($\text{HO}_2^\bullet$) ou água.^{4,5} Nesse contexto, se faz necessário o estudo de novos processos de geração do H_2O_2 que viabilizem a geração *in situ*.

Um dos mecanismos de reação de redução do oxigênio (RRO) pode resultar no produto peróxido de hidrogênio, entretanto, condições termodinâmicas e cinéticas são necessárias para que ocorra a geração de H_2O_2 , sendo necessário o estudo da RRO e o estudo de materiais seletivos para cada mecanismo.

1.1. Reação de Redução de Oxigênio

A reação de redução de oxigênio pode ser considerada como uma das reações mais importantes nos estudos de eletrocatalise, sendo aplicável em vários processos industriais, como em corrosão de superfícies, em conversores eletroquímicos de energia, como células a combustível e baterias do tipo metal/ar, em processos oxidativos avançados e em processos biológicos.⁶ Os mecanismos de reação que compreendem a RRO, propostos Anastasijević *et al.*, em 1987, são mostrados na Figura 1, a imagem foi adaptada para este trabalho, sendo apresentado apenas os mecanismos em meio ácido.⁷

Figura 1: Mecanismo de reação de redução. Adaptado de Anastasijević *et al.*⁷

Fonte: Autoria própria.

As constantes de velocidade de reação (k_1 a k_4), mostradas na Figura 1 são referentes a cada etapa da RRO, com cinéticas de reação diretamente relacionadas com os sítios ativos dos materiais catalisadores da reação. A reação de formação de água pode ser considerada por dois mecanismos, o direto, via 4 elétrons, com constante cinética k_1 , ou por duas etapas ($k_2 + k_3$), formando H_2O_2 inicialmente, via 2 elétrons e, subsequentemente, via 2 elétrons, formando H_2O , porém, se k_4 for maior que k_3 , por exemplo, ocorreria a formação de peróxido de hidrogênio.

Nesse contexto é importante ressaltar que a força de interação do oxigênio com o sítio ativo, o número de sítios ativos, a homogeneidade dos sítios em uma determinada superfície e a concentração de H^+ no meio reacional, podem alterar os valores das constantes de velocidade de reação de cada etapa da RRO, sendo possível diferentes seletividades para a RRO para diferentes materiais, como observados na literatura.⁸⁻²¹

Se tratando de geração do peróxido de hidrogênio pela RRO, materiais com carbono foram amplamente estudados devido a atividade e seletividade para a formação do H_2O_2 , como descrito no trabalho de Yeager *et al.* (1964).²¹ As reações de redução de O_2 variam de acordo com o pH do meio reacional e podem ser:^{21,22} O meio básico é favorável para a eletrogeração do H_2O_2 , devido a baixa concentração de H^+ em solução, pois quanto maior a presença de prótons, mais favorável a formação de água.

A interação das moléculas de O_2 com macromoléculas de carbono foi proposta por Yeager, em 1986, possivelmente ocorre em sítios ativos de carbono adjacentes a grupos quinona, conforme ilustrado na Figura 2.²³ A presença do grupo funcional quinona, na estrutura da macromolécula, favorece a movimentação de densidade eletrônica no anel de carbono, sendo possível a interação da molécula de oxigênio com os carbonos adjacentes ao grupo funcional.

Figura 2: Ilustração da reação de redução de oxigênio em sítios ativos de carbono com grupamentos quinona, adaptado de Yeager, 1986.²³

Fonte: Autoria própria.

Para a interação de uma molécula de oxigênio com metais, três modelos foram propostos, como ilustrando na Figura 3, ocorre a reação com o oxigênio são o de Griffith, Pauling e o de Ponte, para as reações da molécula de oxigênio com a superfície que ocorrerá a reação de formação de H_2O ou do H_2O_2 .^{23,24}

Na Figura 3 são mostrados os modelos de reação propostos para cada tipo de interação da molécula de oxigênio com o sítio ativo, adaptado de Adaptado de Conway e coautores.²⁴ A distância entre os sítios ativos, a quantidade de sítios e a energia de ligação entre a molécula de oxigênio e o sítio ativo de um substrato, são fatores que influenciam diretamente no produto da reação de redução de oxigênio, como apresentado nos modelos de reação de redução de oxigênio em superfícies compostas por metais, mostrados na Figura 3.

Nos modelos, a ruptura de ligação da molécula de O_2 favorece a formação de água, via mecanismo de $4 e^-$, seja direto ou indireto, dependendo apenas do tipo de interação com o sítio e a distância entre os sítios ativos para a RRO, como

mostrado nos modelos de Griffith ou de Ponte. Quando um dos átomos da molécula de oxigênio interage com o sítio ativo, a presença de H^+ ou de H_2O pode favorecer a formação do H_2O_2 , via $2e^-$, entretanto, se a “força” de ligação entre o oxigênio e o M for alta, é possível que ocorra a “quebra” da ligação entre os oxigênios, formando de água.^{23,24}

Figura 3: Modelos de RRO em diferentes tipos de ligação, em meio ácido. Adaptado de Conway e coautores.²⁴

Fonte: Autoria própria.

Considerando que um substrato ativo para a RRO, modificações na composição desse substrato poderiam alterar a atividade para a RRO ou a seletividade para os possíveis produtos da RRO, como pode ser visto em vários estudos da adição de materiais a diferentes substratos de carbono, sendo apresentada uma contextualização de trabalhos da última década.^{6,7,10-19,25-31} O carbono sem adição de materiais pode ser considerado um catalisador para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da RRO, como visto nos estudos de Yeager, em 1986, e em estudos recentes, como o no trabalho de Assumpção e colaboradores, (2011)³⁰, e no trabalho de Yanguang e colaboradores, (2012).^{30,31}

No estudo de Assumpção e colaboradores, em 2011, foram comparadas as atividades para a reação de redução de oxigênio de duas matrizes de carbono, o carbono Vulcan X72R (Cabot C.), e o carbono Printex 6L (Degussa). O estudo consistiu na caracterização física e eletroquímica dos dois substratos, comparando a atividade para a RRO com a composição dos sítios ativos de cada matriz.

Estudos por voltametria de varredura linear, utilizando eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo e anel de platina (RRDE), com adição de microcamada porosa de cada carbono estudado, foram realizados e a partir dos valores de corrente obtidos para cada eletrodo de trabalho, disco e anel, foi possível calcular a eficiência de corrente para os dois substratos, o que indica a seletividade dos materiais para a eletrogeração de H_2O_2 , via RRO, sendo o carbono tipo Printex 6L, o material com maior eficiência, com 88%; e o tipo Vulcan, com 51%.³⁰

Por análises de XPS, ATR-FTIR e DRX, Assumpção e coautores concluíram que o carbono Printex 6L possui uma concentração de grupos oxigenados ácidos na composição, diferentemente do carbono do tipo Vulcan X72R, sendo proposto nesse trabalho de Assumpção *et al.* que presença dos grupos aumenta a hidrofiliabilidade do substrato e confere ao carbono tipo Printex 6L a alta seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.³⁰

No estudo de Yanguang e coautores (2012), o objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de um material eletrocatalisador formado por nanotubos de carbono em grafeno, com atividade para a RRO e seletividade para a reação de formação de água, para aplicação em sistemas de geração de energia, como células a combustível.³¹ O material denominado NT-G (Nanotubo- Grafeno), com grupos funcionais com oxigênio presentes nas macromoléculas de carbono, foi tratado termicamente a 900 °C, em sistema fechado com pressão de 2 torr de uma mistura de gases com 10% de NH_3 e 90% de argônio, por 30 minutos, para a substituição dos grupos com oxigênio por grupos piridinicos.

Yanguang e os coautores caracterizaram o material antes e após o tratamento com amônia por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), para confirmar a presença e a substituição dos grupos com oxigênio; sendo realizado em sequência o estudo da atividade dos dois materiais para a RRO, por técnica de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, com velocidade de rotação do eletrodo de trabalho de 1600 rpm, no intervalo de potencial de 1,0 V até 0,2 V (vs. ECS), em eletrólito suporte com 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 , saturado com O_2 , com eletrodo de trabalho do tipo RRDE, com disco de carbono vítreo e anel de platina e contra-eletrodo do tipo bastão de grafite.³¹

Pelos espectros de XPS mostrados por Yanguang e colaboradores, foi possível afirmar que ocorreu a remoção dos grupos C-O do material NT-G e a formação de grupos C-N após o tratamento térmico em atmosfera de amônia, modificando a seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, evidenciada pela diminuição da densidade de corrente detectada no anel de Pt em 50%, aproximadamente, para o material com grupos funcionais do tipo C-N, quando comparado ao CT-G antes do tratamento térmico com atmosfera de amônia.³¹

Considerando os estudos de Yeager (1986); Assumpção *et al.* (2011) e de Yanguang *et al.* (2012), é possível afirmar que a presença de grupos funcionais do tipo C-O, na matriz de diferentes tipos de carbono, são regiões ativas para a reação de redução de oxigênio e seletivas para o mecanismo de formação de H₂O₂, entretanto, mudanças nos sítios ativos da matriz de carbono podem modificar a atividade para a reação de redução de oxigênio.^{23,30,31}

Nesse contexto, a adição física de outros materiais, tratamento térmico e tratamento químico de matrizes de carbono pode alterar significativamente a atividade da matriz para a reação de redução de oxigênio, sendo possível a diminuição ou aumento da interação da molécula de oxigênio com a matriz, o que pode influenciar diretamente na seletividade do material para os diferentes mecanismos de reação da RRO, como visto em inúmeros trabalhos na última década. Neste capítulo serão apresentados alguns estudos da adição de materiais denominados modificadores a diferentes substratos de carbono.

Os tipos de modificadores da atividade do carbono mais estudados na literatura são: metais, óxidos metálicos, compostos organometálicos e compostos orgânicos, modificando a seletividade do substrato para as diferentes etapas de reação de redução de oxigênio. Os estudos foram realizados em vários tipos de substratos e com diferentes tipos de eletrodos, avaliando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meios ácido e básico.

1.1.1. Utilização de compostos orgânicos como modificadores

Como proposto por Yeager em 1986, os substratos de carbono possuem grupos funcionais do tipo quinona, ativos para a RRO e, como visto na patente de

Kirchner e coautores (1975), a utilização de antrahidroquinonas como catalisadores para a RRO é viável, sendo empregada em processos industriais de produção do H_2O_2 para fins comerciais.^{3,25} A utilização desses compostos orgânicos da classe das quinonas como modificadores, adicionados em substratos de carbono ativo para a RRO foram observados na literatura nos últimos anos.

No trabalho de Forti e colaboradores, em 2007, foi utilizado como modificador a 2-etilantraquinona, adicionada a matriz de carbono do tipo Printex 6L (Degussa), nas concentrações mássicas de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% e 10% (m/m).¹⁴ Os autores utilizaram eletrodos de difusão gasosa, com área superficial de 19 cm^2 , compostos por diferentes concentrações mássicas de antraquinona na matriz de carbono para estudar a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio aquoso ácido como eletrólito suporte, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , acidificado a $\text{pH} = 1,0$ utilizando H_2SO_4 , em célula de compartimento único, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de fio de platina.¹⁴

A concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado foi detectada utilizando espectrofotometria de Uv-Vis, com comprimento de onda de 350 nm, porém, como o peróxido de hidrogênio não absorve nesse comprimento de onda, foi utilizada uma solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para estabilizar o H_2O_2 presente em alíquotas retiradas do eletrólito durante os experimentos de cronoamperometria a potencial constante de $-0,4 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), formando um complexo cromóforo com absorbância no comprimento de onda em 350 nm.¹⁴

Os resultados obtidos por Forti e coautores mostraram que a adição da 2-etilantraquinona foi efetiva para a mudança na atividade da matriz de carbono, aumentando a eficiência de eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio ácido, sendo observado que, com o aumento na concentração mássica de modificador adicionado ao carbono, ocorre um aumento na seletividade para H_2O_2 , por comparação das constantes de velocidade de reação obtidas a partir do gráfico de concentração de H_2O_2 por tempo de experimento, para 60 minutos de experimento, com aumento de 30% no valor da constante de velocidade de reação para o material com 10% de antraquinona, quando comparado ao substrato sem modificador.

No trabalho de Sarapuuet al., em 2010, um total de quinze diferentes antraquinonas foram estudadas.³² A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria de varredura linear, no intervalo de potencial de -0,4 V até -1,6 V, utilizando um eletrodo rotatório de disco de carbono grafite pirolítico altamente orientado (RDE - HOPG), com solução eletrolítica de 0,1 mol L⁻¹ KOH, saturada com O₂, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado.³²

As análises de voltametria de varredura linear foram realizadas após a solubilização das antraquinonas no eletrólito suporte utilizado, até a concentração de 20 µmol L⁻¹, sendo utilizados valores de corrente obtidos pelas análises de voltametria de varredura linear na equação de Koutecky-Levich, para estudo da tendência de reação via 2 elétrons. Todas as quinonas estudadas apresentaram atividade para a RRO e seletividade para o mecanismo de 2 e⁻, entretanto, a diferença entre as atividades foi observada no sobrepotencial necessário para os máximos valores de corrente obtidos nas voltametrias de varredura linear, com extremos de -0,53 V (vs. ECS) para a fenantrenoquinona e -0,83 V (vs. ECS) para a 9,10-antraquinona, sendo possível a aplicação de antraquinonas como modificadores adicionados a substratos de carbono ativos para a RRO, possivelmente influenciando no sobrepotencial necessário para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.³²

Um estudo sobre a eletrogeração do H₂O₂, em meio aquoso ácido, realizado por Wang e colaboradores, em 2012, utilizou compostos orgânicos das classes das antraquinonas: Riboflavin-antraquinona-2-carboxilato (RF-AQ), adicionado a matriz de carbono Vulcan XC72, para estudar a seletividade do material para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio.¹² A concentração final, determinada pelo método de espectrofotometria de UV/Vis, após 24 horas de experimento, foi aproximadamente de 700 mg L⁻¹ de H₂O₂ para o material de RF-AQ com concentração mássica de 10% (m/m), considerado pelos autores como o material com maior concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado entre os materiais estudados nesse trabalho, superior a amostra de Vulcan XC 72 sem modificadores incorporados a matriz, com concentração máxima de aproximadamente 190 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio.

As condições experimentais utilizadas por Wang e colaboradores, nesse estudo foram: eletrodo de trabalho utilizado foi uma placa de papel Toray[®], com 4 cm² de área, recoberta com microcamada porosa do material eletrocatalítico, contra-eletrodo de platina (fio), e eletrodo de referência foi eletrodo padrão de hidrogênio, foi utilizada uma célula eletroquímica de dupla placa, com câmaras separadas por uma membrana de Nafion[®] 112(Dupont), com temperatura controlada de 50 °C, utilizando um eletrólito suporte de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.¹²As alíquotas retiradas da câmara do cátodo (eletrodo de trabalho) foram analisadas por titulação com permanganato de potássio, para avaliar a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado.

Outro exemplo de antraquinonas aplicáveis como modificadores em matriz de carbono foi o estudo de Valim e coautores, em 2013.²⁶ O modificador estudado nesse trabalho foi a 2-terc-butil-9,10-antraquinona (TBA), adicionado ao carbono do tipo Printex 6L (Degussa), na proporção mássica de 1,0% (m/m). As condições experimentais utilizadas foram: 400 mL de eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, saturado com O₂, em célula eletroquímica de compartimento único, utilizando como eletrodos auxiliares um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Os eletrodos de trabalho utilizados por Valim e coautores foram do tipo eletrodos de difusão gasosa, com área superficial de 20 cm², com e sem a adição de modificador, submetidos a estudos cronoamperométricos, com potencial aplicado constante de -1,0 V (vs. Ag/AgCl). Utilizando o mesmo método de análise descrito no trabalho de Fortie^t al., em 2007, os autores obtiveram valores de concentração de H₂O₂ a partir de análises de espectrofotometria de Uv-Vis, com concentração máxima de 301 mg L⁻¹ de H₂O₂ utilizando o material com 1,0% de TBA e 182 mg L⁻¹ de H₂O₂ utilizando o substrato sem adição de modificador, em 90 minutos de experimento.²⁶

Apesar do estudo de Sarapuu mostrar que antraquinonas são ativas para a RRO e apresentam seletividade para o mecanismo via 2 e⁻ na ausência de um substrato, o aumento na seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio observada nos trabalhos de Fortie^t al., Wang *et al.* e Valim *et al.*, indica que as antraquinonas interagem com a matriz, aumentando a seletividade da matriz para a

eletrogeração de peróxido de hidrogênio, sendo possível a modificação do comportamento eletroquímico da matriz em concentrações mássicas baixas, como no trabalho de Valim *et al.*, com a adição de 1,0% (m/m) de antraquinona na matriz de carbono, suficiente para um aumento de 39,5% na concentração final de H₂O₂ obtida.

1.1.2 Utilização de compostos organometálicos como modificadores

Os compostos organometálicos podem ser denominados macrocíclicos, como as porfirinas e ftalocianinas, por exemplo, e podem apresentar atividade para a reação de redução do oxigênio.³³⁻³⁹ A quantidade de centros metálicos e os ligantes do macrocíclico são fatores que podem alterar a atividade de um determinado elemento metálico para a RRO, devido aos tipos de ligação π existentes entre o núcleo metálico e os ligantes presentes no macrocíclico, modificando também a seletividade para um dos mecanismos da RRO.^{23,24}

No estudo realizado por Chen *et al.* (2009), foi comparada a atividade para a RRO de materiais com a adição de Ftalocianinas de ferro (Ft-Fe) e de cobalto (Ft-Co) comerciais (da ALFA AESAR) adicionadas em matriz de carbono Vulcan X72R (da CABOT), na concentração mássica de 86,340 mg de Ft-Fe ou Ft-Co em 0,2 g de carbono (/C), por mistura física em dispersão de dimetilformamida (DMF).³⁹ Os autores estudaram o comportamento eletroquímico desses materiais por aplicação de técnica de voltametria de varredura linear com controle hidrodinâmico, utilizando um eletrodo de trabalho do tipo RDE, com disco de carbono vítreo recoberto por microcamadas porosas de cada material estudado, contra-eletrodo de fio de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO, com eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de NaOH.

A partir dos valores de corrente obtidos nos estudos de voltametria de varredura linear e os valores de velocidade de rotação aplicados ao eletrodo de trabalho, de 400, 900, 1600 e 2500 rpm, foi possível para Chen *et al.* (2009), calcular o número de elétrons para cada material, sendo $n = 2,4 e^-$ para o Ft-Co/C e $n = 3,8 e^-$ para o material Ft-Fe/C, ou seja, os modificadores adicionados a matriz de carbono mantiveram a atividade do substrato para a RRO, porém, a seletividade do material foi diferente para cada ftalocianina utilizada no estudo, sendo a Ft-Co um

modificador que favorece o mecanismo de eletrogeração de peróxido de hidrogênio, via $2e^-$, enquanto que o material com Ft-Fe/C, possui seletividade para o mecanismo via $4e^-$, formando água como produto de reação.

Um estudo realizado por Ding e colaboradores, em 2012, foi utilizada uma ftalocianina de cobre(II) comercial (Ft-Cu), adicionada fisicamente por maceração a matriz de carbono Vulcan X72 (C), na concentração mássica de 40 mg de Ft-Cu, 60 mg de carbono.⁴⁰ O estudo consistiu em caracterizações morfológicas e eletroquímicas do material eletrocatalisador antes e após tratamento térmico dos eletrocatalisadores (Ft-Cu/C), nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C, por duas horas em ambiente inerte de $N_{2(g)}$.

Os estudos eletroquímicos realizados foram por voltametria de varredura linear hidrodinâmica, aplicados nos materiais utilizando um eletrodo de RDE, com disco de carbono vítreo recoberto com uma microcamada porosa para cada material estudado, com eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, contra-eletrodo de platina (fio) e eletrodo de referência de calomelano, em célula de compartimento único, conforme descrito por Ding e coautores. Aplicando a equação de Koutecky-Levich nos valores de corrente obtidos para cada velocidade de rotação aplicada de 300 rpm até 2400 rpm, foi possível observar a diferença na seletividade dos materiais devido ao tratamento térmico, com número de elétrons calculados de 2,2 e^- para o Ft-Cu/C sem tratamento térmico e o máximo de 3,6 e^- para o Ft-Cu/C tratado a 900 °C.⁴⁰

A mudança no comportamento eletroquímico dos materiais com ftalocianina de cobre(II) foi atribuída pelos autores à mudança no número de coordenação do núcleo metálico, devido ao tratamento térmico aplicado, sendo explicado por análises de difração de Raios-X, por diminuição da cristalinidade do material, observada pelos autores como diminuição da intensidade dos picos nos ângulos de difração específicos para a ftalocianina de cobre(II), para os materiais submetidos ao tratamento térmico, e por análises de XPS, sendo observada uma mudança nas energias de ligação para os materiais tratados termicamente, indicando mudanças na composição estrutural do material, devido a aplicação de temperaturas superiores a 700 °C.⁴⁰

No estudo realizado por Reis e coautores(2014), foram utilizadas ftalocianinas comerciais (Sigma-Aldrich), de cobre(Ft-Cu) e de cobalto(Ft-Co), , adicionadas em carbono do tipo Printex 6L (Evonik).³⁷ As concentrações mássicas de ftalocianinas adicionadas na matriz de carbono foram de 0,5%, 1,0%, 3,0%, 5,0% e 10,0% (m/m), e o estudo da atividade dos materiais eletrocatalisadores foi realizado por caracterização eletroquímica aplicando a técnica de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, com microcamada porosa depositada fisicamente na superfície de um disco de carbono vítreo de um eletrodo de RRDE, com anel de platina, contra-eletrodo de platina (placa) e eletrodo de referência de calomelano saturado, com 150 mL de eletrólito suporte com 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em célula eletroquímica de um compartimento.³⁷

Os resultados obtidos pela aplicação de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, foram utilizados para calcular a eficiência de corrente em porcentagem (H₂O₂%), utilizando uma equação que relaciona os valores de corrente obtidos no disco e no anel do RRDE (PAULUS *et al.*, 2001)⁴¹, sendo possível uma análise semi-quantitativa da seletividade do material para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, segundo Reis e coautores.^{37,40,41}

Ainda no trabalho de Reis e coautores, o material eletrocatalítico que apresentou maior seletividade para a eletrogeração de H₂O₂ foi a Ft-Co/C, com concentração mássica de 1,0% (m/m), com H₂O₂% = 92,3%. Os autores obtiveram 75,4% de eficiência para o Printex 6L sem adição de modificadores e a maior eficiência encontrada para o material eletrocatalisador Ft-Cu/C foi de 74,4%, para a concentração mássica de 0,5% (m/m), com eficiência de corrente decrescente decorrente do aumento de Ft-Cu em carbono, sendo 53,3% para o material com 10,0% (m/m) de Ft-Cu/C, indicando que a adição de ftalocianina de cobre (II) ao carbono Printex 6L, modifica a seletividade da reação de redução de oxigênio para a formação de água, via 4 e⁻.³⁷

Em comparação às ftalocianinas monometálicas utilizadas nos trabalhos apresentados anteriormente, Reis *et al.* e Chen *et al.* obtiveram resultados similares em termos de seletividade para a geração de H₂O₂ ao utilizar Ft-Co como modificador, em meio ácido e básico, respectivamente. Todavia, é possível observar que a utilização de Ft-Cu com modificador, sem tratamento térmico nos trabalhos de

Dinget al. e de Reis *et al.*, resultou em seletividades diferentes para os mecanismos da RRO, possivelmente devido ao pH do meio.^{37,40} É importante citar que Reis *et al.* utilizou um substrato de carbono com maior seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (ASSUMPÇÃO *et al.*, 2011)³⁰, quando comparado ao substrato utilizado por Chen *et al.* e Dinget al., sendo possível diferentes interações dos modificadores com a matriz de carbono utilizada, em diferentes concentrações de H^+ presentes no meio aquoso.

Os modificadores orgânicos e organometálicos podem ser adicionados por mistura física com carbono por dispersão ou por maceração dos materiais a seco, por exemplo.³³⁻³⁹ A adição de elementos metálicos ou óxidos metálicos como modificadores, o número de técnicas conhecidas de síntese é amplo.⁴²⁻⁵⁰

1.1.3 Utilização de metais e óxidos metálicos na matriz de carbono

A utilização de elementos metálicos ou seus respectivos óxidos como modificadores da atividade da matriz de carbono é promissora, como observado no número de trabalhos encontrados na literatura.^{42-46,51-53} A maioria das aplicações desse tipo de modificador é para geração de água (RRO via 4 elétrons), não sendo expressivo o número de trabalhos para eletrogeração de H_2O_2 utilizando esses tipos de modificadores, o que aumenta o interesse no estudo desses materiais.^{27,43,44,47,48} Deve-se considerar que os metais não nobres ou óxidos metálicos que não apresentam grande rendimento para células a combustível, ou seja, não possuem seletividade para o mecanismo via 4 e^- , podem ser aplicados para síntese do H_2O_2 .

No trabalho de Bonakdarpour e colaboradores, em 2011, sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando matriz de carbono do tipo Vulcan XC 72 (Cabot Corporation), foram adicionados vários elementos: V, Zn, Ni, Sn, Ce, Ba, Fe, Cu e Co, separadamente.¹¹ Os autores adicionaram os modificadores a matriz de carbono pelo método da decomposição de nitrato, que consiste na utilização de sais de nitrato (ALFA AESAR) dos respectivos metais, adicionando fisicamente ao carbono Vulcan X72 (CABOT), com posterior tratamento térmico a 900 °C em ambiente inerte de N_2 , por duas horas, nas proporções mássicas de 1,0%, 3,0% 5,0% e 10,0% (m/m) de elementos metálicos na matriz de carbono. Para

a preparação da microcamada porosa foi utilizada uma dispersão em etanol para adicionar o material eletrocatalisador na superfície do disco do eletrodo de trabalho, um RRDE com disco de carbono vítreo e anel de platina, com coeficiente de coleção de 35%, segundo os autores.

O procedimento experimental utilizado por Bonakdarpour e coautores para a caracterização eletroquímica foi por técnica de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, no intervalo de potencial de 0,7 V a 0 V (valores de potencial corrigidos para o eletrodo padrão de hidrogênio - EPH), com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no disco, com aplicação de 1,2 V constante no anel, para detecção de H_2O_2 eletrogerado, em célula de bancada de compartimento único, com eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2ClO_4 , saturado com O_2 , com contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO , com velocidade de rotação de 900 rpm.

Os valores de corrente obtidos no disco e no anel por voltametria de varredura linear, no trabalho de Bonakdarpour *et al.* (2011), foram utilizados para calcular a eficiência de corrente no eletrodo de trabalho, aplicando uma equação de eficiência de corrente, utilizada por PAULUS *et al.*, 2001, como análise semi-quantitativa da seletividade dos materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, também utilizada por Reis *et al.* (2014) em seu trabalho com ftalocianina de Co (II).

Os resultados de eficiência de eletrogeração de peróxido de hidrogênio obtidos dentro do intervalo de potencial aplicado foram uma eficiência de corrente de 85% para o material com 4,0% (m/m) de cobalto, no potencial aplicado de 0,2 V (vs. EPH), considerado pelos autores como o material com maior seletividade para a formação de H_2O_2 , superior aos demais materiais estudados nesse trabalho, como o carbono Vulkan XC 72 sem adição de modificadores, com eficiência de corrente de 76%, em potencial 0,2 V (vs. EPH), nas mesmas condições.¹¹ O material com 4,0% (m/m) de cobalto foi identificado por análises de DRX como grãos de cobalto com célula unitária cúbica de face centrada, com dispersão não uniforme dos grãos de cobalto na matriz de carbono, como evidenciado por análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), mostrada pelos autores.

No estudo de Bonakdarpouret al., em 2011, vários elementos metálicos foram estudados, no intervalo de potencial de estudo de 0,7 V a 0 V (vs. EPH), apenas o material com 4,0% CoO_2/C apresentou maior seletividade para a eletrogeração de H_2O_2 , em meio ácido, entretanto, o material com 5,0% de CeO_2/C , foi o segundo material com maior eficiência de corrente calculada, de 76%, aproximadamente, no mesmo estudo, em potencial aplicado próximo a 0,1 V (vs. EPH), eficiência de corrente próxima a matriz de carbono em potencial 100 mV menos positivo.¹¹

Entretanto, para o estudo de óxido de cério em matriz de carbono, Assumpção *etal.* (2012) obtiveram resultados diferentes ao mudar os parâmetros experimentais de Bonakdarpouret al.(2011).²⁷ Nesse trabalho realizado por Assumpção e colaboradores, o material eletrocatalítico estudado foi o óxido de cério CeO_2 adicionado em carbono do tipo Vulcan X72R (CABOT), sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, foram utilizados ácido cítrico e etilenoglicol, na proporção 1:50:400, com 1 mol de cloreto de cério CeCl_2 , para 50 mols de ácido cítrico e 400 mols de etilenoglicol.

O trabalho de Assumpção *etal.* (2012) consistiu na eletrogeração do H_2O_2 utilizando eletrodos de difusão gasosa com baixa adição de cério a matriz de carbono, 4,0%, 9,0% e 13,0% (m/m), com área exposta de eletrodo de 19 cm^2 .²⁷ Inicialmente, foi realizado o estudo de eficiência de corrente, calculada pelos valores de corrente obtidos no estudo de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, aplicada a um eletrodo de RRDE, similar ao realizado por Bonakdarpour e colaboradores (2011), composto por um disco de carbono vítreo e um anel de ouro, com coeficiente de coleção de 37%, para o estudo da concentração mássica de óxido de cério em carbono com maior seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio.^{11,27}

As condições experimentais aplicadas por Assumpção *etal.* (2012) para o estudo de eficiência de corrente foram a formação de uma microcamada porosa na superfície do disco do RRDE a partir de uma dispersão do material em água ultra pura, para posterior caracterização eletroquímica por técnica de voltametria de varredura linear hidrodinâmica, no intervalo de potencial de 0,1 V a -0,5 V (vs. Hg/HgO), com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, no disco, com aplicação de

1,0 V constante no anel, para detecção de H_2O_2 eletrogerado, em célula de bancada de compartimento único, com eletrólito suporte 1 mol L^{-1} de NaOH, saturado com O_2 , com contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO, com velocidade de rotação de 900 rpm.

Os valores de eficiência de corrente foram calculados por Assumpção *et al.* (2012) a partir dos valores de corrente obtidos nos experimentos de voltametria de varredura linear, utilizando a equação proposta no trabalho de Paulus *et al.* (2001)⁴¹, e a eficiência de corrente obtida para o material com 4,0% de CeO_2/C foi de 44%, próxima do carbono Vulcan X72R sem adição de modificadores, com eficiência de corrente calculada de 41%, quando aplicado o potencial de -0,1 V (vs. Hg/HgO), para os dois materiais. Os valores de eficiência de corrente obtidos para os outros materiais com maior concentração mássica de óxido de cério foram decrescentes, portanto não foram utilizados por Assumpção e coautores (2012), na confecção de eletrodos de difusão gasosa.

O estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando eletrodos de difusão gasosa, realizado por Assumpção e coautores, em 2012, foi por aplicação da técnica cronoamperometria, com aplicação de potencial constante no intervalo de -0,5V até -2,5 V, com intervalo de potencial aplicado para cada experimento de 0,2V (vs. Hg/HgO), em eletrólito suporte com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, com pressão de 0,2 Bar de $\text{O}_{2(g)}$ aplicada ao EDG, contra-eletrodo de fio de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO, em célula de compartimento único.^{27,48} Para quantificação de H_2O_2 presente no eletrólito durante os experimentos, alíquotas foram retiradas da célula eletroquímica e adicionadas em um complexo peroximolibdato utilizando uma solução com $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , para formar uma solução com coloração amarela, detectável por espectrofotometria de Uv-Vis, no comprimento de onda de 350 nm.

A eficiência de corrente obtida para o material com 4,0% de CeO_2/C foi próxima a eficiência obtida para a matriz sem adição de modificadores, entretanto, no estudo com eletrodos de difusão gasosa, foi obtida uma concentração de H_2O_2 de 871 mg L^{-1} , para o eletrodo com 4,0% de CeO_2/C , em duas horas de experimento com potencial aplicado de -2,3 V (vs. Hg/HgO). O máximo de H_2O_2 eletrogerado utilizando o substrato de carbono sem adição de modificadores foi de $407,0 \text{ mg L}^{-1}$,

em duas horas de experimento, com potencial aplicado constante de -1,1 V (vs. Hg/HgO), concentração 15% inferior ao detectado para o 4,0% de CeO₂/C, portanto, a adição de CeO₂ foi considerada pelos autores como promissora para futuras aplicações desse material eletrocatalítico em processos que utilizam peróxido de hidrogênio no meio reacional.^{27,48}

A eletrogeração de H₂O₂ utilizando eletrodos de difusão gasosa compostos por Ta₂O₅ em matriz de carbono do tipo Printex 6L (Evonik), estudada por Carneiro e coautores, em 2016, trata-se de outro exemplo do estudo da atividade eletrocatalítica de materiais para a reação de redução de oxigênio.¹⁹ O procedimento experimental adotado por Carneiro e coautores foi similar ao trabalho de Assumpção *etal.*, em 2012, com síntese do óxido de tântalo, na matriz de carbono, utilizando o método dos precursores poliméricos, com proporção de síntese de 1:10:40 em número de mols de etóxido de tântalo (V), de ácido cítrico e de etileno glicol, respectivamente. Após a preparação da resina com os precursores poliméricos, o material foi tratado termicamente, a 500 °C por 30 minutos, com rampa de aquecimento de 2,5 °Cmin⁻¹, a partir da temperatura ambiente.

O material com óxido de tântalo foi preparado para conter 5,0% em massa de tântalo na matriz de carbono, conforme descrito por Carneiro e coautores (2016), para o estudo da reação de redução de oxigênio utilizando eletrodos de difusão gasosa, por análise de concentração de peróxido de hidrogênio detectado por espectrofotometria de UV-Vis.¹⁹

Os estudos de cronoamperometria mostrados por Carneiro e coautores, foram realizados utilizando como eletrólito suporte 400 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, acidificada com H₂SO₄ para pH = 2,0, com O₂ pressurizado no EDG com área exposta de 3,4 cm², no compartimento inferior de uma célula eletroquímica de duplo compartimento, separada pelo eletrodo de trabalho, foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra-eletrodo de fio de platina. Para detecção do peróxido de hidrogênio formado em solução durante os experimentos de cronoamperometria, foi utilizado o mesmo procedimento de quantificação aplicado por Assumpção *etal.*, em 2012, por formação de um complexo peroximolibdato, utilizando 4,0 mL de uma solução com 2,4.10⁻³ mol L⁻¹ de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, para formar uma solução com coloração

amarela, detectável por espectrofotometria de Uv-Vis, no comprimento de onda de 350 nm.¹⁹

A partir dos resultados obtidos pelo procedimento experimental aplicado por Carneiro *et al.* (2016), foi possível comparar a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em eletrodos de difusão gasosa com e sem modificador. Quando aplicado o potencial de -1,0 V, por duas horas, os valores de concentração final foram de 27,9 mg L⁻¹ e 19 mg L⁻¹, para os eletrodos com 5,0% Ta₂O₅/C e para o Printex 6L sem modificações, respectivamente. O aumento na eficiência de eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi de 46,1% com a adição de Ta na matriz de carbono, sendo possível a utilização desse tipo de cátodo na eletrogeração de peróxido de hidrogênio *in situ*, segundo os autores.¹⁹

Os valores de concentração de peróxido de hidrogênio detectados nos experimentos de Carneiro *et al.* (2016) não foram expressivos como os observados no estudo de Assumpção *et al.* (2012), entretanto, algumas considerações são importantes para a comparação desses dois trabalhos, o meio reacional, ácido e básico, respectivamente, sendo o meio reacional ácido menos favorável a geração de H₂O₂, devido ao excesso de H⁺ presente, a área de eletrodo exposta, aproximadamente 5,5 vezes menor no estudo de Carneiro *et al.* (2016), quando comparado ao estudo de Assumpção *et al.* (2012), o volume de eletrólito suporte utilizado, 400 mL no estudo de Carneiro e coautores e 250 mL no estudo de Assumpção e coautores, a matriz de carbono utilizada nos trabalhos, o carbono Printex 6L e o Vulcan X72R, respectivamente, sendo que o Printex 6L foi considerado mais seletivo para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio quando comparado ao Vulcan X72R, como observado por Assumpção *et al.*, em 2011.^{19,27,30}

Em comparação à seletividade observada para o material com óxido de tântalo e a seletividade observada para o material com CeO₂, o material com TaO₂ possui maior seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, pois a concentração de H₂O₂ obtida para o material com 5,0% (m/m) de óxido de tântalo em carbono foi 46,1% superior ao substrato Printex 6L sem modificador, em meio reacional ácido, considerando que o potencial aplicado para o estudo foi de -1,1 V (vs. Ag/AgCl), entretanto, para o material com óxido de cério, a concentração de H₂O₂ obtida para o material com 4,0% (m/m) de CeO₂ em carbono foi 15% superior a

concentração obtida para o carbono Vulcan X72R, em meio básico, com potencial aplicado de -1,0 V (vs. Hg/HgO).

Nesse contexto, o estudo de diferentes materiais, modificadores da atividade e da seletividade de substratos de carbono, com cinética favorável para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, com baixo consumo de energia elétrica para a produção do H_2O_2 , em meio aquoso, deve ser considerado necessário para uma produção sustentável do H_2O_2 , viabilizando aplicações *in situ*, sendo a motivação deste projeto de doutorado em ciências.

1.1.4 Materiais escolhidos

Nesse projeto, foram escolhidos os elementos nióbio e rutênio como modificadores promissores para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da reação de redução de oxigênio. Esses elementos serão adicionados a matriz de carbono na forma de óxidos binários para estudar possível atividade sinérgica entre os modificadores e a matriz de carbono para a reação de redução de oxigênio.

A utilização do elemento nióbio como modificador da atividade de matriz de óxido de grafeno foi estudada por Carneiro e colaboradores (2015), com formação de óxido de nióbio (Nb_2O_5) na matriz.⁵⁰ Nesse trabalho foi estudada a atividade para a RRO em meio ácido e básico, utilizando os materiais carbono Printex 6L sem modificações, óxido de grafeno reduzido sem modificadores e óxido de grafeno reduzido com proporção mássica de 15% (m/m) de Nb na matriz. A formação de nanopartículas de óxido de Nb em óxido de grafeno reduzido foi realizada por reação hidrotermal, com redução do óxido de grafeno e formação do óxido de nióbio simultaneamente pela metodologia de síntese aplicada.⁵⁰

Os experimentos de voltametria de varredura linear hidrodinâmica foram realizados para cada material, nas seguintes condições experimentais: eletrodo de trabalho do tipo RRDE, com disco de carbono vítreo e anel de platina, contra-eletrodo de platina (placa) e eletrodo de referência de Ag/AgCl, em célula eletroquímica de compartimento único, com 150 mL de um eletrólito suporte com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , com adição de H_2SO_4 até $\text{pH} = 2,0$, saturado com O_2 , para o estudo da RRO. O intervalo de potencial aplicado no disco de carbono vítreo,

recoberto fisicamente com microcamada porosa de cada material estudado, foi de 0,2 V até -1,2 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, para a detecção do peróxido de hidrogênio formado, o anel de platina foi polarizado com 1,0 V durante os experimentos, com velocidade de rotação constante aplicada de 900 rpm.⁵⁰

Os resultados obtidos pelo estudo de voltametria de varredura linear foram utilizados para calcular a eficiência de corrente de cada material eletrocatalítico, sendo que o material com 15% Nb em óxido de grafeno reduziu o material com maior eficiência de corrente no intervalo de potencial de estudo, com 85,3%, superior ao carbono Printex 6L e ao óxido de grafeno reduzido, ambos sem a adição de modificadores, com eficiências de 70,5% e 73,7%, respectivamente, indicando que a adição desse elemento na matriz de óxido de grafeno reduzido modificou a seletividade para a reação de formação de peróxido de hidrogênio.⁵⁰

Entretanto, a adição de óxido de nióbio em carbono Printex 6L, na mesma concentração mássica de 15% (m/m) não foi apresentada nesse estudo, sendo possível que a mudança na atividade de cada substrato devido a adição do modificador não seja igual, mas foi observada que a adição do elemento nióbio pode alterar a atividade da matriz, o que justifica o estudo e desenvolvimento de eletrocatalisadores com a utilização do elemento Nb como modificadores da seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, utilizando como substrato o carbono do tipo Printex 6L.

O rutênio, por sua vez, trata-se de um metal muito estudado para células a combustível.^{43,44,49,52-54} Todavia, uma característica interessante da adição de rutênio na matriz de carbono do tipo Vulcan X72R foi descrita no trabalho de Hosseini e Zardari (2015), no estudo sobre a atividade de um material bimetálico para a RRO, composto por Ru e Pt, suportados em carbono, em meio básico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, saturado com O_2 .⁵⁴

Por estudo de cronoamperometria, com potencial aplicado de 0,4 V (vs. EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio), observou-se que em 4 horas de experimento, a densidade de corrente obtida para o eletrodo composto por RuPt/C foi de 29 mA cm^{-2} , aproximadamente 3 vezes maior quando comparada ao eletrodo de Ru/C, e

aproximadamente 50% maior quando comparada a densidade de corrente obtida para o EDG de Pt/C, indicando um efeito sinérgico entre os dois elementos e o carbono, sendo necessário aplicar 0,7 V no eletrodo com Pt/C para alcançar a mesma densidade de corrente, ou seja, um deslocamento de potencial aplicado de 300 mV devido a adição de rutênio na matriz com platina, indicando um efeito sinérgico entre os elementos Ru e Pt com a matriz de carbono Vulkan X72R.

Nesse contexto, a possível mudança na atividade do carbono para a RRO com a adição de nióbio na matriz e o possível efeito sinérgico entre os elementos rutênio e nióbio, adicionados a matriz de carbono Printex 6L, pode aumentar a seletividade da matriz de carbono para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio e possivelmente reduzir o potencial necessário para que ocorra a RRO, o que pode alterar o consumo energia elétrica necessário para a geração de peróxido de hidrogênio em solução aquosa, aumentando a viabilidade de aplicação de eletrodos de difusão gasosa em sistemas que utilizam peróxido de hidrogênio como reagente.

2. Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da atividade para a RRO, utilizando eletrodos de difusão gasosa compostos por materiais com Ru e Nb depositados em carbono Printex 6L. A seletividade desses materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio ácido, a cinética de reação e o consumo energético necessário para a eletrogeração do H_2O_2 são objetivos que compõem o estudo da atividade para a RRO. A composição dos materiais, por caracterizações físicas e morfológicas foi considerada um dos objetivos do presente trabalho, para confirmação da composição proposta para esse projeto.

3. Procedimento experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais escolhidos para o desenvolvimento de materiais com rutênio e nióbio adicionados em matriz de carbono, em diferentes proporções mássicas. Para as caracterizações eletroquímicas aplicadas no estudo da atividade e seletividade dos materiais sintetizados, foi utilizado um eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo e anel de platina (RRDE), para o estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio em escala detectável por espectroscopia Uv-Vis, foram sintetizados eletrodos de difusão gasosa (EDG), e para as caracterizações morfológicas e de composição dos materiais sintetizados, foram utilizadas as técnicas de difração de Raios-X (DRX), fluorescência de Raios-X (FRX, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (MEV-EDS).

3.1.Síntese dos materiais em carbono

A metodologia escolhida de adição dos metais na matriz de carbono foi uma adaptação da patente de Pechini, utilizando precursores poliméricos e sais solúveis em água.⁴⁸ A adaptação utilizada nesse projeto consistiu na diminuição da concentração dos precursores poliméricos, estabelecendo a relação em mols utilizada entre metal, ácido cítrico e etilenoglicol como sendo 1 mol de metal : 2 mols de ácido cítrico : 4 mols de etilenoglicol.⁴⁸ A Figura 4 ilustra o mecanismo de reação de formação de poliésteres esperado para a síntese utilizando os precursores poliméricos escolhidos:

Figura 4: Representação do mecanismo de reação de formação do poliéster com o íon do metal na estrutura do polímero.

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, foi adicionada uma massa de ácido cítrico, calculada pela relação de 1 mol de metais para 2 mols de ácido cítrico, em 5,0 mL de água ultra pura.

O ácido cítrico foi dissolvido em água ultra pura por agitação magnética e a solução formada foi aquecida até 70 °C. Após a estabilização da temperatura, foram adicionados os sais de cloreto dos metais, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich) e $NbCl_5 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) nas porcentagens mássicas previamente calculadas, para a formação do complexo entre o ácido cítrico e os cátions dos elementos metálicos.

A agitação e a temperatura foram mantidas durante todo o tempo de síntese. Após 20 minutos de agitação da solução de ácido cítrico com os sais dos metais, foram adicionados o etilenoglicol, para a formação de uma rede polimérica com os cátions estabilizados pelo ácido cítrico e, em seguida, foi adicionada uma quantidade de carbono Printex 6L (Evonik) proporcional para 1 grama de amostra final, ou seja, massa final esperada após a etapa de tratamento térmico para retirada do excesso de água e do polímero formado entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. A metodologia

de síntese descrita foi aplicada para a síntese dos materiais com adição de um dos elementos metálicos na matriz de carbono e para a síntese do carbono sem adição de metais, denominado “branco” de síntese.

Após a adição da matriz de carbono à síntese, a agitação e a temperatura do sistema foram mantidas por 20 minutos. A massa final foi transferida para um cadinho de porcelana de fundo chato e levada para uma mufla, passando por um processo de retirada do excesso de água da amostra, decomposição térmica do polímero formado e a evaporação dos subprodutos do polímero. O tratamento térmico consistiu no preaquecimento da mufla até a temperatura de 70 °C com rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹, patamar de 2 minutos, tempo suficiente para colocar o cadinho com o material de síntese na mufla, sendo posteriormente aquecido de 70 °C até 320 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, com patamar de 320 °C mantido por 10 minutos, em sistema aberto, com pressão atmosférica local.

As quantidades mássicas estabelecidas de elemento metálico adicionado ao carbono e as respectivas porcentagens mássicas entre os elementos metálicos foram calculadas para manter a seguinte relação:

$$\mathbf{M\% \text{ Ru}_x\text{Nb}_y\text{O}_z / C}$$

Sendo:

M% = representa a porcentagem mássica de metais na massa total do material;

x = porcentagem em massa de rutênio na massa **M**;

y = **100% - x** = porcentagem em massa de nióbio na massa **M**;

z = porcentagem em massa de oxigênio;

/C = na matriz de carbono.

Para calcular as quantidades em massa de cada elemento metálico nas proporções estabelecidas, foi considerada a massa total de cada elemento metálico (**M**) para 1 (um) grama de material sintetizado, aproximadamente.

As amostras foram preparadas com 5% em massa de elementos metálicos para 1 g total de amostra. O estudo foi planejado para variar a quantidade em massa de cada metal, dentro dos 50 mg de massa total de metais. As variações de metais

foram: $\text{Ru}_{5\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_y/\text{C}$; $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_y/\text{C}$; $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_y/\text{C}$; e $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_y/\text{C}$. Neste trabalho, os materiais que possuem dois elementos metálicos em sua composição são denominados como “bimetálicos”

Foram preparados dois materiais denominados nesse trabalho como “monometálicos”, com a adição de apenas um dos dois elementos metálicos estudados, com composição de 2,5% de $\text{Nb}_k\text{O}_z/\text{C}$ e 2,5% $\text{Ru}_w\text{O}_z/\text{C}$, enfatizando que a porcentagem escolhida para esses dois materiais monometálicos foi calculada para ter a mesma quantidade em massa de cada metal presente no material 5,0 % $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_y/\text{C}$. Entretanto foi adicionado 25 mg de metal em 950 mg de carbono, para manter também a mesma relação de metal/carbono. As icógnitask e wsão os coeficientes estequiométricos entre os elementos, seus valores para cara material são definidos após as análises de difração de Raios-X (DRX). Foram preparados 2 materiais com 10,0% $\text{Nb}_k\text{O}_z/\text{C}$ e 10,0% $\text{Ru}_w\text{O}_z/\text{C}$, mantendo a mesma massa final de 1 (um) grama de material, para detecção por DRX dos possíveis óxidos formados com o aumento na concentração mássica de elementos metálicos.

A metodologia de síntese pode alterar a atividade eletroquímica da matriz, como apresentado no capítulo de introdução desse projeto, portanto, foram preparadas três amostras: uma de carbono sem modificações (denominada carbono não modificado), uma com tratamento térmico aplicado aos materiais bimetálicos e monometálicos, porém sem adição dos precursores poliméricos e sem a adição dos íons dos elementos metálicos (que foi denominado neste projeto como carbono térmico) e o carbono denominado “branco”, ou seja, que passou pelo mesmo processo de síntese dos óxidos metálicos, porém sem a adição de íons dos elementos metálicos na síntese dos materiais.

3.2.Caracterização física e morfológica dos materiais

As caracterizações morfológicas e estruturais dos materiais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um sistema de análise de Espectrometria de Energia Dispersiva, para avaliar a presença dos elementos na matriz. A estrutura cristalográfica das espécies no material foi estudada pela técnica

de Difração de Raios X e suas respectivas proporções dos elementos presentes na amostra foram estudadas por Fluorescência de Raios X.

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS), foram feitas no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) no prédio Multiusuários da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – UNESP, campus de Araraquara. O equipamento utilizado foi um FEG-MEV da marca JEOL, modelo 7500F.

O objetivo principal na utilização da técnica de MEV-EDS foi o estudo da homogeneidade dos modificadores na matriz de carbono, a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura da superfície de um eletrodo suporte de silício, utilizado como porta amostras. Foram preparadas dispersões dos materiais estudados em isopropanol (QUEMIS), na proporção de 2 mg de material para 1 mL de isopropanol, disperso em ultrassom por 10 minutos antes de ser depositado 10 µL da dispersão na superfície do porta amostras de silício. As magnitudes utilizadas nos estudos de MEV-EDS foram de 3.000, 8.000, 10.000, 25.000, 50.000, 10.0000 e 15.0000, sendo preferencialmente utilizadas as menores magnitudes para as análises da composição química do material por EDS.

3.2.2. Difração de Raios X

Para as análises morfológicas, os materiais com elementos metálicos ou óxidos metálicos foram analisados por aplicação da técnica de difração de Raios X, sendo o aparelho utilizado foi um difratômetro da Difratômetro BRUKER APEX II Duo, modelo D8 Advance, equipado com duas microfontes, de cobre e molibdênio, e sistema OXFORD de baixa temperatura, disponível na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do IQSC. Foram utilizados 0,5 gramas da massa total sintetizada para cada material, colocado em porta-amostra de placa de vidro. As

análises de DRX foram comparadas com os padrões JCPDS para analisar as possíveis estruturas formadas a partir da metodologia de síntese.

3.2.3.Fluorescência de Raios X

O uso desta técnica semiquantitativa teve o intuito de detecção dos elementos metálicos adicionados a matriz de carbono, qualitativamente, e a proporcionalidade entre os elementos metálicos adicionados, para avaliar se as proporções mássicas esperadas pela metodologia de síntese estão presentes nas amostras sintetizadas. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Bancada Minipal4 da Panalytical, com tubo emissor de Raios X com anodo de ródio(Rh) de janela lateral de 30 keV, disponível na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do IQSC. Por ser uma técnica de análise não destrutiva, a massa total de cada material sintetizado foi utilizada nas análises, na forma de pó não prensado.

3.3.Caracterização eletroquímica dos materiais

As técnicas aplicadas para a caracterização eletroquímica dos materiais foram a técnica de voltametria cíclica, sem aplicação de controle hidrodinâmico na solução e voltametria de varredura linear com controle hidrodinâmico, em diferentes velocidades de rotação. As caracterizações eletroquímicas possibilitaram o estudo da atividade dos materiais para as reações de interesse, de forma qualitativa e semi-quantitativa, de acordo com a literatura.²⁶

3.3.1Preparação da amostra

Para os estudos eletroquímicos foi utilizada a técnica de microcamada porosa, depositada na superfície do disco de um eletrodo denominado eletrodo rotatório de disco e anel (RotatingRing Disco Electrode – RRDE). As microcamadas foram preparadas em uma dispersão em álcool isopropílico P.A. 99,5% (QUEMIS), com proporção 2:1, com 10,0 mg de material para 5,0 mL do dispersante, a dispersão é formada após agitação em ultrasom por 10 minutos. Depois de formada a dispersão, três alíquotas de 5 µL foram adicionadas sobre o

disco e a secagem das alíquotas para formação da microcamada porosa ocorreu em sistema aberto.

3.3.2. Estudos voltamétricos em microcamada porosa

Os materiais foram estudados pela técnica de voltametria cíclica e de varredura linear hidrodinâmica, conforme descrito na literatura.²⁶ Para os estudos de voltametria cíclica, foram utilizados 150 mL do eletrólito suporte, saturados com gás $N_{2(g)}$ (Linde Gases Brasil) com pureza de 99,5% por 20 minutos para remoção de oxigênio dissolvido. Após os experimentos de voltametria cíclica, foi borbulhado $O_{2(g)}$ (Linde Gases Brasil) com pureza de 99,5%, por 40 minutos no eletrólito antes das análises de voltametria de varredura linear, para saturar a solução com oxigênio.

Foi utilizado um eletrodo de referência comercial, modelo 3A11 da Analyser[®] do tipo Ag/AgCl e um eletrodo auxiliar de placa de platina com área superior a 1 cm^2 . O eletrólito suporte utilizado foi 150 mL de uma solução aquosa, acidificada, pH = 2,0, com H_2SO_4 (Panreac) e com $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (Synth).

O potenciostato utilizado foi um sistema bi-potenciostato, modelo PGSTAT-128N com módulo de controle de rotação para eletrodos, modelo AFMSRCE. O RRDE foi um eletrodo comercial, modelo AFE7R9GCpt da Pine Research Instrumentation, com coeficiente de coleção (coleta) teórico de $N = 0,37$ (valor fornecido pelo fabricante). Na Figura 5 está representado o esquema da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações eletroquímicas.

Figura 5: Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios com RRDE. **(A)** eletrodo rotatório de disco e anel, **(B)** e **(E)** contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Capilar de Luggin é representado pela letra **(D)** e a placa de vidro sinterizado que separa o compartimento do contra-eletrodo, pela letra **(C)**.

Fonte: Autoria própria.

Os intervalos de potencial aplicados para os estudos de voltametria cíclica foram de +0,9 a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, para os voltamogramas cíclicos de cada material. Para as voltametrias de varredura linear hidrodinâmica, os intervalos de potencial aplicados foram diferentes para os materiais de carbono sem modificação, Branco e carbono térmico, com intervalo de +0,2 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), e para os materiais com metal, um intervalo menor, de +0,2 V até -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. O controle hidrodinâmico aplicado nas voltametrias de varredura linear foi a aplicação de diferentes velocidades de rotação: 100, 400, 900, 1.600, e 2.500 rpm.

3.3.2.1. Estudo do coeficiente de coleção do RRDE

O procedimento utilizado para essa determinação experimental foi a utilização do mecanismo de reação via 1 e⁻ para o Fe (III), como mostrado na reação (2).

Reação conhecida na literatura pela sua reversibilidade. A reação de redução ocorre no disco e a reação de oxidação ocorre no anel de platina, no RRDE

escolhido para todas as análises de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Utilizou-se 150 mL de 0,1 mol L⁻¹ de KCl(Quemis) como eletrólito suporte, com concentração de 1,6.10⁻³ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] (Synth) para as análises de voltametria de varredura linear no disco, com detecção do Fe (II) no anel, por cronoamperometria, polarizado a 0,3 V (vs. Ag/AgCl 4,0 mol L⁻¹).

O contra eletrodo utilizado foi o mesmo para as caracterizações eletroquímicas em RRDE, uma placa de platina com 1 cm². As voltametrias de varredura linear foram realizadas com diferentes velocidades de rotação do RRDE, de 250 rpm até 3000 rpm, variando de 250 rpm por medida. A partir dos valores de corrente obtidos nos experimentos de voltametria de varredura linear, foram calculados os coeficientes de coleção a partir da regressão linear dos gráficos de corrente limite difusional no disco (*i*_{Ld}) vs. Corrente limite difusional no anel (*I*_{LdA}), e, a partir do coeficiente angular das equações de reta obtidas, foi determinado o N experimental de cada superfície analisada.

3.3.3. Eletrodos de difusão gasosa

Após a caracterização eletroquímica e física dos materiais, a próxima etapa deste trabalho foi a preparação dos eletrodos de difusão gasosa (EDG). Os EDG foram preparados utilizando o material com maior atividade para a RRO, de acordo com os estudos prévios. Todo o processo de obtenção desse tipo de eletrodo está ilustrado na Figura 6.^{14,19,26,27,29}

O material é inicialmente disperso em água ultrapura por 20 minutos, em agitação mecânica, antes da adição do ligante poli(tetrafluoretileno) (PTFE) na proporção mássica de 1 g de PTFE : 4 g do carbono com ou sem modificador. A nova dispersão permanece em agitação mecânica durante 20 minutos até a completa homogeneização, sendo filtrada em funil de Buchner após o tempo de agitação, para a retirada do excesso de água. Em seguida a massa é seca em estufa pré-aquecida a 120° C, por uma hora.

A massa seca foi colocada em um molde de aço, com as duas chapas de aço inox (coletores de corrente), e o sistema foi aquecido com manta térmica a 320° C enquanto foi prensado e em uma prensa hidráulica, a pressão constante de 2

toneladas, por duas horas. Os eletrodos de difusão gasosa possuem área superficial com chapa metálica de $4,5 \text{ cm}^2$, e a distância entre as placas foi de 0,8 cm, aproximadamente.

Figura 6: Fluxograma da preparação dos eletrodos de difusão gasosa.

Fonte: Autoria própria.

3.3.4. Eletrogeração de H_2O_2 em EDG

Os eletrodos, depois de retirados do molde, foram colocados em uma célula eletroquímica de bancada com dois compartimentos, como ilustrado na Figura 7. Para os experimentos eletroquímicos, foi utilizado como eletrólito suporte 400 mL de uma solução aquosa, acidificada, $\text{pH} = 2,0$, com H_2SO_4 (Panreac) e com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (Synth).

O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl com $4,0 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ saturado, o contra eletrodo utilizado foi de fio de platina, com área exposta superior a área ativa do eletrodo de trabalho. As técnicas aplicadas para a caracterização do eletrodo e para a eletrogeração de H_2O_2 foram a técnica de voltametria de varredura linear, no intervalo de potencial de $-0,5 \text{ V}$ até $-3,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), com velocidade

de varredura de 50 mV s^{-1} e a técnica de cronopotenciometria com aplicação de diferentes densidades de corrente para um EDG com área exposta de $4,5 \text{ cm}^2$: 10, 20, 50, 100 e 150 mA cm^{-2} . Os eletrodos de difusão gasosa foram submetidos à pressão constante de 0,2 bar com N_2 , nos experimentos de voltametria de varredura linear, e O_2 , nos experimentos de voltametria de varredura linear e cronopotenciometria.

Para se determinar a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado, utilizou-se a técnica de espectroscopia Uv-Vis. Pequenas alíquotas foram retiradas do eletrólito durante os experimentos e adicionadas a solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, formando um complexo estável cromóforo, fotossensível para o comprimento de onda máximo de 350 nm.^{14,19,26,27,29}

Figura 7: Ilustração da célula eletroquímica com o EDG, eletrodos de referência e auxiliar, e o sistema de agitação mecânica.

Fonte: Autoria própria.

Todas as técnicas de análise citadas nesse capítulo foram escolhidas e executadas para avaliar a hipótese de que as adições de elementos metálicos em diferentes proporções mássicas promovem modificações na atividade eletroquímica da matriz de carbono, para a reação de redução de oxigênio, aumentando a seletividade do material para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, sendo estudado o possível efeito de diminuição da energia necessária para a eletrogeração

do H_2O_2 em meio ácido devido ao possível efeito sinérgico entre os elementos metálicos, Ru e Nb, adicionados a matriz.

As caracterizações físicas e morfológicas dos materiais foram aplicadas para avaliar os possíveis estados de oxidação dos elementos metálicos após a metodologia de síntese aplicada, a homogeneidade dos modificadores adicionados na matriz de carbono e confirmar se as relações mássicas esperadas pela metodologia de síntese foram obtidas para os materiais estudados.

4. Resultados e Discussão

Nesse capítulo são mostrados os resultados obtidos com a aplicação da metodologia descrita no procedimento experimental e a discussão respectiva a cada resultado obtido. A forma escolhida para a apresentação dos resultados foi por comparação dos objetivos propostos com os resultados obtidos, justificando as mudanças nas denominações de alguns materiais com base nas análises efetuadas.

4.1. Síntese de óxidos metálicos em carbono

A metodologia de síntese escolhida foi uma adaptação da síntese de Pechini, utilizando uma quantidade de ácido cítrico e etilenoglicol inferior a descrita na patente. A diminuição na quantidade de precursores poliméricos foi aplicada para minimizar o tempo aquecimento do material, diminuindo a possível queima da matriz de carbono, que poderia modificar as concentrações mássicas pré-estabelecidas para cada material.

O projeto foi realizado visando a aplicação dos materiais sintetizados em eletrodos de difusão gasosa para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio aquoso ácido, não sendo o foco do trabalho o estudo de diferentes composições morfológicas dos materiais sintetizados, o interesse do estudo é avaliar um possível efeito sinérgico entre os dois elementos metálicos e a matriz de carbono, alterando a seletividade dos sítios ativos do carbono Printex 6L para um dos mecanismos da reação de redução de oxigênio. Nesse contexto, são mostrados inicialmente os resultados de caracterização eletroquímica dos materiais sintetizados, e, subsequente, qual a composição física e morfológica obtida devido a metodologia de síntese aplicada nesta tese.

4.2. Estudos voltamétricos dos materiais em RRDE

As análises de voltametria cíclica foram realizadas para avaliar a presença de reações de oxidação e redução na interação dos materiais com o eletrólito suporte, escolhido para o projeto, em sistema saturado com N₂. Os resultados obtidos por

voltametria de varredura linear foram utilizados para estudar a eficiência dos materiais para a RRO. Pelos valores de corrente obtidos por aplicação da técnica de voltametria de varredura linear, foi possível compreender a eficiência de reação dos materiais com o oxigênio dissolvido na solução eletródica. As caracterizações eletroquímicas dos materiais foram realizadas em duplicata e foram apresentados os resultados de um dos experimentos realizados por material na seção de resultados e discussão. Os demais resultados são mostrados no Anexo 1.

4.2.1. Estudos de voltametria cíclica em microcamada porosa

- Carbono printex 6L

Em estudos recentes sobre modificações de carbono, qualquer alteração na composição do carbono pode interferir na atividade para a RRO, modificando a tendência de reação.^{6,8-19} Nesse contexto de possíveis interferências na atividade do substrato, a metodologia de síntese poderia afetar a atividade eletroquímica dos materiais, por alteração na composição ou na quantidade de sítios ativos na matriz, portanto, foi realizado um estudo com três amostras de carbono: carbono printex 6L sem modificação; carbono printex 6L denominado “Branco”, submetido a metodologia de síntese, porém sem a adição dos sais dos metais; e o carbono printex 6L tratado termicamente, sem a adição de precursores poliméricos e sem a adição de sais dos metais, denominado carbono térmico.

No gráfico mostrado na Figura 8, são comparados os décimos ciclos para cada análise de voltametria cíclica aplicada às três amostras de carbono anteriormente citadas, avaliando os valores de corrente obtidos no intervalo de potencial de estudo, as amostras de carbono que passaram por aquecimento apresentaram valores de corrente muito próximos, indicando que apenas o tratamento térmico influenciou na atividade do carbono para a RRO, portanto, apesar do ambiente químico oxidante, devido a queima dos polímeros formados pelo método dos precursores poliméricos, possivelmente não ocorreu a modificação da composição de sítios ativos do carbono. Porém, quando comparados ao carbono sem modificações, os valores de corrente obtidos são inferiores no mesmo intervalo

de estudo, para os materiais submetidos a tratamento térmico, indicando que ocorreu uma diminuição ou modificação dos sítios ativos do carbono.

Considerando que não foi aplicado rotação no RRDE antes e durante as análises por voltametria cíclica, a perda de material da microcamada porosa depositada na superfície do disco de carbono vítreo não é esperada para esse sistema, portanto a diminuição de valores de corrente obtidos no gráfico de voltametria cíclica mostrado na Figura 8, possivelmente estão relacionados a diminuição na quantidade de sítios ativos, devido ao aquecimento. Os grupos ativos do carbono, em grande parte, são grupos quinona, portanto, essa diminuição de grupos com oxigênio no carbono em pó, como descrita por Kinoshita (1987), formando CO_2 , aumentaria a apolaridade do material e diminuiria o número desses grupos funcionais quando o ambiente não é oxidante.⁵⁵

Figura 8: Gráficos de voltametria cíclica obtidos para os carbonos: sem modificação; tratamento térmico e branco, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com $\text{N}_{2(g)}$. A seta indica o sentido de varredura.

Fonte: Autoria própria.

A partir do resultado obtido por voltametria cíclica para o carbono Printex 6L, foi escolhido como substrato base para os estudos seguintes o carbono térmico, considerando que a partir da análise de voltametria cíclica do carbono branco, os

valores de corrente não faradáica obtidos possuem intensidades próximas aos valores obtidos para o carbono térmico, diminuindo uma etapa de síntese para os estudos seguintes.

- Comparação entre materiais monometálicos e bimetálicos

Os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de estudo são mostrados no gráfico comparativo entre os materiais monometálicos com 2,5% (m/m), o material bimetálico com 5,0% $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$ e o carbono térmico, apresentado na Figura 9, pode-se avaliar qualitativamente que: não foi observado par redox ou valores de corrente faradáica para a amostra 2,5% Nb_kO_z , mas houve um aumento nos valores de corrente não faradáica quando comparado ao carbono térmico, devido a mudança na composição do material que, possivelmente, modificou a atividade do material, aumentando a transferência de carga na interação eletrodo/eletrólito. É importante destacar que a ausência de pares redox no intervalo de estudo de voltametria cíclica dos materiais em carbono não implica em baixas eficiências de eletrogeração do peróxido de hidrogênio, pois o eletrólito suporte está saturado com gás N_2 , como observado por Reis, et al..⁵⁶

Pequenas variações estequiométricas dos metais podem gerar aumento ou diminuição significativa nos valores de corrente obtidos nos voltamogramas cíclicos, conforme mostrado por Oishi e Savadogo, no estudo de eletrodos compostos por ligas de metais menos nobres que a platina e ativos para a RRO, a variação da relação estequiométrica da liga metálica paládio/cobalto, aumentando de 20% a 84% de cobalto na liga, gerou uma variação de 1,5 a 2,5 mC cm^{-2} da carga de hidrogênio depositado por potencial, no intervalo de potencial de 0,05 V até 0,4 V (vs. EPH), com pico máximo do par redox em 0,24 V (vs. EPH), sendo aproximadamente 5 vezes superiores para o eletrodo de paládio sem cobalto.⁵⁷

Similarmente, o voltamograma cíclico do material bimetálico com 5,0% $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$, mostrado no gráfico da Figura 9, teve valores de corrente menores na região faradáica quando comparado ao material monometálico 2,5% Ru_wO_z , sendo que ambos possuem a mesma concentração mássica de Ru em carbono, indicando que a presença do elemento nióbio influenciou na diminuição do par redox, sendo possível que a interação entre os dois elementos metálicos com a

matriz de carbono promove uma seletividade para reações com o eletrólito suporte escolhido para esse trabalho, o que pode melhorar a eficiência de corrente nos estudos da RRO subsequentes.

Figura 9: Gráfico de voltametria cíclica comparativo entre os materiais com 5,0% $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$, 2,5% Nb_kO_z , 2,5% Ru_wO_z e carbono térmico, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com N_2 . A seta indica o sentido de varredura, começando pelo sentido de redução.

Fonte: Autoria própria.

- Materiais bimetálicos

No gráfico presente na Figura 10, são mostrados os voltamogramas cíclicos para os materiais compostos pela adição dos dois elementos metálicos na matriz de carbono, comparados com o carbono térmico, sendo possível inferir que a mudança na concentração mássica de rutênio nos materiais promoveu um aumento nos valores de corrente do par redox, no intervalo de 0,1 V até 0,5 V (vs. Ag/AgCl), para os materiais com 5%, 10% e 25% de Ru, indicando um possível mecanismo de reação do Ru_wO_z com o eletrólito suporte. O óxido de rutênio, em pH = 2,0 e no intervalo de 0 V a 0,5 V (vs. Ag/AgCl) pode reduzir formando um composto oxi-hidroxi, estável no substrato de carbono. No trabalho de Manerich e colaboradores (2012), diagramas de Pourbaix foram construídos utilizando a teoria de densidade

funcional, para sistemas com rutênio/água, indicando que pode ocorrer a formação de RuOOH no sentido de redução e o retorno da forma RuO₂, no sentido de oxidação.⁵⁸

Esse comportamento de óxidos foi estudado em outro trabalho do mesmo ano, por Valim e colaboradores (2012) para o ϵ -MnO₂, formando um equilíbrio redox no intervalo de potencial de -0,2 V a 0,2 V (vs. ECS), em meio básico.⁵⁹

Figura 10: Gráfico de voltametria cíclica comparativo entre os materiais bimetálicos e do carbono térmico, no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs.Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com N₂. A seta indica o sentido de varredura, começando pelo sentido de redução.

Fonte: Autoria própria.

Como mostrado no estudo anterior, para o gráfico da Figura 9, a adição dos dois elementos metálicos na matriz de carbono pode modificar a atividade do material, quando comparada com o carbono térmico, entretanto, é possível observar que os valores de corrente para o material com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, são inferiores quando comparados aos valores de corrente obtidos para os outros materiais bimetálicos. Os valores de corrente obtidos para o material com 2,5% Nb_kO_z são próximos aos observados para o carbono térmico, como mostrado no gráfico da Figura 9, enquanto que, para o material com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, mostrado no

gráfico da Figura 10, uma pequena adição de rutênio ao material foi suficiente para modificar o comportamento eletroquímico do material, aumentando os valores de corrente obtidos por voltametria cíclica e foi possível detectar valores de corrente faradáica, no intervalo de 0,5 V a 0 V.

Os valores de corrente capacitiva estão diretamente relacionados a capacitância de um determinado material, ou seja, a presença de rutênio no material promoveu modificações na área ativa de eletrodo ou diminuição na resistência do sistema: eletrodo de trabalho - eletrólito suporte - contra-eletrodo, o que pode modificar o comportamento eletroquímico do material quando aplicado no estudo da reação de redução de oxigênio.

Durante o estudo do comportamento eletroquímico dos materiais por voltametria cíclica, não foram observadas mudanças nos valores de corrente obtidos, entre os 10 ciclos aplicados, indicando que o sistema é estável e que não ocorreu perda de material da microcamada porosa ou lixiviação dos elementos metálicos presentes na microcamada porosa para o eletrólito suporte.

Após os estudos de voltametria cíclica, a caracterização eletroquímica por voltametria de varredura linear foi utilizada para avaliar as diferentes atividades de cada material sintetizado, com o objetivo de escolher entre os materiais, qual a composição de elementos metálicos que apresentou a maior seletividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, para posterior aplicação em eletrodos de difusão gasosa.

4.2.2. Estudo por voltametria de varredura linear (VL)

A caracterização eletroquímica por voltametria de varredura linear foi aplicada para estudar a atividade dos materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio via RRO e selecionar o material com maior seletividade. As análises foram realizadas no sentido de redução, com saturação de gás O₂ no eletrólito suporte.

Diferentes velocidades de rotação foram aplicadas no RRDE durante as análises para a renovação de oxigênio dissolvido na superfície do eletrodo de

trabalho e também para a detecção do H_2O_2 por cronoamperometria, no anel de platina, polarizado a 1,0 V (vs. Ag/AgCl). As velocidades de rotação utilizadas foram de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm, para todos os materiais.

- Estudo por VL do carbono térmico

São apresentados os resultados obtidos da voltametria de varredura linear do carbono térmico, no gráfico da Figura 11, apresentando o aumento de valores de corrente com o aumento do transporte de massa. A aplicação de velocidades de rotação no RRDE promove o aumento no transporte de massa para a superfície do eletrodo, aumentando a concentração de oxigênio dissolvido nas camadas mais próximas da superfície do eletrodo, favorecendo a eletrogeração do H_2O_2 , que posteriormente foi detectado no anel de platina.^{26,37,56}

As reações esperadas para cada eletrodo de trabalho, disco e anel, são:

No gráfico mostrado na Figura 11 observa-se a proporcionalidade nos valores de corrente obtidos na voltametria de varredura linear aplicada ao disco, porém, o mesmo não é observado nos valores de corrente detectados por cronoamperometria, no anel de platina polarizado a +1,0 V, sendo possível que para as velocidades de rotação acima de 900 rpm, parte do peróxido de hidrogênio, eletrogerado no disco, não seja detectado no anel.^{26,37,56} A magnitude dos valores de corrente obtidos nos estudos de voltametria de varredura linear são da ordem de 10^{-6} , ou seja, a concentração de peróxido de hidrogênio residual, não detectada no anel, seria extremamente baixa para um volume de solução eletrolítica de 150 mL, sendo inviável a detecção por técnicas analíticas como espectrofotometria de UV-Vis, por exemplo.

Figura 11: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico, no intervalo de +0,4 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com O_2 . A seta indicam o sentido da varredura.

Fonte: Autoria própria.

Para estudar a possível influência da temperatura na atividade do carbono para a RRO, os três materiais de carbono foram estudados nas mesmas condições experimentais e comparados entre si, como mostrado no gráfico de comparação entre as voltametrias de varredura linear, Figura 12. Dentro do intervalo de potencial utilizado, é possível afirmar que a temperatura influenciou na atividade do carbono para a RRO, possivelmente pela diminuição dos grupos quinona presentes na matriz, diminuindo a seletividade para a reação de eletrogeração de H_2O_2 .

O valor de corrente limite difusional (i_{Ld}), pode ser considerado como o máximo de corrente faradáica que o material vai alcançar na velocidade de rotação aplicada, para a RRO, tendo início em potencial -0,65 V, em 900 rpm, e alcançando o máximo de detecção no anel ($150 \mu\text{A}$) em potencial -0,9 V (vs. Ag/AgCl), no disco, para a matriz de carbono sem modificações. No estudo de voltametria de varredura linear, aplicado no disco para os três materiais, dentro do intervalo de i_{Ld} , em -875 mV, os valores de corrente detectados no disco para os três tipos de carbono foi de

500 μA , aproximadamente, entretanto, no anel, foi detectada uma diferença de 16,66% nos valores de corrente obtidos, sendo que o carbono sem modificações foi o material com valor de corrente maior (150 μA), enquanto que para os outros dois carbonos que passaram pelo tratamento térmico, os valores de corrente foram inferiores (125 μA), com os valores máximos obtidos no anel no mesmo período, indicando que possivelmente o tratamento térmico diminuiu a seletividade do material para a eletrogeração de H_2O_2 , possivelmente por diminuição ou modificação dos sítios ativos para a RRO.

Figura 12: Gráfico de voltametria de varredura linear das amostras de carbono, no intervalo de +0,4 V a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com O_2 . A seta indica o sentido de varredura no disco.

Fonte: Autoria própria.

Apesar da atividade do carbono tratado termicamente ser inferior a do carbono que não passou por modificações, deve-se considerar que na etapa final de produção do EDG, a temperatura utilizada é de 320°C , por aproximadamente duas horas, ou seja, o tratamento térmico é parte do procedimento a qual o carbono será submetido, portanto, o carbono térmico foi utilizado como base de comparação com os outros materiais, nas análises seguintes. O carbono denominado Branco não foi

utilizado nos estudos subsequentes devido a sua atividade e seletividade para a RRO ser muito próxima ao observado para o carbono térmico.

- Estudo os materiais monometálicos e bimetálicos

O estudo da atividade dos materiais foi feito comparando os valores de corrente obtidos no disco e no anel para cara voltametria de varredura linear.^{56,59} No gráfico da Figura 13, são mostrados os voltamogramas dos materiais monometálicos, do 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z e do carbono térmico, comparando as variações de corrente em cada eletrodo de trabalho.

A atividade eletroquímica dos materiais com modificadores é diferente do carbono térmico, iniciando a RRO em potenciais menos negativos e, conseqüentemente, o início da reação de redução do hidrogênio (RRH) também é deslocado para potenciais menos negativos, formando bolhas de H₂ na superfície do disco que podem danificar a microcamada.^{26,37,56} Considerando esse deslocamento, o intervalo de potencial aplicado para os materiais com metais foi menor do que o aplicado para as amostras de carbono, tendo como limite o potencial de -0,6 V (vs.Ag/AgCl).

A adição de nióbio no carbono favorece o deslocamento do início da RRO, todavia, a adição de rutênio, formando o material bimetálico, favoreceu um deslocamento maior do início da RRO, deslocando de -0,15 V (início da RRO para o carbono térmico, aproximado) para -0,05 V (início da RRO para os materiais com 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z e para o 2,5% de RuO₂, aproximado), ou seja, 100 mV menos negativo.

Figura 13: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico e dos materiais com 5,0 % $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$, 2,5% de RuO_2 e 2,5% Nb_yO_z , no intervalo de +0,4 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com O_2 . A seta indica o sentido de varredura no disco.

Fonte: Autoria própria.

Comparando os gráficos da Figura 12 com a Figura 13, no disco, pode-se observar a formação do patamar da corrente limite difusional para o carbono printex 6L sem modificações, que se inicia em -0,65 V, com valores de corrente de $500 \mu\text{A}$, aproximadamente; e a não formação de um patamar para os materiais com rutênio, apenas uma inflexão da curva em -0,35 V, com valores de corrente de $500 \mu\text{A}$, aproximadamente. Os valores de corrente medidos no disco são a combinação dos valores de corrente das reações (3) a (6), sendo preferencial a (4), que é a reação de formação do H_2O_2 e as outras reações, (3), (5) e (6), sendo denominadas paralelas. Entretanto, a não formação de um patamar para os materiais com rutênio ocorre possivelmente pela “troca” de reação preferencial, passando a ser a reação (6), ou seja, a formação de H_2 .^{26,37,56}

No anel, é esperado que os valores de corrente obtidos sejam provenientes da reação (7), de formação de água a partir do H_2O_2 eletrogerado no disco. Nesse sentido, a adição de nióbio no carbono printex 6L, aumentou a atividade desse

material para a RRO, no entanto, a adição de rutênio, como monometal ou no material bimetalico, diminuiu essa eficiência de eletrogeração de H_2O_2 .

Para o material com 2,5% RuO_2 , era esperada uma atividade para a RRO tendendo ao mecanismo via 4 elétrons, formando H_2O , baseado em estudos da literatura, todavia, para o material bimetalico, era esperado o deslocamento de potencial do material 2,5% RuO_2 e a mesma seletividade para a eletrogeração de H_2O_2 do material 2,5% Nb_yO_z , o que seria um efeito sinérgico entre os metais e a matriz de carbono, um dos objetivos desse estudo.²³ Entretanto, essa atividade não foi observada para o material com 5,0% $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$, tendo apenas o deslocamento de potencial do início da RRO, mas foi observada para os materiais com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ e 5,0% $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, como mostrado no gráfico da Figura 14.

A análise qualitativa dos voltamogramas dos materiais com 5% e 10% de Ru, permite inferir que o deslocamento do início da RRO e do início da corrente limite difusional, para potenciais menos negativos, foi maior quando comparadas ao material com 5,0% de $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$, portanto, maiores quando comparadas ao carbono térmico. O início da RRO para os dois materiais com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ e 5,0% $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$ foi próximo a 75 mV (vs. Ag/AgCl), enquanto que para o carbono térmico, ocorreu em -150 mV (vs. Ag/AgCl), um deslocamento de 225 mV do início da reação para potenciais menos negativos.

Considerando que a i_{Ld} no disco está diretamente relacionada ao máximo de corrente detectada no anel, pode-se observar no gráfico da Figura 14 que os valores máximos de corrente detectados no anel para os materiais com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ e 5,0% $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, foram 115 μA e 113 μA , respectivamente, quando o potencial aplicado no disco era de -500 mV (vs. Ag/AgCl), para os dois materiais, e os valores de corrente medidos no disco foram de -500 μA e -510 μA , respectivamente. Comparando esses dados com os valores de corrente obtidos para o carbono térmico, que foram de -500 μA quando aplicado -850 mV (vs. Ag/AgCl) no disco, aproximadamente, obtendo um máximo de 125 μA no anel, observa-se um deslocamento de 350 mV para potenciais menos negativos nos materiais com 5% e 10% de Ru, com valores de corrente muito próximos ao detectado no disco para os 3 materiais, entretanto, o máximo de corrente no anel indica o máximo de

eletrogeração de H_2O_2 e o material com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ foi 8,0 % menor quando comparado ao carbono térmico.

Figura 14: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono térmico, do material com 2,5% Nb_yO_z e do 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, no intervalo de +0,4 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com O_2 . A seta indica o sentido de varredura no disco.

Fonte: Autoria própria.

Para comparação qualitativa, no gráfico da Figura 15 são mostrados todos os materiais estudados por voltametria de varredura linear, incluindo o material com 5,0% de $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_z$, com valores de corrente obtidos no disco muito similares aos do material com 5,0% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, porém com valores de corrente no anel inferiores aos materiais com 5% e 10% de adição mássica de rutênio, o que indica uma menor seletividade para o mecanismo de eletrogeração de H_2O_2 .

Figura 15: Gráfico de voltametria de varredura linear de todas as amostras, no intervalo de +0,2 V a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e com velocidade de rotação de 900 rpm, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com O₂. As setas indicam o sentido de varredura.

Fonte: Autoria própria.

Como citado anteriormente, a corrente medida no disco do RRDE (i_d) são provenientes das reações de (3) a (6), sendo uma das reações majoritária enquanto as outras são paralelas, ou seja, a contribuição no somatório de valores de corrente difere para cada reação. A reação majoritária esperada para esse estudo é a eletrogeração de peróxido de hidrogênio a partir da RRO, via 2 e⁻, entretanto, a reação subsequente, utilizando mais 2 elétrons e formando H₂O é possível. Nesse contexto, é possível indicar qual o mecanismo majoritário para cada material analisando a eficiência de corrente elétrica (Efi. Corr.), que é a correlação entre os valores de corrente medidos no anel de platina com os obtidos no disco de carbono vítreo, recoberto com a microcamada do material.

- Análise dos resultados de voltametria de varredura linear

Para analisar a eficiência de corrente no RRDE, deve-se considerar que os valores de corrente obtidos no anel são exclusivamente provenientes da reação de formação de H_2O a partir do H_2O_2 proveniente na solução; resultado esperado para a polarização da platina em 1,0 V (vs. Ag/AgCl). Outra consideração importante é a correlação entre os valores de corrente detectado no disco e detectado no anel, chamado de coeficiente de coleção (N). O valor recomendado pelo fabricante é $N = 0,37$, uma relação entre o disco de carbono vítreo e o anel de platina, eletrodos lisos e polidos, todavia, é possível determinar o valor experimentalmente.

A técnica de microcamada porosa depositada fisicamente na superfície do disco de carbono vítreo gera uma superfície visivelmente rugosa, o que sugere uma mudança na área ativa do eletrodo de trabalho, quando comparada ao eletrodo sem recobrimento, o que pode influenciar no valor do N.

- Determinação experimental do coeficiente de coleção

O procedimento utilizado para essa determinação experimental foi a utilização do mecanismo de reação via 1 e^- , mostrado na reação (2), conhecido na literatura pela sua reversibilidade.

A reação de redução ocorre no disco e a reação de oxidação ocorre no anel de platina, no RRDE escolhido para todas as análises de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear no estudo da RRO. Utilizou-se 150 mL de $0,1\text{ molL}^{-1}$ de KCL (Quemis) como eletrólito suporte, com concentração de $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ molL}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Synth) para as análises de voltametria de varredura linear no disco, com detecção do Fe (II) no anel, por cronoamperometria, polarizado a 0,3 V (vs. Ag/AgCl). O contra eletrodo utilizado foi o mesmo para as caracterizações eletroquímicas em RRDE, uma placa de platina com 1 cm^2 . As voltametrias de varredura linear foram realizadas com diferentes velocidades de rotação do RRDE, de 250 rpm até 3000 rpm, variando de 250 rpm por medida.

Os experimentos foram realizados em triplicata, para o carbono vítreo, para o carbono térmico e para o material com 5,0 % $\text{Ru}_{0.5\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, sendo que, para os materiais em pó, foram refeitas as microcamadas antes das análises.

Os resultados importantes para determinar o N experimentalmente são os valores de corrente limite difusional no disco (i_{Ld}) e o valor de corrente limite difusional no anel (i_{LdA}), para cada velocidade de rotação aplicada no estudo. Efetuando uma regressão linear dos gráficos de i_{Ld} vs. i_{LdA} , é possível obter uma equação de reta com coeficiente angular que, numericamente, pode ser considerado o N experimental de cada superfície analisada. Os gráficos de voltametria de varredura linear para cada superfície e as suas repetições não serão apresentadas no texto por não ser o escopo do estudo, entretanto, se necessário, serão mostrados na versão final da tese.

Um exemplo de seleção dos valores de corrente limite difusional para os eletrodos de trabalho é mostrado no gráfico da Figura 16, sendo uma das repetições de voltametria de varredura linear aplicada no carbono vítreo.

Figura 16: Gráfico de voltametria de varredura linear do carbono vítreo, no intervalo de +0,5 V a -0,1 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCL com $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, saturado com N_2 . As setas em vermelho indicam os valores de corrente limite difusional escolhidos para o disco e para o anel, a seta em preto indica o sentido de varredura no disco.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 1 são mostrados os valores de coeficiente angular obtidos para cada comparação entre os valores de corrente limite difusional (i_{Ld} vs. i_{LdA}) e as respectivas médias. Com uma diferença menor de 1% do proposto pelo fabricante, o $N_{\text{médio}}$ para o carbono vítreo é de 0,369, enquanto que o valor comercial é 0,37. Com a deposição física de material na superfície do carbono vítreo, a relação entre áreas dos dois eletrodos de trabalho mudou para valores mais baixos do que o $N_{\text{médio}}$ do carbono vítreo, sendo possível afirmar que a área ativa do disco com microcamada é maior que a do carbono vítreo sem material depositado na superfície, com uma diferença de 17,8% para o carbono térmico e de 12,2% para o material com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$.

O número de coleção médio do carbono térmico, calculado a partir dos coeficientes angulares obtidos experimentalmente é 6,5% menor quando comparado ao $N_{\text{médio}}$ do material com 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, indicando que a adição de

modificadores no carbono influenciou num possível aumento de áreas ativas. Para os cálculos de eficiência de corrente serão considerados os $N_{\text{médio}}$ obtidos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de coeficiente angular obtidos a partir da regressão linear dos gráficos de i_{Ld} vs. i_{LdA} , para o carbono vítreo, carbono térmico e para o material com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z.

	Coeficiente de coleção = N		
	Carbono Vítreo	Carbono térmico	5,0% Ru _{05%} Nb _{95%} O _z
Medida 1	0,359	0,307	0,326
Medida 2	0,374	0,294	0,319
Medida 3	0,376	0,308	0,327
Média	<u>0,369</u>	<u>0,303</u>	<u>0,324</u>

Fonte: Autoria própria.

Os valores de N obtidos experimentalmente, foram utilizados para o cálculo de eficiência de corrente, para avaliar a seletividade dos materiais para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, entretanto, é possível que os sítios ativos para reação com os íons de ferro não são os mesmos sítios ativos para a reação de redução com oxigênio, porém, considerando a diferença inferior a 1,0% entre o $N_{\text{comercial}}$ e o $N_{\text{média}}$ no estudo do carbono vítreo e a seletividade do carbono vítreo para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, os valores de $N_{\text{média}}$ obtidos para as microcamadas porosas dos materiais foram considerados utilizáveis para o estudo seguinte.

4.2.3. Cálculo de eficiência de corrente

Como forma de tratamento e comparação dos dados nas voltametrias de varredura linear, foi possível calcular as eficiências de corrente para os materiais estudados, utilizando os valores de corrente obtidos no disco (i_d) e no anel (i_a), e a relação entre os dois eletrodos $N_{\text{médio}}$, sendo $N_{\text{médio}} = 0,303$ para o carbono térmico e $N_{\text{média}}^* = 0,324$ para os materiais com metal. Para esse cálculo de eficiência de corrente, utilizou-se a equação 1.^{23,53,54,56,57} Os valores de corrente escolhidos para i_d foram escolhidos para os maiores valores de i_a encontrados para cada material,

segundo os voltamogramas do carbono térmico (gráfico da Figura 12) e para os demais materiais bimetálicos (gráfico da Figura 14), respectivamente.

$$\text{Efi. Corr.} = \frac{200 \times I_a/N}{I_d + I_a/N} \quad (1)$$

Valores de eficiência de corrente calculados próximos a 100% indicam que a reação majoritária na superfície do disco é a eletrogeração de H_2O_2 , porém, outro fator é relevante para a escolha do material bimetálico utilizado na preparação dos eletrodos de difusão gasosa, o potencial aplicado. Nesse contexto, na Tabela 2 foram mostrados os respectivos valores de eficiência de corrente calculados aplicando a equação 1 e em quais potenciais foram escolhidos os valores de corrente I_d e I_a , aplicados na equação 1.

A eficiência de corrente do carbono térmico foi a maior em comparação com os materiais bimetálicos estudados, com valores de 89,3%, todavia, o potencial aplicado para a eletrogeração de H_2O_2 foi o mais negativo dos materiais estudados, -0,9 V (vs. Ag/AgCl), enquanto que o material com 5,0 % $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ alcançou o máximo de eficiência de corrente, de 84,6%, em -0,515 V, aproximadamente 385 mV a menos quando comparado ao carbono sem metal tratado termicamente.

Tabela 2: Valores de eficiência de corrente e os valores de potencial aplicado para o máximo valor de I_a , para o carbono térmico e para os materiais bimetálicos.

	Carbono térmico	5,0 % $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$	5,0 % $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$	5,0 % $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_z$	5,0 % $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$
Potenciais (V)	-0,9	-0,515	-0,50	-0,44	-0,43
Efi. Corr. (%)	89,3	84,6	81,5	75,7	67,9

Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos, pela caracterização eletroquímica em RRDE de todos os materiais, possibilitam a discussão quanto à aplicabilidade desses compostos bimetálicos em eletrodos de difusão gasosa. Como visto por Valim e coautores (2013), a atividade dos materiais para a eletrogeração de H_2O_2 nos EDGs são similares aos resultados obtidos no estudo com RRDE.²⁶ Tendo em vista o

deslocamento de potencial necessário para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, apesar da eficiência de corrente ser 5% menor que o carbono térmico, é possível que este material, quando utilizando como eletrodos tridimensionais, apresente uma cinética de formação do H_2O_2 superior ao carbono tratado termicamente.

4.3. Caracterização morfológica e estrutural dos materiais

Nesse capítulo são mostrados os resultados referentes às caracterizações estruturais e morfológicas de cada material. Inicialmente, foram utilizadas técnicas para identificar a presença dos elementos na matriz de carbono, com FRX e EDS, em seguida, foi utilizada a técnica de DRX para identificar os possíveis óxidos metálicos formados.

4.3.1. Difração de Raios - X

Os resultados esperados por análise de difração de Raios-X foram os estados de oxidação dos elementos metálicos presentes no substrato de carbono, por comparação entre os resultados de difração de Raios-X dos materiais com os padrões de difração de Raios-X presentes na base de dados JCPDS.

Os materiais foram analisados na forma de pó no DRX, utilizando aproximadamente 0,5 gramas de cada material. No gráfico da Figura 17 são apresentados picos referentes ao carbono térmico. O carbono é amorfo, entretanto possui regiões detectáveis por difração de Raios - X, como observado por Assumpção e colaboradores (2011).³⁰ Os pesquisadores identificaram esses picos “alargados”, sendo um de maior intensidade em $2\theta = 24,2^\circ$ e um segundo com menor intensidade em $2\theta = 42,6^\circ$, característicos para carbono printex 6L, correspondente a grupos SO_2 , de acordo com padrão JCPDF# 73-2096, por análises de refletância total atenuada acoplada a um infravermelho com transformada de Fourier (*sigla em inglês* - ATR-FTIR) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios - X (*sigla em inglês* – XPS).³⁰

Figura 17: Gráfico de difração de Raios - X, do carbono térmico, com varredura no intervalo angular de $2\theta = 10^\circ$ a 90° e o padrão JCPDS para carbono, JCPDS#73-2096.

Fonte: Autoria própria.

Apesar de ter sido utilizada metade da massa total do material (0,5 gramas), não foi possível inferir a formação de óxidos dos dois metais nas amostras pelos difratogramas obtidos, fato possivelmente explicado pela baixa concentração mássica dos metais na amostra, possivelmente abaixo do limite de detecção do aparelho. Nesse contexto, foram sintetizados materiais com maior concentração mássica, com 10,0% de Ru_xO_z e 10,0% Nb_yO_z para detecção dos possíveis óxidos formados.

Os padrões obtidos pela base de dados JCPDS para o nióbio são muito próximos aos obtidos para o carbono, o que impossibilitaria a identificação dos picos referentes aos óxidos de nióbio no material com 2,5% Nb_yO_z , pela baixa intensidade, entretanto óxidos de nióbio não foram identificados para o material com 10,0% Nb_yO_z , indicando que a metodologia de síntese utilizada não foi suficiente para a formação de Nb_2O_5 ou de NbO_2 , como mostrado no gráfico da Figura 18 abaixo.

Figura 18: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais térmico, 2,5% Nb_yO_z e 10,0% Nb_yO_z com varredura no intervalo angular de 2θ = 10° a 90° e os padrões JCPDS para óxidos de nióbio, JCPDF#30-872 para Nb₂O₅ e JCPDF#9-235 para NbO₂.

Fonte: Autoria própria.

As possíveis intensidades referentes ao rutênio foram sugeridas de acordo com o JCPDS # 40-1290, nos ângulos respectivos para os picos mais intenso em 2θ = 27,3° e em 2θ = 35,1° e para o terceiro pico, menos intenso, em 2θ = 54,3°, para a forma RuO₂, como mostrado no gráfico da Figura 19. Valores de intensidade nos mesmos ângulos de difração também foram encontrados por Puthiyapura *et al.* (2013), indicado pelos autores como rutila (RuO₂) com planos (101) e (211), respectivamente, pelo padrão JCPDS # 40-1290, mostrados no gráfico da Figura 19.⁵³ Entretanto no trabalho de Puthiyapura, não havia carbono na amostra e a massa utilizada para a análise foi superior a massa dos materiais mostrados no gráfico da Figura 19, permitindo a identificação dos planos cristalográficos.⁵³

Figura 19: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais: carbono térmico, 2,5% Ru_xO_z e 10,0% Ru_xO_z com varredura no intervalo angular de $2\theta = 10^\circ$ a 90° e o padrão JCPDF#40-1290 para RuO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 20, com o aumento da adição de rutênio nos materiais, há a formação de “picos” com maior intensidade em $2\theta = 35,1^\circ$ e $2\theta = 54,3^\circ$, citado anteriormente como a formação do óxido de rutênio (RuO_2), indicando que a metodologia de síntese utilizada foi eficiente para a formação de óxido de rutênio (II) no substrato de carbono. A formação de estruturas bimetalicas, ou seja, estruturas cristalográficas compostas pelos dois elementos metálicos na mesma célula unitária, não foram detectadas por difração de Raios-X, pois os padrões JCPDS para esses tipos de estrutura não coincidiram com os planos cristalográficos detectados nos materiais estudados.

Figura 20: Gráfico de difração de Raios-X respectivos dos materiais sintetizados e do Printex 6L tratado termicamente, com varredura no intervalo angular de $2\theta = 10^\circ$ a 90° .

Fonte: Autoria própria.

Por DRX não foi possível identificar formação de óxidos de nióbio nos materiais, o que poderia confirmar a presença desse elemento metálico na matriz de carbono, indicando que a metodologia escolhida para a síntese de óxidos bimetálicos não foi suficiente para formá-los, sendo necessária a utilização de outras técnicas para a detecção da composição dos materiais sintetizados. As técnicas escolhidas para análise elementar dos materiais eletrocatalisadores foram por FRX e por EDS.

Fatores como a rampa de aquecimento, temperatura aplicada e o tempo de permanência do material exposto a temperatura aplicada podem influenciar diretamente na formação de óxidos metálicos, sendo possível que a metodologia empregada não foi suficiente para a formação de óxidos bimetálicos na matriz de carbono, sendo formado óxido de rutênio em carbono, separado de possíveis estruturas de nióbio com carbono.⁴⁷

4.3.2. Fluorescência de Raios - X

Uma breve contextualização da técnica se faz necessária para justificar a escolha da mesma e para melhor compreensão dos resultados obtidos. A técnica de fluorescência de Raios - X se baseia na incidência de elétrons, Raios gama ou Raios

- X na amostra, fornecendo energia suficiente para o deslocamento de elétrons do nível fundamental da camada K para níveis quânticos superiores (L ou M, por exemplo), dos elementos presentes na amostra, sendo posteriormente detectados os fótons de Raios - X característicos, emitidos do relaxamento dos elétrons excitados de diferentes camadas quânticas superiores, para o nível fundamental.⁶⁰ Para cada elemento, há um espectro de emissão correspondente, sendo possível a detecção a partir dos fótons emitidos, identificando a presença de cada elemento em determinada amostra. A partir da contagem dos fótons por área de amostra, por segundo de análise, foram obtidos valores de intensidade, em $\text{ergs cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, sendo possível a comparação dos valores de intensidade total obtido com as intensidades por elemento, sendo obtida uma relação semi-quantitativa da presença de cada elemento na amostra.

A técnica de FRX foi utilizada para a detecção dos elementos metálicos na matriz de carbono e, principalmente, para avaliar se a proporcionalidade esperada entre os elementos metálicos adicionados foi mantida após a metodologia de síntese dos materiais eletrocatalisadores.

Os materiais escolhidos para as análises por FRX foram os materiais bimetálicos, os materiais monometálicos e a matriz de carbono sem adição de metais, tratada termicamente. No gráfico da Figura 21 são mostrados os gráficos em três dimensões, para os materiais monometálicos, para o material 5,0% de $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z / \text{C}$ e para a matriz de carbono térmico sem a adição dos modificadores.

Figura 21: Gráfico de FRX do carbono térmico e dos materiais com metais adicionados ao carbono, 2,5 % Nb_yO_z; 2,5 % Ru_xO_z e 5,0 % Ru_{50 %}Nb_{50 %}O_z em 3D.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de $K\alpha$ e $K\beta$ padrão para cada metal são: $K\alpha_{Nb} = 16,581$ e $K\beta_{Nb} = 18,619$; e $K\alpha_{Ru} = 19,233$ e $K\beta_{Ru} = 21,653$. Valores relacionados as radiações características das transições de orbitais $K\alpha = L_{II} \rightarrow K$ e $K\beta = M_{III} \rightarrow K$.⁶⁰ Comparando as análises de FRX dos materiais monometálicos e do material 5% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z, é possível observar que os materiais monometálicos possuem intensidades pouco superiores as obtidas no material bimetálico, indicando possível perda de metais durante a síntese do material 5% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z. A energia de cada fóton emitido pela amostra no processo de fluorescência não muda para cada metal, porém a intensidade é proporcional a quantidade do elemento metálico presente na amostra analisada.⁶⁰⁻⁶²

As diferentes intensidades mostradas no gráfico da Figura 22 indicam a presença de nióbio e rutênio nas amostras, com intensidades proporcionais a adição mássica de elementos metálicos no substrato. Os valores de intensidade foram considerados qualitativos, evidenciando a presença dos elementos metálicos no substrato analisado por fluorescência de Raios-X.

Figura 22: Gráfico de FRX no intervalo de energia respectivo para $K\alpha$ e $K\beta$ dos materiais bimetálicos e do carbono térmico, em 3D.

Fonte: Autoria própria

Para cada material há um total de intensidade em $\text{ergs cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, sendo possível relacionar os valores de intensidade obtidos para cada elemento metálico detectado com o total obtido, obtendo uma porcentagem relativa, entre os elementos metálicos presentes no substrato, como pode ser observado na Tabela 3. Os valores de porcentagem obtidos por uma análise semi-quantitativa dos valores de intensidade, indicam que a proporção entre os elementos metálicos adicionados ao substrato é similar à relação esperada. As proporções obtidas experimentalmente pela técnica foram próximas as proporções esperadas, como mostrado na Tabela 3, com exceção para o material com 5,0% de Ru_{25%}Nb_{75%}O_z, que apresentou uma relação maior que a esperada, indicando que a massa de rutênio presente na amostra é menor que a esperada.

Tabela 3: Tabela referente às porcentagens mássicas dos metais encontradas por FRX, em todas as amostras.

	% de Ru	% de Nb	Proporção esperada (%Nb/%Ru)	Proporção experimental (%Nb/%Ru)
Carbono térmico	0	0	-	-
5% Ru_{05%}Nb_{95%}O_y	1,5	29,9	19,0	19,9
5% Ru_{10%}Nb_{90%}O_y	3,1	30,1	9,0	9,7
5% Ru_{25%}Nb_{75%}O_y	6,8	25	3,0	3,7
5% Ru_{50%}Nb_{50%}O_y	12,8	12,7	1	1
2,5% NbO_y	0	18,7	-	-
2,5% RuO_y	7,4	0	-	-

Fonte: Autoria própria.

A utilização da técnica de fluorescência de Raios-X foi eficiente para indicar a proporcionalidade entre os elementos metálicos adicionados aos materiais estudados, indicando que a metodologia de síntese foi eficiente para a adição dos elementos metálicos na matriz de carbono, entretanto a técnica utilizada não permite avaliar a homogeneidade dos elementos metálicos na amostra, sendo possível a formação de aglomerados dos elementos metálicos ou óxidos, segregados da matriz. Nesse contexto, houve a necessidade de caracterização por MEV-EDS, para a confirmação da presença dos elementos metálicos na matriz e se há homogeneidade dos modificadores no substrato de carbono, como mostrado na subseção seguinte.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura - Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de elétrons por um filamento aquecido (cátodo), que são acelerados na direção da amostra por um ânodo perpendicular ao feixe de elétrons emitido. Os elétrons, ao incidir na amostra, perdem energia por absorção e por dispersão, sendo emitido um feixe de elétrons secundário, a partir da amostra, com energia menor a energia de incidência na amostra, detectados por uma fotomultiplicadora de alta eficiência, sendo tratado por um software para a conversão do sinal analógico para digital,

gerando uma imagem virtual da amostra analisada. A região de incidência do feixe de elétrons na amostra pode ser chamada de volume de interação, emitindo diferentes sinais a partir da amostra, como exemplo a emissão de elétrons secundários, permitindo uma análise topográfica da amostra (MEV) e a emissão de Raios-X característicos (EDS), permitindo uma análise da composição elementar de uma determinada área da amostra.

Nesse contexto, a análise dos materiais por MEV-EDS foi realizada para avaliar a homogeneidade dos elementos metálicos na matriz de carbono. A quantidade de amostra analisada por MEV-EDS é muito inferior a massa de material utilizada nas outras técnicas de caracterização, cerca de 20 µg do eletrocatalisador foi depositado fisicamente na superfície do porta-amostra de silício, como descrito no procedimento experimental, e a área analisada foi da ordem de 100 µm², porém os resultados de EDS das regiões analisadas foi considerado como representativo para a massa total de material sintetizada.

As análises de microscopia foram feitas com incidência de elétrons, acelerados com diferença de potencial de 2 kV para as imagens feitas por MEV e com aceleração de elétrons de 10 kV para as análises por EDS. As magnitudes escolhidas para esse estudo de microscopia foram de 3.000, 8.000, 10.000, 25.000, 50.000, 100.000 e 150.000, para o MEV e de 10.000 e 50.000 para as análises de EDS.

A região escolhida para gerar as imagens de MEV do carbono térmico mostra uma estrutura com formato de similar a “esferas”, como pode ser observado nas imagens da Figura 23. Não foram encontradas regiões diferentes das observadas na imagem da Figura 23. Outros tipos de substratos de carbono, como óxido de grafeno, por exemplo, podem apresentar estruturas organizadas similares placas ou folhas, como observado por Carneiro e colaboradores (2015) por análise de microscopia eletrônica de transmissão.⁵¹ As áreas escolhidas de ampliação foram ilustradas como retângulos coloridos.

Figura 23: Imagem de microscopias eletrônicas referentes ao carbono térmico com aumentos: (I) 10.000, (II) 25.000, (III) 50.000 e (IV) 100.000, com aceleração de 2,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Em outra região da placa de silício recoberta com o material, foi possível obter o diâmetro de uma das “esferas” do substrato de carbono, medindo 14,3 nm, calculado pelo software livre imageJ, mostrado na imagem da Figura 24, com magnitude de 150.000 x. Devido ao tipo de estruturas observadas, não foi possível calcular o diâmetro médio das partículas presentes na imagem da Figura 24, pois o software utilizado não reconheceu algumas regiões como esferas.

Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura referente ao carbono térmico, para identificação do diâmetro de partícula, com magnitude de 150.000 e com aceleração de elétrons de 2,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

A constante incidência de elétrons na superfície da amostra de carbono pode danificar a região devido a alta energia de incidência, portanto uma nova região foi escolhida para realizar as análises de EDS, pois é necessário uma maior aceleração de elétrons na amostra, de 2,00 kV para 10,0 kV, para a emissão de Raios-X característicos a partir da amostra.

A intensidade alta respectiva para o silício trata-se de um resultado esperado para análises de EDS, pois o porta amostra é feito desse elemento e sua intensidade é inversamente proporcional a espessura da camada de material, como mostrado no gráfico e na imagem da Figura 25. Na região de análise por EDS foram encontrados apenas os elementos esperados para o carbono térmico, carbono e oxigênio, fator de grande importância considerando que adições de outros materiais ao carbono podem modificar sua atividade para a RRO. Considerando que o substrato é constituído de carbono, o sinal do carbono foi retirado nas análises, na energia característica de $K_{\alpha} = 0,277$ keV, para ser possível analisar a presença de outros elementos.

Figura 25: Gráfico da varredura por EDS e imagem de microscopia eletrônica de varredura, com identificação da área analisada por EDS, do substrato de carbono térmico, sobre placa de silício, magnitude de 10.000, com aceleração de elétrons de 10,00 kV.

Fonte: Autoria própria

Alguns materiais com elementos metálicos no substrato de carbono não apresentaram estruturas diferentes do observado para a matriz de carbono térmico, sem adição de elementos metálicos, portanto, foram mostradas algumas magnitudes nesse capítulo, 10.000 e 50.000.

- Material com 5% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$

Para o material com 5% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ não foram encontradas regiões estruturas diferentes do observado nas imagens de MEV do carbono térmico, mostrado na Figura 23, como pode ser observado nas imagens obtidas por MEV, mostradas na Figura 26. A ausência de estruturas cristalinas ou diferentes do observado para o carbono térmico indica uma possível homogeneidade dos modificadores na matriz de carbono, entretanto a utilização da técnica de EDS é necessária para confirmar a presença dos modificadores na área analisada.

Figura 26: Imagens de MEV para o material com 5% de $\text{Ru}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_z$, com magnitude de aproximação de (I) 10.000; (II) 50.000, com aceleração de elétrons de 2,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Com o aumento de energia para se obter o espectro de EDS, outra região da amostra foi selecionada e, analisando o material com 5% de $\text{Ru}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_z$, foi possível observar (gráfico e imagem da Figura 27) a presença dos elementos metálicos adicionados a matriz de carbono, com diferentes intensidades para cada elemento metálico. As energias de emissão de Raios-X característico, para cada elemento são: $L_\alpha = 2,166 \text{ keV}$ e $L_\beta = 2,257 \text{ keV}$ para o nióbio; $L_\alpha = 2,558 \text{ keV}$ e $L_\beta = 2,683 \text{ keV}$ para o rutênio.⁶⁰

A espessura do material no porta-amostra pode influenciar na medida, diminuindo a precisão dos dados obtidos, fato observado pelo “alargamento dos picos” característicos, na faixa de 2,0 keV a 2,5 keV, região que pode ocorrer a emissão de Raios-X a partir do relaxamento dos elétrons dos nível excitado para o fundamental, do nível $M \rightarrow L (L_\alpha)$ e do $N \rightarrow L (L_\beta)$ do nióbio.^{60,63} O mesmo resultado foi observado para o rutênio presente na amostra, na região de 2,6 keV a 2,9 keV.^{60,63}

Figura 27:Gráfico da varredura por EDS e imagem por MEV, com identificação da área analisada por EDS, referente ao material com 5% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, sobre placa de silício, magnitude de 10.000 com aceleração de elétrons de 10,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Como observado na imagem e no gráfico da Figura 27, os elementos Nb e Ru foram detectados na área de matriz de carbono analisada, sendo possível a homogeneidade dos elementos metálicos no substrato. Em comparação as análises de DRX, o oxigênio presente na amostra possivelmente está ligado ao substrato de carbono, considerando que não foram detectados óxidos de nióbio por DRX e a concentração mássica de Ru no material com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ é a menor entre os materiais sintetizados.

- Material com 5% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$

As imagens de MEV obtidas para o material com 5% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$ são mostradas na Figura 28, com magnitude de 10.000 e 50.000. Estruturas distintas do encontrado para o carbono térmico não foram detectadas no material depositado no porta-amostra, indicando que os elementos metálicos podem estar homogeneamente distribuídos no substrato, como observado para o material com 5% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$. Para o estudo da homogeneidade dos elementos metálicos na matriz de carbono, foi utilizada a técnica de EDS na área marcada da imagem mostrada na Figura 29, para a construção do gráfico mostrado na Figura 29.

Figura 28: Imagens de MEV referentes ao material com 5% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, com magnitude de (I) 10.000 e (II) 50.000 e com aceleração de elétrons por aplicação de 2,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Os modificadores adicionados ao carbono foram identificados na região mostrada na imagem gerada por MEV da Figura 29, porém, a intensidade respectiva para o elemento rutênio deveria ser superior, quando comparada a intensidade detectada para o mesmo elemento no material com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, Figura 27, entretanto, o resultado foi o inverso. Por análises de FRX, a proporção entre os elementos metálicos adicionados a matriz para o material com 5,0% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, é coerente com o esperado pela metodologia de síntese aplicada, porém, pelas análises de DRX, não foi identificada uma estrutura composta pelos dois elementos metálicos, indicando que os modificadores adicionados a matriz de carbono não interagem com as mesmas macromoléculas de carbono, ou seja, o material pode ser considerado uma mistura de matriz de carbono com óxido de rutênio, adicionada a matriz de carbono com o elemento nióbio em sua composição, com graus de homogeneidade distintos para cada elemento metálico.

A espessura do filme da matriz de carbono com 5,0% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, mostrada na imagem da Figura 29, pode ser maior quando comparada a espessura do material de carbono com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}$, depositado no porta-amostra, mostrado na imagem da Figura 27, o que diminuiria os valores de intensidade detectados por EDS, justificando o observado na comparação dos gráficos de EDS das Figuras 27 e 29.

Figura 29: Gráfico de EDS respectivo ao material com 5% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, sobre placa de silício e microscopia com magnitude de 10.000, com aceleração de 10,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

- Material com 5% $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_z$

As imagens de MEV deste material mostraram regiões diferentes do observado para os materiais anteriores, regiões similares a “bastões”, conforme são mostrados nas imagens de MEV da Figura 30. Os “bastões” tem comprimento superior a 2 μm e formam uma mistura heterogênea com a matriz de carbono, indicando a formação de aglomerados de metal ou óxido metálico, segregados da matriz. Outra possibilidade seria a remoção incompleta do polímero formado entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, porém, devido à aceleração de elétrons por diferença de potencial de 10,0 kV, aplicada para as análises por EDS, esta hipótese foi descartada, pois a incidência de um feixe de elétrons de alta energia em compostos orgânicos de baixa massa molecular gera instabilidade na imagem, devido à queima da estrutura polimérica, não sendo possível concluir a análise por EDS até a total remoção dos subprodutos voláteis gerados pela queima.

Figura 30: Imagens de micrografias respectivas ao material com 5% $\text{Ru}_{25}\text{Nb}_{75}\text{O}_z$, com magnitude de (I) 10.000 e (II) 50.000 e aceleração de elétrons de 2,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Para analisar os elementos presentes nos “bastões”, a magnitude escolhida para a análise de EDS foi de 50.000 e a região escolhida foi menor, compreendendo apenas ao “bastão”, como mostrado na imagem da Figura 31. O gráfico de EDS, mostrado na Figura 31, na região escolhida, permite inferir que ocorreu a formação de uma estrutura com o elemento nióbio, separada da matriz de carbono, possivelmente devido ao aumento da concentração mássica de rutênio, considerando a ausência de picos referentes ao Ru, na faixa de 2,6 keV a 2,9 keV.^{60,63}

Figura 31: Gráfico de EDS do material com 5% de $\text{Ru}_{25}\text{Nb}_{75}\text{O}_z$ e respectiva imagem de microscopia, com magnitude de 50.000 e com aceleração de elétrons de 10,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

- Material com 5% de $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$

As imagens obtidas por análise de MEV, para o material com 5% de $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$ não apresentaram “bastões” como no material com 5% de $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_z$, todavia, foi encontrada outra estrutura diferente do esperado para a matriz de carbono, como pode ser observado nas imagens da Figura 32. Para melhor visualização dessa estrutura, foi feita uma análise de microscopia com magnitude menor, de 3.000.

Figura 32: Imagens de MEV respectivas a amostra com 5% de $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_y$, com diferentes magnitudes de ampliação, de (I) 3.000, (II) 10.000, (III) 25.000 e (IV) 50.000, com aceleração de elétrons de 2,00 kV. O retângulo em laranja presente na imagem (I) representa a região escolhida para análise por EDS.

Fonte: Autoria própria.

A estrutura observada na imagem da Figura RX14 (I) é basicamente composta por Nb, conforme observado por análise de EDS, mostrado no gráfico da Figura 33. É possível que durante a síntese, alguns oligômeros dos precursores poliméricos com o elemento nióbio em sua estrutura, se separaram da matriz de

carbono, o que resultou na separação entre o elemento metálico e o carbono após a etapa de aquecimento a 320° C. O elemento rutênio foi detectado por EDS na região analisada, sendo possível a formação de uma estrutura entre os dois elementos, separada da matriz de carbono, entretanto, por DRX não foi detectada uma fase metálica composta por Ru e Nb, o que indica a não homogeneidade desse tipo de estrutura na matriz de carbono do material com 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z.

Figura 33: Resultados obtidos por EDS por varredura da área indicada em um retângulo, mostrada na imagem obtida por MEV da amostra com 5% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z, com magnitude de 8.000, com aceleração de elétrons de 10,00 kV.

Fonte: Autoria própria.

Os materiais com 2,5% de Ru_xO_y, com 10,0% de Ru_xO_z, com 2,5% de Nb_xO_y, com 10,0% de Nb_yO_z e com 20% de Ru_{50%}Nb_{50%}O_z não foram analisados por MEV-EDS por não ser o escopo deste trabalho, são materiais utilizados para comparação em outras técnicas.

Comparando os resultados obtidos para os materiais com modificadores, por MEV e EDS, é possível afirmar que a metodologia de síntese escolhida para esse projeto permitiu a homogeneidade dos metais em carbono, em concentrações mássicas menores de rutênio. Entretanto, com o aumento da quantidade de Ru, o Nb se separou do carbono, formando estruturas de nióbio com estado de oxidação não evidenciado pelas técnicas aplicadas, indicando um limite na relação Ru/Nb, em carbono.

4.4. Estudo em eletrodos de difusão gasosa

A partir das caracterizações eletroquímicas, foi possível definir quais materiais seriam estudados como EDGs, sendo o carbono térmico e o material com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O₂, os escolhidos para essa etapa do projeto.

Diferentemente dos estudos eletroquímicos por RRDE, nessa etapa é possível quantificar o peróxido de hidrogênio formado em solução, por espectroscopia de Uv-Vis, não apenas por valores de corrente medidos. É importante citar que em eletrodos de difusão gasosa, a reação heterogênea ocorre com 3 fases do estado da matéria, aumentando a eficiência de reação quando comparada a reação heterogênea em duas fases (Estudo em RRDE), pois há uma nova interface no meio reacional, o gás oxigênio pressurizado. No estudo em RRDE, apenas o líquido com oxigênio dissolvido em solução (considera-se única fase: líquida), interagem com o carbono na superfície do eletrodo (sólido), o que diminui a eficiência de geração do H₂O₂, considerando a baixa solubilidade do O₂ em água, mas permite estudar a atividade e seletividade do material para a RRO, formando H₂O₂ ou para a formação de água. Nos estudos de EDG, não há a limitação de concentração do reagente O₂, favorecendo a cinética de reação de formação do H₂O₂.

Como um dos objetivos desse trabalho é quantificar a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, estudando a cinética de reação e o consumo de energia necessário para eletrogerar o H₂O₂, os resultados serão apresentados em três partes, a quantificação do H₂O₂ eletrogerado por espectrofotometria Uv-Vis, o estudo da cinética de reação e o consumo de energia necessário para a eletrogeração do H₂O₂.

- Preparação dos eletrodos de difusão gasosa

Eletrodos de difusão gasosa, como mostrados nas imagens da Figura 34, foram preparados seguindo a metodologia descrita na seção 3.3.3., do capítulo: procedimento experimental. O carbono térmico passou pelo mesmo procedimento utilizado para os estudos de RRDE antes da preparação dos EDGs, para manter os mesmos parâmetros experimentais. Após a preparação da massa e a moldagem do eletrodo com as chapas de aço, o EDG foi colocado em uma célula de bancada e

vedado para evitar caminhos paralelos de passagem de gás ou eletrólito. Essa etapa é importante, pois o vazamento pode danificar o eletrodo, diminuindo ou encerrando sua atividade eletrocatalítica.

Figura 34: Fotografias de um dos eletrodos de difusão gasosa utilizados no estudo, sendo (I) EDG após retirada do molde; (II) EDG preparado para uso.

Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos de difusão gasosa foram preparados para ter 2,5 gramas de material com PTFE, aproximadamente, sem as chapas metálicas. Considerando a homogeneidade do material com elementos metálicos e com PTFE, ambos os lados do eletrodo podem ser utilizados para a eletrogeração do H_2O_2 .

- Estudo da atividade dos EDG por voltametria de varredura linear

Após a preparação dos EDG e vedação em célula de bancada, foram realizados estudos eletroquímicos por aplicação da técnica de voltametria de varredura linear, para avaliar a atividade dos eletrodos de difusão gasosa para a RRO. O estudo consistiu na aplicação da técnica de voltametria de varredura linear, no intervalo de potencial de -0,5 até -3,0 V (vs. Ag/AgCl saturado com), utilizando contra-eletrodo de platina (fio), em célula de bancada com dois compartimentos, separados pelo eletrodo de trabalho, com 400 mL de eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4) no compartimento superior e injeção de gás pressurizado no compartimento inferior, conforme descrito na seção 3.3.4..

Os valores de corrente obtidos no estudo por voltametria de varredura linear aplicada nos eletrodos de difusão gasosa, quando foi pressurizado N_2 , indicam que ocorrem reações entre o eletrólito suporte e o eletrodo de trabalho no intervalo de potencial aplicado, como observado no gráfico da Figura 35. A detecção de valores

de corrente diferentes de zero indicam que a adição de PTFE, para aumentar a hidrofobicidade do eletrodo de trabalho, não inibiu a interação dos sítios ativos do eletrodo com o eletrólito suporte. A troca de gás pressurizado no eletrodo de trabalho, de N_2 para O_2 , resultou num aumento dos valores de corrente detectados no mesmo intervalo de potencial, indicando que os EDG preparados com matriz de carbono com e sem adição de modificadores, são ativos para a RRO.

Figura 35: Gráficos de voltametria de varredura linear, aplicada em EDG decarbono térmico e em EDG do material com 5,0 % $Ru_{05\%}Nb_{95\%}O_z$, no intervalo de -0,5 V a -3,0 V (vs. $Ag/AgCl^1$), com velocidade de varredura de $50mV s^{-1}$, em eletrólito de $0,1 mol L^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com N_2 ou O_2 , com pressão de gás de 0,2bar. A seta indica o sentido de cada varredura.

Fonte: Autoria própria.

A diferença nos valores de corrente obtidos para o carbono térmico e para o material com 5,0% de $Ru_{05\%}Nb_{95\%}O_z$, quando pressurizado O_2 no eletrólito suporte, indica que o material com modificador é mais ativo para a RRO, quando comparado ao EDG com matriz de carbono sem adição de modificador, todavia, os estudos de cronopotenciometria foram aplicados para quantificação do peróxido de hidrogênio eletrogerado, para cada eletrodo de difusão gasosa preparado.

- Eletrogeração do peróxido de hidrogênio com EDG

Para comparar a seletividade dos eletrodos de trabalho para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio, estudos de cronopotenciometria foram realizados, com

valores de corrente aplicados de acordo com as densidades de corrente determinadas de -10 mA cm^{-2} até 150 mA cm^{-2} , considerando $4,5 \text{ cm}^2$ de área superficial exposta de EDG na célula de bancada utilizada, como descrito no capítulo: procedimento experimental.

As concentrações de H_2O_2 eletrogerado utilizando EDG do material com 5,0% de $\text{Ru}_{0,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_z$ foram superiores em todas as densidades de corrente aplicadas nesse estudo, quando comparadas às concentrações obtidas no estudo com EDG de carbono térmico, em 90 minutos de experimento, indicando uma cinética de reação superior devido a presença dos metais no carbono como mostrado nos gráficos da Figura 36.

Para as densidades de corrente de -10 , -20 e -50 mA cm^{-2} , os valores de concentração de H_2O_2 foram muito próximos quando comparados entre os dois materiais. Entretanto, a partir da densidade de corrente de -75 mA cm^{-2} , a atividade do carbono com metais é cerca de 35,5% superior ao carbono térmico, como observado nos gráficos da Figura 36, alcançando máximos de concentração de $210,74 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , Figura 36(b), para o material com 5,0% de $\text{Ru}_{0,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_z$, e de $159,07 \text{ mg L}^{-1}$, Figura 36(a), para o carbono térmico, em 90 minutos de experimento, com uma densidade de corrente de -100 mA cm^{-2} ; cerca de 24,5% maior quando utilizado o material bimetálico.

Após aplicar a densidade de corrente de -150 mA cm^{-2} , pode ser observado uma diminuição dos valores de concentração de H_2O_2 obtidos, quando comparados a aplicação de -100 mA cm^{-2} , para os dois materiais, mostrados nos gráficos da Figura 36. Essa diminuição da concentração de H_2O_2 detectada possivelmente ocorreu devido ao aumento da carga na interface eletrodo/gás/eletrólito suporte, o que favoreceu as reações de formação de H_2O a partir do H_2O_2 presente em solução, via 2 e^- . Portanto, valores maiores de -150 mA cm^{-2} não foram estudados devido à diminuição na concentração de H_2O_2 esperada, não sendo o objetivo deste trabalho.

Figura 36: Gráficos de cronopotenciometria com diferentes densidades de corrente aplicadas, utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄, acidificado para pH = 2,0 com H₂SO₄ e O₂ pressurizado, para os materiais carbono térmico (a) e com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z (b), em 90 minutos de experimento.

Fonte: Autoria própria.

Com exceção aos valores obtidos de concentração para a densidade de corrente de 150 mA cm⁻², não foi observado nos outros experimentos de cronopotenciometria, a possível formação de um patamar dentro do tempo de experimento, o que indicaria a limitação de reação por transferência de carga.

Utilizando os valores de concentração obtidos em 90 minutos de experimento, é possível comparar os máximos de concentração de H_2O_2 obtidos, como mostrado no gráfico da Figura 37.

Os resultados observados no gráfico da Figura 37 indicam que a atividade do carbono com modificadores e do carbono sem adição dos metais é a mesma, entretanto, quando se compara o perfil das duas curvas, os valores de concentração de H_2O_2 são maiores para o carbono com metais, efeito possivelmente relacionado à cinética de reação do material com modificadores, favorecendo a reação de formação do H_2O_2 quando é aplicada uma densidade de corrente constante.

Figura 37: Gráfico de comparação entre as concentrações medidas com 90 minutos de experimento, para cada densidade de corrente aplicada, utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , acidificado para $\text{pH} = 2,0$ com H_2SO_4 e O_2 pressurizado, para os materiais carbono térmico e com $5,0\% \text{ Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$.

Fonte: Autoria própria.

A diferença nos valores de concentração de peróxido de hidrogênio detectados para os dois EDG, com e sem adição de modificador, indicam que a cinética de reação de eletrogeração de H_2O_2 foi alterada, com a adição de elementos metálicos na matriz de carbono, entretanto, é necessário calcular a constante cinética de reação para justificar a diferença nas concentrações finais de H_2O_2 obtidas após 90 minutos de experimento.

- Cálculo da constante cinética de reação

No estudo da RRO, as reações de formação do H_2O_2 e dessorção do H_2O_2 para o meio da solução, ocorrem em duas etapas com diferentes constantes cinéticas de reação, como pode ser visto na Figura 1, porém, no EDG, a concentração de O_2 presente pode ser considerada ilimitada, portanto o cálculo da constante cinética de formação do H_2O_2 pode ser chamada de constante aparente (K_{ap}). Considerando que para cada densidade de corrente aplicada, os valores de concentração obtidos até 60 minutos de reação são pontos colineares, Figura 36, é possível aplicar uma regressão linear em cada experimento e comparar as constantes cinéticas aparentes (k_{ap}) para cada densidade de corrente aplicada. O gráfico comparativo entre K_{ap} e as densidades de corrente aplicadas é mostrado no gráfico da Figura 38.

Os valores de constante cinética aparente, mostrados no gráfico da Figura 38, mostram o resultado esperado para o material com adição de modificadores, uma mudança na cinética de eletrogeração de H_2O_2 . Avaliando a cinética de reação dos mecanismos da RRO, a presença de elementos metálicos na matriz de carbono possivelmente aumentou a área superficial ativa do eletrodo, o que explicaria a diferença no valor de número de coleção obtido ($N = 0,32$), quando comparado ao carbono térmico, com $N = 0,30$, aumentando a condutividade eletrônica no carbono. A constante cinética do material com 5,0% de $\text{Ru}_{0,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_z$, quando aplicado 100 mA cm^{-2} é $2,44 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, aproximadamente 26,8% maior a constante cinética do carbono, na mesma densidade de corrente.

Figura 38: Gráfico de comparação entre as constantes cinéticas calculadas para cada densidade de corrente aplicada, para os materiais térmico e com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z.

Fonte: Autoria própria.

Considerando a reação de redução de oxigênio, Figura 1, temos constantes cinéticas relacionadas a formação do peróxido de hidrogênio ou da formação de água, via 2 e⁻ ou via 4 e⁻, respectivamente. Parâmetros como a pressão de O₂, agitação mecânica da solução, temperatura e densidade de corrente aplicada foram mantidos constantes durante os experimentos, portanto é esperado que a modificação na atividade do carbono esteja relacionada a interação dos elementos metálicos com as macromoléculas de carbono, diminuindo a energia necessária para que a reação de formação de peróxido de hidrogênio ocorra. A constante cinética aparente (k_{ap}), seria a soma das constantes cinéticas desde a interação da molécula de oxigênio até a dessorção da molécula de peróxido de hidrogênio do sítio ativo do carbono para o meio da solução, portanto, a presença de elementos metálicos na matriz de carbono, na relação mássica estudada, permitiu um efeito sinérgico entre os elementos metálicos e o carbono de maneira eficiente e seletiva para a eletrogeração de H₂O₂.

O deslocamento de potencial observado nos estudos de voltametria de varredura linear, em RRDE, para o material com 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z e os estudos

em EDG, com aumento nos valores de constante cinética da RRO, indicam que a reação demanda menos energia elétrica para eletrogerar quantidades similares ao carbono térmico, sendo um dos objetivos o cálculo de consumo energético para produzir o H₂O₂ em célula eletroquímica de bancada.

- Consumo energético

Para calcular o consumo energético, foi utilizada a equação 2, sendo “i” a corrente aplicada nos experimentos de cronopotenciometria, em amperes, “E” o potencial de célula, em volts, “t” o tempo de experimento em segundos, “m” a massa de H₂O₂ em kg e o consumo energético (C.E.) em kWh kg⁻¹.⁶⁴

$$C.E. = \frac{i.E.t}{1000.m} \quad (2)$$

A adição de elementos metálicos na matriz de carbono alterou a seletividade da matriz de carbono para a RRO, modificando a cinética de reação e, conseqüentemente, diminuindo a energia necessária para que ocorra a formação do H₂O₂, como observado no gráfico da Figura 39. O consumo de energia necessário para eletrogerar em 210,74 mg L⁻¹ de H₂O₂, em 90 minutos de reação, foi de 37 kWh kg⁻¹, utilizando o material com 5,0% de Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, sendo um consumo energético de 27,44% menor se comparado ao carbono térmico, com C.E._{carbono} = 51,06 kWh kg⁻¹ aplicando 100 mA cm⁻², para uma eletrogeração 24,50% superior de H₂O₂ quando comparada ao material sem modificador.

Figura 39: Gráfico do consumo de energia (C.E.) [—●—] e concentração de peróxido de hidrogênio [—□—], em função do potencial aplicado, com EDG de Printex 6L sem e com TBA. Pressão de O₂ no EDG: 0,2 bar. Eletrólito: 400 mL de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

Fonte: Autoria própria.

A partir do exposto, a aplicação de eletrodos de difusão gasosa compostos por 5,0% de Ru_{0,05}Nb_{0,95}O_z é viável e reduz a energia necessária para eletrogerar H₂O₂ em meio ácido, favorável a aplicações deste eletrodo em sistemas com utilização adição controlada de peróxido de hidrogênio no meio reacional, como em processos oxidativos avançados.^{5,16,65-67} Como pode ser observado no gráfico da Figura 39, a curva de consumo energético para o material com elementos metálicos em sua composição possui valores inferiores aos obtidos para o carbono sem modificadores, sendo possível controlar a concentração de H₂O₂ de interesse com diminuição do uso de recurso energético.

Nesse contexto, um dos objetivos principais desse trabalho foi alcançado, a diminuição de energia necessária para a produção de H₂O₂, possivelmente relacionado ao deslocamento de energia necessário para a eletrogeração do peróxido de hidrogênio, resultado observado nas análises em RRDE. Entretanto, uma análise de repetibilidade dos eletrodos de difusão gasosa com a concentração mássica de modificadores escolhida é necessária, para confirmar a eficiência desse material.

- Estudo de repetibilidade

O estudo de repetibilidade consistiu em duas partes, a eletrogeração de H_2O_2 no mesmo eletrodo, em triplicata, na densidade de corrente aplicada de 100 mA cm^{-2} e a preparação de outros dois eletrodos de difusão gasosa com a mesma composição de 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, para comparar a eletrogeração de peróxido de hidrogênio entre os 3 eletrodos, com a aplicação de densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} .

Para os estudos no mesmo eletrodo, é importante ressaltar que foi utilizado o mesmo lado do eletrodo para todo o estudo por cronopotenciometria, indicando que o eletrodo é estável em termos de composição química, atividade e resistência mecânica após 8 experimentos de 90 minutos cada, portanto o mesmo lado do eletrodo foi utilizado por um total de 12 horas de experimentos. As cronopotenciometrias em 100 mA cm^{-2} , denominadas como Experimento 2 e 3, para o estudo de repetibilidade foram realizadas após a sequência de experimentos de cronopotenciometria.

Para o estudo de repetibilidade no mesmo eletrodo, foi utilizado o gráfico da Figura 40(a) para calcular a média e o desvio padrão dos resultados de concentração de H_2O_2 , obtidos em 90 minutos de experimento, temos que a eletrogeração $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{média}} = 217,36 \pm 6,57 \text{ mg L}^{-1}$. O valor obtido de desvio padrão é inferior a 5% da média dos resultados obtidos, qualitativamente isso indica uma precisão dos valores de concentração obtidos, ou seja, uma concordância entre os resultados, portanto, há repetibilidade entre os experimentos no mesmo eletrodo, aumentando a confiabilidade dos resultados.

O termo repetibilidade para estudo com diferentes eletrodos com mesma composição pode ser utilizado, pois não houve alteração na metodologia aplicada para preparação e estudos de cronopotenciometria, para os EDG 2 e 3. A média e o desvio padrão da concentração de H_2O_2 foi calculada a partir dos valores de concentração de H_2O_2 , mostrados na Figura 40(b), em 90 minutos de experimento, sendo $198,66 \pm 10,58 \text{ mg L}^{-1}$, entre os 3 eletrodos, o que resultou em uma precisão menor quando comparada aos experimentos no mesmo eletrodo, com um valor de desvio padrão equivalente a 5,3% da média de concentração de H_2O_2 .

Figura 40: Gráficos de cronopotenciometria para estudo de repetibilidade, com densidade de corrente aplicada de 100 mA cm^{-2} , utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina, eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , acidificado para $\text{pH} = 2,0$ com H_2SO_4 e O_2 pressurizado, em 3 eletrodos com mesma composição de $5,0\% \text{ Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, em 90 minutos para cada experimento. (a) no mesmo eletrodo; (b) em três eletrodos com mesma composição.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de desvio padrão obtidos não indicam o erro entre os experimentos, indicam a variação entre resultados obtidos para a metodologia aplicada, mostrando que os experimentos de eletrogeração de peróxido de hidrogênio utilizando o mesmo lado de um eletrodo de difusão gasosa, com a adição

dos modificadores escolhidos e utilizando 3 eletrodos diferentes, com a mesma composição de 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z em matriz de carbono do tipo Printex 6L, possuem repetibilidade quanto a concentração de peróxido de hidrogênio eletrogerado, em 90 minutos de experimento, com densidade de corrente de 100 mA cm⁻², em meio ácido.

5. Conclusão

Uma das propostas desse projeto era a síntese de óxidos bimetálicos em carbono, entretanto, avaliando os resultados obtidos pelas caracterizações morfológicas e estruturais dos materiais sintetizados, a metodologia escolhida para síntese não foi eficiente para a formação de óxidos bimetálicos em carbono. Porém, a metodologia escolhida foi eficiente para a homogeneidade dos metais no carbono, conforme observado por análises de MEV-EDS, para as amostras com quantidades mássicas mínimas de rutênio (05% e 10% de Ru). As caracterizações morfológicas e estruturais aplicadas foram eficientes para concluir que ocorreu a formação de óxido de rutênio e estruturas amorfas de nióbio, em carbono, como observado por análises de DRX.

A formação de estruturas amorfas de nióbio, em carbono, indica uma relação com o aumento da concentração mássica de rutênio, formando aglomerados de nióbio, que segregaram do carbono, formando estruturas semelhantes a “bastões” e “grãos”. A temperatura e outras condições oxidantes, aplicadas durante o aquecimento para a retirada do polímero formado, são fatores importantes para a formação de óxidos de metais, entretanto, a metodologia escolhida para esse projeto não permitiu a formação de quaisquer tipos de óxidos de nióbio, em concentrações detectáveis por DRX.

Os materiais sintetizados diferem do proposto para a síntese, entretanto, a atividade esperada para esses materiais foi alcançada, sendo observado por caracterizações eletroquímicas um efeito sinérgico entre elementos metálicos e a matriz de carbono, como o deslocamento do potencial necessário para que ocorra a reação de redução de oxigênio, devido a presença de rutênio no carbono, e um

aumento na seletividade para eletrogeração de H_2O_2 do carbono devido a presença de nióbio.

Os materiais com baixas adições mássicas de rutênio, como o material com 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95}\text{O}_z$ e com 5,0% de $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90}\text{O}_z$, avaliados pelas caracterizações eletroquímicas em RRDE, mostraram uma atividade para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio satisfatória, com eficiências de corrente entre disco e anel do RRDE superiores a 80%, sendo necessário um potencial aplicado de 375 mV menor do que a necessária para o carbono sem adição de metais, aproximadamente, o que indica um menor consumo de energia para formação do H_2O_2 . A presença do Ru também modificou a atividade do material com Nb, pois nas análises em RRDE, foi possível observar que as correntes obtidas no anel foram maiores para os materiais com baixa concentração mássica de rutênio, quando comparadas ao material com 2,5% de Nb_yO_z .

O aumento na cinética de reação do material com Ru e Nb, quando comparado ao EDG de carbono sem os metais, observado por cronopotenciometria, possivelmente está relacionado ao efeito sinérgico do Ru e do Nb em carbono, influenciando diretamente nas constantes cinéticas de reação de formação do H_2O_2 e dessorção do peróxido de hidrogênio dos sítios ativos do carbono. A diferença nas concentrações máximas obtidas de H_2O_2 para os experimentos de cronopotenciometria foi de 24,5% para a mesma densidade de corrente aplicada, com constante cinética 26,8% superior ao carbono sem metais, com consumo em kWh por kg de H_2O_2 27,44% menor, na mesma densidade de corrente. Nesse contexto, pode-se afirmar que a distribuição mássica dos elementos metálicos, na concentração mássica de 5,0% de $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$ no carbono printex 6L foi eficiente para alcançar o objetivo principal desse projeto, aumentar a eficiência de eletrogeração de peróxido de hidrogênio em meio ácido, com consumo energético reduzido, sendo recomendada a utilização de eletrodos de difusão gasosa com a composição estudada de rutênio e nióbio em matriz de carbono para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio em processos que utilizam o H_2O_2 como reagente ou precursor radicalar.

6. Referências utilizadas

- [1] EVONIK DEGUSSA DO BRASIL LTDA. Imprensa Press Release. **Evonik Industries: líder criativo em especialidades químicas**. Alemanha, 2015. Disponível em: <<http://corporate.evonik.com.br/region/brazil/pt/media/news/archive/pages/news-details.aspx?newsid=12574>>. Acesso em :09 set. 2015.
- [2] THÉNARD, L. J. Observationssurdesnouvellescombinaisons entre l'oxigèneet divers acides. In: BULLETIN desSciences, par La SociétéPhilomantique de Paris. Paris: Imprimerie de Plassan, 1818. v. 1, p. 103-116.
- [3] KIRCHNER, J. R.; VAUGHAN, L. G. **Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process**. US n. 3.923.967, 02 dez. 1975.
- [4] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- [5] SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.
- [6] ADZIC, R. R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. In: LIPKOWSKI J., ROSS P. N. **Electrocatalysis**. New York: Wiley-VCH, p. 197-242, 1998.
- [7] ANASTASIJEVIĆ, N. A.; VESOVIĆ, V.; ADZIĆ, R. R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 229, e. 1-2, p. 305-316, 1987.
- [8] ROZENDAL, R. A.; LEONE, E.; KELLER, J.; RABAEY, K. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1752-1755, 2009.

- [9] NOMURA, Y.; ISHIHARA, T.; HATA, Y.; KITAWAKI, K.; KANEKO, K.; MATSUMOTO, H. NanocolloidalPd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂. **Chemistry Sustainability**, v. 1, p. 619, 2008.
- [10] GIOMO, M.; BUSO, A.; FIER, P.; SANDONA, G.; BOYE, B; FARNIA, G.A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis.**ElectrochimicaActa**, v. 54, p. 808-815, 2008.
- [11] BONAKDARPOUR, A.; ESAU, D.; CHENG, H.; WANG, A.; GYENGE, E.; WILKINSON, D. P. Preparation and electrochemical studies of metal-carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H₂O₂. **ElectrochimicaActa**. v. 56, p. 9074-9081, 2011.
- [12] WANG, A.; BONAKDARPOUS, A.; WILKINSON, D. P.; GYENGE, E. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 222-229, 2012.
- [13] RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 252-256, 2001.
- [14] FORTI, J.; ROCHA, R.; 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, p. 63-67, 2007.
- [15] CORIA, G.; PÉREZ, T.; SIRÉS, I.; NAVA, J. L. Mass transport studies during dissolved oxygen reduction to hydrogen peroxide in a filter-press electrolyzer using graphite felt, reticulated vitreous carbon and boron-doped diamond as cathodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 225-229, 2015.

- [16] YU, X.; ZHOU, M.; REN, G.; MA, L. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 92-100, 2015.
- [17] REIS, F. V. E.; ANTONIN, V. S.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C.; CAMARGO, P. H. C. Carbon-supported TiO₂-Au hybrids as catalysts for the electrogeneration of hydrogen peroxide: Investigating the effect of TiO₂ shape. **Journal of Catalysis**, v. 326, p. 100-106, 2015.
- [18] XIA, G.; LU, Y.; XU, H. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber cathode. **ElectrochimicaActa**, v. 158, p. 390-396, 2015.
- [19] CARNEIRO, J. F.; ROCHA, R. S.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta₂O₅. **Applied Catalysis A: General**, v. 517, p. 161-167, 2016.
- [20] WANG, F.; HU, S., Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE. **ElectrochimicaActa**, v. 51, p. 4228-4235, 2006.
- [21] YEAGER, E.; KROUSE, P.; RAO, K. V. The Kinetics of The Oxygen-Peroxide Couple on Carbon. **ElectrochimicaActa**, v. 9, p. 1057-1070, 1964.
- [22] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2 ed. New York: Wiley, 2001. 718 p.
- [23] YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: Mechanisms in relation to catalyst structure. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 38, p. 5-25, 1986.
- [24] 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.

[25] DEGRAND, C. Influence of the pH on the catalytic reduction of oxygen to hydrogen peroxide at carbon electrodes modified by an adsorbed anthraquinone polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 169, p. 259-268, 1984.

[26] 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 electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. **Carbon** (New York), v. 61, p. 236-244, 2013.

[27] 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: General**, v. 411-412, p.1-6, 2012.

[28] MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; PAPAI, R.; GAUBEUR, I.; 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, p. 127–132, 2014.

[29] REIS, R. M.; BEATI, 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, p. 649-654, 2012.

[30] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B. D.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGAOR, M. L.; GAUBER, 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, p. 1842-2851, 2011.

- [31] LI, Y.; ZHOU, W.; WANG, H.; XIE, L.; LIANG, Y.; WEI, F.; IDROBO, J. C., PENNYCOOK, S. J.; DAI, H. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes. **Nature Nanotechnology**, v. 7, p. 394-400, 2012.
- [32] SARAPUU, A.; HELSTEIN, K.; VAIK, K.; SCHIFFRIN, D. J.; TAMMEVESKI, K. Electrocatalysis of oxygen reduction by quinones absorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6376-6382, 2010.
- [33] COLLMAN, J. P.; MARROCCO, M.; DENISOVICH, P.; KOVAL, C.; ANSON, F. Potent catalysis of the electroreduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimers adsorbed on graphite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 101, p. 117-122, 1979.
- [34] COLLMAN, J. P.; DENISOVICH, P.; KONAI, Y.; MARROCCO, M.; KOVAL, C.; ANSON, F. Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins. **Journal of American Chemical Society**, v. 103, p. 6027-6036, 1980.
- [35] ZAGAL, J.; PÁEZ, M.; A.A. TANAKA; DOS SANTOS, J. R.; LINKOUS, C. A. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, p. 13-30, 1992.
- [36] SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. Londres: Springer-Verlag. p. 89-134, 2008.
- [37] 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.
- [38] BARATON, S.; COUTANCEAU, C.; ROUX, C.; HAHN, F.; LÉGER, J. M. Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface

area carbon substract: tolerance to methanol, stability and kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, p. 223-234, 2005

[39] CHEN, R; Li, H; Chu, D.; Wang, G. Unraveling Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on Carbon-Supported Fe-Phthalocyanine and Co-Phthalocyanine Catalysts in Alkaline Solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.20689-20697, 2009.

[40] DING, L.; QIAO, J.; DAI, X.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; TIAN, B. Highly active electrocatalysts for oxygen reduction from carbon-supported copper-phthalocyanine synthesized by high temperature treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14103-14113, 2012.

[41] PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, A. H.; 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, p. 134-145, 2001.

[42] SIETSMA, J. R. A.; MEELDIJK, J. D.; BREEJEN, J. P. D.; VERSLUIJSE, HELDER, M.; VAN DILLEN, A. J.; JONGH, P. E. D.; JONG, K. P. D. The Preparation of Supported NiO and Co₃O₄ Nanoparticles by the Nitric Oxide Controlled Thermal Decomposition of Nitrates. **Angewandte Chemie**, v. 119, p. 4631-4633, 2007.

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

[44] DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4513–4521, 2004.

- [45] YANG, D.; LI, B.; ZHANG, H.; MA, J. Kinetics and electrocatalytic activity of IrCo/C catalysts for oxygen reduction reaction in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 2447 - 2454, 2012.
- [46] BONAKDARPOUR, A.; TUCKER, R. T.; FLEISCHAUER, M. D.; BECKERS, N. A.; BRETT, M. J.; WILKINSON, D. P. Nanopillar niobium oxides assupport structures for oxygen reduction electrocatalysts. **ElectrochimicaActa**, v. 85, p. 492 - 500, 2012.
- [47] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent, 3, 330, 697, 1967.
- [48] 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.
- [49] TRASATTI S.; BUZZANCA G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 29, e. 2, p. A1-A5, 1971.
- [50] CARNEIRO, J. F.; PAULO, M. J.; SIAJ, M.; ANA C. TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. Nb₂O₅ nanoparticles supported on reduced graphene oxide sheets as electrocatalyst for the H₂O₂electrogeneration. **Journal of Catalysis**, v. 332, p. 51-61, 2015.
- [51] ANTONIN, V. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S. Synthesis and characterization of nanostructured electrocatalysts based on nickel and tin for hydrogen peroxide electrogeneration. **ElectrochimicaActa**, v. 109, p. 245-251, 2013.

- [52] TAKASU, Y.; YOSHINAGA, N.; SUGIMOTO, W. Oxygen reduction behavior of RuO_2/Ti , IrO_2/Ti and IrM (M ; Ru, Mo, W, V) O_x/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 668-672, 2008.
- [53] PUTHIYAPURA, V. K.; PASUPATHI, S.; BASU, S.; WU, X.; SU, H.; VARAGUNAPANDIYAN, N.; POLLET, B.; SCOTT, K. $\text{Ru}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$ catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 8605-8616, 2013.
- [54] HOSSEINI, M. G.; ZARDARI, P. Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt-Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 223-231, 2015.
- [55] KINOSHITA, K. **Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties**. New York: John Wiley & Sons, 1987, 546 p.
- [56] REIS, R. M.; ROCHA, R.S.; LANZA, M. R. V. Electrogeneration of H_2O_2 in acid medium using catalysts modified with manganese II phthalocyanine supported in printex 6L carbon. **ECS Transactions**, v. 43, p. 103-109, 2012.
- [57] OISHI, K.; SAVADOGO, O. Electrochemical investigation of Pd–Co thin films binary alloy for the oxygen reduction reaction in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 108–116, 2013.
- [58] MARENICH, A. V.; MAJUMDAR, A.; LENZ, M.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Construction of Pourbaix Diagrams for Ruthenium-Based Water-Oxidation Catalysts by Density Functional Theory. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 12810–12814, 2012.
- [59] VALIM, R. B.; SANTOS, M. C.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S.; LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L. Oxygen reduction reaction catalyzed by $\epsilon\text{-MnO}_2$: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 423-431, 2012.

[60] JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Wiley-Interscience Publication, 1988.

[61] BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**, 2^a Ed., New York: Plenum Press, 1975, 1079 p..

[62] JENKINS, R.; GOULD, R.W. AND GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**. New York, Marcel Dekker Inc, 1981, 484 p..

[63] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**: Third Edition. New York: Springer US, 2003. 689 p.

[64] ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; LANZA, M. R. V. Evaluation of the degradation of sodium diclofenac using H₂O₂/fenton in electrochemical reactor. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354-358, 2009.

[65] MARTINS, A. S.; VASCONCELOS, V. M.; FERREIRA, T. C. R.; PEREIRA FILHO, E. R.; LANZA, M. R. V. Simultaneous degradation of herbicides diuron and hexazinone by photo-Fenton: assessment of concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ by the response surface methodology. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, p. 9-14, 2015.

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

[67] REZENDE, L. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, p. 1088-1092, 2010.

7. Anexo 1

Neste Anexo 1 são mostrados os gráficos aos estudos das microcamadas porosas depositadas em eletrodo do tipo RRDE.

- Duplicata das voltametrias cíclicas em microcamada porosa para os materiais bimetálicos

Figura 41: Gráficos de voltametria cíclica obtidos para os materiais com (a) 5,0% $\text{Ru}_{05\%}\text{Nb}_{95\%}\text{O}_z$, (b) 5,0% $\text{Ru}_{10\%}\text{Nb}_{90\%}\text{O}_z$, (c) 5,0% $\text{Ru}_{25\%}\text{Nb}_{75\%}\text{O}_z$, (d) 5,0% $\text{Ru}_{50\%}\text{Nb}_{50\%}\text{O}_z$ no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em eletrólito de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e pH 2,0 (H_2SO_4), saturado com $\text{N}_{2(g)}$. A seta indica o sentido de varredura.

Fonte: Autoria própria

- Duplicata das voltametrias de varredura linear em microcamada porosa para os materiais bimetálicos

Figura 42: Gráficos de voltametria de varredura linear obtidos para os materiais com (a) 5,0% Ru_{05%}Nb_{95%}O_z, (b) 5,0% Ru_{10%}Nb_{90%}O_z, (c) 5,0% Ru_{25%}Nb_{75%}O_z, (d) 5,0% Ru_{50%}Nb_{50%}O_z no intervalo de +0,9 V a -0,5 V (vs. Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em eletrólito de 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ e pH 2,0 (H₂SO₄), saturado com N_{2(g)}. A seta indica o sentido de varredura.

Fonte: Autoria própria.