

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
GRUPO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS E AMBIENTAIS (GPEA)

LUDMILA DOS SANTOS MADALENA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO EM MATRIZ DE CARBONO
XE2B MODIFICADO COM ÁTOMOS DE O, N, S e P PARA ELETROGERAÇÃO DE
H₂O₂ *IN SITU***

Exemplar revisado

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

SÃO CARLOS – SP

2022

LUDMILA DOS SANTOS MADALENA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO EM MATRIZ DE CARBONO
XE2B MODIFICADO COM ÁTOMOS DE O, N, S e P PARA ELETROGERAÇÃO DE
H₂O₂ *IN SITU***

Versão Original

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Pr. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

SÃO CARLOS – SP

2022

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

Assinatura:

Data:

Ludmila Madalena

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

Madalena, Ludmila dos Santos

Estudo da reação de redução do oxigênio em matriz de carbono XE2B modificado com átomos de O, N, S e P para eletrogeração de H₂O₂ *in situ* / Ludmila dos Santos Madalena. — São Carlos, 2022.

62 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

1. Eletrosíntese de peróxido de hidrogênio. 2. Reação de redução do oxigênio. 3. Materiais carbonáceos. 4. Dopagem com O, N, S e P. 5. Eletrodo de difusão gasosa. I. Título.



AGRADECIMENTOS

A Deus e a minha família, especialmente minha mãe Suely, que fez de tudo para tornar esse sonho possível. Obrigada pelo apoio, força e amor incondicional, e principalmente por permanecer ao meu lado nos momentos mais difíceis, tornando-os mais brandos. Obrigada, Lucas, irmão querido e fiel companheiro.

Deixo aqui meu agradecimento à minha avó Maria (in memoriam), que sempre foi meu maior exemplo de inspiração, luta e determinação nesta vida. Agradeço ao conjunto da minha amada família: tios, tias e primos. Eu nunca serei capaz de retribuir todo carinho, amor e incentivo que eu recebi de vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos R. Lanza, pela oportunidade de trabalho, orientação, paciência e incentivo para a realização deste trabalho de mestrado.

À profa. Dra. Ana Tavares, pela supervisão, pelos ensinamentos, parceria durante e depois do estágio realizado no INRS- EMT (Canadá). Obrigada por todas as oportunidades e qualidade de discussões em grupo. *Merci Beaucoup!* A Cybelle e Benjamin, pela amizade e troca de experiência.

A todos os membros do meu grupo de pesquisa GPEA, pelas contribuições para a realização desse trabalho, por todos os momentos de aprendizado e de descontração. Em especial meu mais sincero obrigado aos pós-docs Guilherme e Alexsandro (Alex), por todo incentivo, pela credibilidade, pelos momentos de reflexão e ensinamentos.

Aos técnicos do laboratório GPEA, Guto e Bene, pelo auxílio e dedicação. Aos funcionários do IQSC, em especial Gislei, sempre prestativa e gentil.

Ao *Emerging Leaders in the Americas Program*- ELAP pelo apoio financeiro concedido no Canadá.

A todos que diretamente e indiretamente contribuirão para a execução deste trabalho.

“Devemos acreditar que somos talentosos para algumas coisas, e que
essas coisas, a qualquer custo, devem ser alcançadas”
(Marie Curie)

RESUMO

MADALENA, L. S. **Estudo da reação de redução do oxigênio em matriz de carbono XE2B modificado com átomos de O, N, S e P para eletrogeração de H₂O₂ *in situ***. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um importante agente oxidante usado em diversos processos industriais, domésticos e no tratamento de águas residuais. Com tudo, quando produzido em escala industrial apresenta sérias limitações logísticas e de segurança relacionadas ao seu manuseio e armazenamento. Nesse contexto, o desenvolvimento e viabilização de novas tecnologias que sejam capazes de gerar H₂O₂ próximo ao local onde será consumido tem se mostrado cada vez mais necessário. Como uma alternativa promissora, a eletrossíntese de H₂O₂ em ajustáveis concentrações através da reação seletiva de redução do oxigênio (RRO) tem recebido enorme atenção nos últimos anos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo produzir novos materiais eletrocatalisadores para a eletrogeração de H₂O₂ *in situ* a partir da funcionalização do material carbonáceo comercialmente disponível (carbono Printex XE2B). Carbono XE2B foi modificado utilizando a técnica de dopagem e co-dopagem química hidrotérmica com os elementos N, O, S e/ou P. Os novos eletrocatalisadores produzidos foram caracterizados físico-quimicamente utilizando as técnicas de Análise elementar CNHS/O, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), ângulo de contato, fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de Raman. A atividade catalítica e seletividade para a produção de H₂O₂ apresentada pelos materiais sintetizados foram investigadas pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear utilizando eletrodos de disco-anel rotativos (RRDE) e eletrodos de difusão gasosa (EDG). Dentre os materiais estudados o catalisador N/XE2B apresentou altamente eficiência para a produção de H₂O₂ em comparação aos materiais XE2B, O/XE2B, N,S/XE2B e N,P/XE2B. A seletividade de N/XE2B foi de 94% para a eletrogeração de H₂O₂ apresentando melhor atividade em termos de potenciais com início para a RRO de 560 mV em comparação com o XE2B (S_{H₂O₂}~80%) para a produção de peróxido de hidrogênio. Outros resultados bastante relevantes para o estudo, foram obtidos através da aplicação dos materiais XE2B* (não modificado), XE2B e N/XE2B para a geração de H₂O₂ a partir do uso do eletrodo de difusão gasosa (EDG). Os resultados obtidos após o tempo de 180 minutos de eletrólise refletiram para a seguinte ordem de eficiência: N/XE2B > XE2B* > XE2B. Tendo em vista o aumento da eficiência catalítica para a H₂O₂ *in situ* utilizando EDG, a partir disso, é possível afirmar que os resultados expressivos para o catalisador sintetizado N/XE2B, demonstrou alta eficiência para a produção de H₂O₂ e bom desempenho para a seletividade de RRO via 2e⁻.

Palavras-chave: Eletrossíntese de peróxido de hidrogênio. Reação de redução do oxigênio. Materiais carbonáceos. Dopagem com O, N, S e P. Eletrodo de difusão gasosa.

ABSTRACT

MADALENA, L. S. **Study of the oxygen reduction reaction in XE2B carbon matrix modified with O, N, S and P atoms for *in situ* H₂O₂ electrogeneration.** 2022. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Hydrogen peroxide (H₂O₂) is an important oxidizing agent used in many industrial and domestic processes and in wastewater treatment. When produced on an industrial scale, it presents serious logistical and safety constraints related to its handling and storage. In this context, the development and feasibility of new technologies capable of generating H₂O₂ close to where it will be consumed has become increasingly necessary. As a promising alternative, the electrosynthesis of H₂O₂ at adjustable concentrations through the selective oxygen reduction reaction (ORR) has received enormous attention in recent years. In this regard, the present study aimed to produce new electrocatalyst materials for *in situ* electrogeneration of H₂O₂ from the functionalization of commercially available carbonaceous material (Printex XE2B carbon. The XE2B carbon was modified using the hydrothermal chemical doping technique and co-doping with the elements N, O, S and/or P. The newly produced electrocatalysts were physicochemically characterized using CNHS/O elemental analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (MET), Contact Angle, X-ray Excited Photoelectron (XPS) and Raman spectroscopy techniques. The catalyst activity and selectivity for H₂O₂ production exhibited by the synthesized materials were investigated by cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry techniques using rotating ring disc electrodes (RRDE) and gaseous diffusion electrodes (EDG). Of the materials studied, the N/XE2B catalyst showed high efficiency for H₂O₂ production compared to XE2B, O/XE2B, N,S/XE2B and N,P/XE2B. The selectivity of N/XE2B was 94% for H₂O₂ electrogeneration exhibiting better activity in terms of potentials with onset to RRO of 560 mV compared to XE2B (SH₂O₂~80%) for hydrogen peroxide production. Other results quite relevant to the study were obtained by applying XE2B* (no change), XE2B and N/XE2B materials for the generation of H₂O₂ from the use of the gaseous diffusion electrode (EDG). The results obtained after the electrolysis time of 180 min reflected for the following order of efficiency: N/XE2B > XE2B* > XE2B. In view of the increased catalytic efficiency for H₂O₂ *in situ* using EDG it can be stated that the expressive results for the synthesized N/XE2B catalyst, demonstrated high efficiency for H₂O₂ production and good performance for RRO selectivity via 2e⁻.

Keywords: Electrosynthesis of hydrogen peroxide. Oxygen reduction reaction. Carbonaceous materials. Doping with O, N, S and P. Gas diffusion electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da reação de redução de oxigênio envolvendo a formação de intermediários	15
Figura 2- Representação esquemática da estrutura de um EDG	19
Figura 3 - Representação de um RRDE e configuração de uma célula eletroquímica.....	32
Figura 4 - Etapas realizadas para a preparação do eletrodo de difusão gasosa	34
Figura 5 - Configuração experimental dos ensaios de produção do H ₂ O ₂ com o uso de EDG (cátodo) e DDB (ânodo)	35
Figura 6 - Imagens de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais XE2B, N/XE2B; O/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B.....	39
Figura 7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS do material N/XE2B (A); N,S/XE2B (B) e N,P/XE2B (C).....	41
Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais XE2B e N/XE2B	42
Figura 9 - Espectros de XPS de varredura geral e espectros de varredura restrita nas regiões do C 1s, O 1s S 2p e N 1s para as amostras XE2B, N-XE2B e N,S-XE2B	43
Figura 10 - Imagens das medidas de ângulo de contato 3μL de água ultrapura sob microcamada de XE2B (A) e N/XE2B (B)	44
Figura 11 - Espectro de Raman para os materiais carbonáceos XE2B, N/XE2B e N,S/XE2B	46
Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido em N ₂ e O ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , na faixa de potencial 0,1 V a 1,2 V _{ERH} com velocidade de varredura em 50 mV ⁻¹	47
Figura 13 – Voltametria de varredura linear hidrodinâmica comparativa entre os materiais XE2B; N/XE2B; O/XE2B; N,P/XE2B e N,S/XE2B, obtido a partir da velocidade de rotação 900 rpm, em solução 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , na faixa de potencial -0,2 V a 1,2 V _{RHE} com velocidade de varredura em 50 mV ⁻¹	50
Figura 14 – Influência dos materiais carbonáceos XE2B (puro), XE2B e N/XE2B em (a) concentração de H ₂ O ₂ produzido vs tempo de eletrólise (b) eficiência de corrente (EC) e energia consumida (CE) por kg de H ₂ O ₂ obtidos a partir de ensaios de eletrogeração de H ₂ O ₂ realizados em 150 mL de solução de Na ₂ SO ₄ 50 mM em pH 2,5 e 25° C.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar C, N, H, S e O em porcentagem em massa para o XE2B e demais catalisadores dopados e co-dopados.....	37
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AE – Análise Elementar

A – Amperes

BET – Brunauer – Emmett- Teller

BJH – Barrett – Joyner – Halenda

CPL6 – Carbono Printex 6L

CPXE2B - Carbono Printex XE2B

ECSA – Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa (do inglês: “*Electrochemical Surface Area*”)

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês: “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”)

EC – Eficiência de Corrente

CE – Energia de Consumo

GONR – Nanofitas de Óxidos de grafeno (do inglês: “*Graphene Oxide Nanoribbons*”)

HR – TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês: “*High-resolution transmission electron microscopy*”)

i – Corrente aplicada

Loading – Carga de recobrimento da microcamada

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PEOA – Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado

rpm – Rotação por minuto

RRDE – Eletrodo de disco-anel rotatório (do inglês: “*Rotating Ring Disc Electrode*”)

RRO – Reação de Redução do Oxigênio

CV – Voltametria Cíclica

VLH – Voltametria Linear Hidrodinâmica

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios- X (do inglês: “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”)

v – Velocidade de Varredura

V - Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	13
1.2	REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO	14
1.3	ELETROCATALISADORES SELETIVOS PARA A RRO VIA 2 ELÉTRONS	16
1.4	A FUNCIONALIZAÇÃO DE MATRIZES CARBÔNICAS	17
1.5	O CARBONO AMORFO COMERCIAL PRINTEX XE2B	18
1.6	ELETRODO DE DIFUSÃO GASOSA (EDG)	18
2	OBJETIVOS GERAIS	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS ELETROCATALISADORES	22
3.1.1	Materiais de partida e reagentes	22
3.1.2	Dopagem com N (N/XE2B)	22
3.1.3	Dopagem com O (O/XE2B)	23
3.1.4	Co-dopagem com N e S (N,S/XE2B)	23
3.1.5	Co-dopagem com N e P (N,P/XE2B)	23
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES	24
3.2.1	Análise Elementar (AE) CHNS/O	24
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	25
3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	26
3.2.5	Ângulo de contato	26
3.2.6	Espectroscopia Raman	27
3.3	ESTUDO ELETROQUÍMICO	28
3.3.1	Preparação do eletrodo	28
3.3.2	Caracterização eletroquímica e estudo da Reação de Redução do Oxigênio (RRO) 29	
3.3.2.1	1 Voltametria Cíclica (CV)	29
3.3.3	Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica (LSV)	30
3.3.4	Determinação da seletividade para a eletrogeração de H₂O₂ durante a RRO	33
3.3.5	Preparação eletrodo de difusão gasosa a base de carbono	33
3.3.6	Eletrogeração e acúmulo de H₂O₂ utilizando EDG	34
3.3.7	Quantificação do H₂O₂ e cálculo do consumo energético	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	37
4.1.1	Análise elementar CNHS/O	37
4.1.2	Análises de MEV e EDS	38
4.1.3	Análises de MET	41
4.1.4	Análises de XPS	42
4.1.5	Análise do ângulo de contato	44

4.1.6 Espectroscopia Raman	45
4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO	46
4.2.1 Voltametria cíclica na ausência e na presença de O₂.....	46
4.2.2 Estudo da RRO via RRDE	49
4.2.3 Eletrogeração do H₂O₂ utilizando EDG	52
5 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um importante agente oxidante usado em diversos processos industriais e domésticos, como branqueamento de celulose e papel, tratamento de águas residuais e síntese orgânica^{[1][2]}. Considerado como um dos 100 produtos químicos de maior importância mundial, o H_2O_2 tem sido listado como um componente químico chave no desenvolvimento de uma sociedade mais sustentável. Sua produção anual aumentou drasticamente com mais de 5 milhões de toneladas por ano em 2021 com um valor de mercado estimado em 6,2 bilhões^[3].

Além disso, durante a pandemia COVID-19 o H_2O_2 ganhou destaque como desinfetante aerossol na limpeza e esterilização em superfícies. Sendo utilizado eficientemente como desinfetante aerossol na limpeza e esterilização de rotina de superfícies ganhando ainda mais importância durante a pandemia COVID-19^[4]. Como um agente oxidante, o H_2O_2 pode ser usado como uma alternativa verde a outros como peróxidos orgânicos, ácidos oxidantes e sais de metal de transição^[5].

A produção mundial de H_2O_2 é quase exclusivamente obtida através do processo tradicional em batelada utilizando antraquinonas (AO) na presença de gás hidrogênio H_2 em reatores centralizados. Embora o método tradicional seja um processo altamente eficiente e capaz de produzir H_2O_2 em larga escala, o método está longe de ser o ideal, devido as suas limitações, que incluem o manuseio de gases perigosos, armazenamento de soluções altamente concentradas e uso de solventes^{[1][2]}. Com isso, academia e indústria têm buscado desenvolver e aprimorar novas tecnologias mais eficientes e ambientalmente corretas e que sejam capazes de suprir as grandes demandas por H_2O_2 .

Como uma alternativa promissora ao método convencional de produção, a eletrossíntese de H_2O_2 via reação seletiva de redução de oxigênio (RRO) envolvendo 2 elétrons tem ganhado destaque. Pela RRO, o H_2O_2 pode ser produzido *in situ* a partir de reatores eletroquímicos, facilitando a produção local (eletrogeração) de H_2O_2 , proporcionando um processo energeticamente mais simples, envolvendo, água, ar (oxigênio) e eletricidade, e possível uso de fontes renováveis para a produção de energia elétrica^[6].

1.2 REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO

A reação de redução do oxigênio (RRO) é uma das reações electrocatalíticas mais importantes para o funcionamento de dispositivos electroquímicos de conversão de energia, tais como, baterias metal-ar e células combustíveis, bem como para a produção *in situ* de H₂O₂ e seu acoplamento em processos electroquímicos avançados de tratamento de água^{[7][8]}. A RRO pode acontecer em várias etapas no meio reacional, tanto no meio ácido ou básico, sendo considerada uma reação electroquímica multieletrônica^[9].

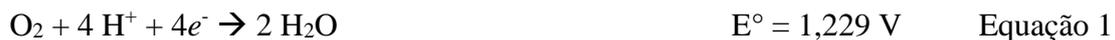
A reação de redução do oxigênio envolve a redução catódica do oxigênio (O₂) através de duas vias, a primeira via, envolve a transferência de 4 elétrons (4e⁻) no qual O₂ é diretamente reduzido a H₂O (água), e a segunda via, envolvendo a transferência de 2 elétrons (2e⁻) no qual O₂ é reduzido a H₂O₂ (peróxido de hidrogênio), dependendo do caminho/via seguido durante a RRO^{[7][9]}.

O mecanismo envolvendo a RRO tende a ocorrer a partir da adsorção do O₂ na superfície do eletrodo, essa adsorção é necessária para que a reação inicie, o mecanismo da reação (1 e 2), via 4 elétrons (4e⁻), leva a obtenção de H₂O em meio ácido ou a hidroxilas em meio básico^{[2][10]}.

A redução do O₂ via 2 elétrons (2e⁻), pode resultar na formação de H₂O₂ em meio ácido ou íons superóxido em meio básico. Com a espécie de H₂O₂ formada em meio ácido, ele pode reagir uma segunda vez, envolvendo adicionalmente 2e⁻ e formando H₂O ou sofrendo uma reação de desproporcionamento^[10].

Para a transferência de 4 elétrons:

- Em meio ácido:

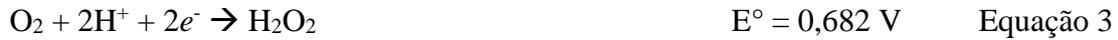


- Em meio básico:^[10]

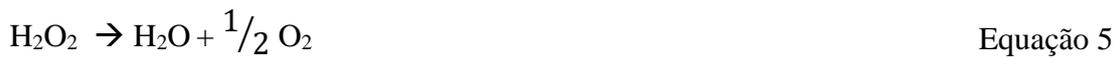


Para transferência de 2 elétrons:

- Em meio ácido:



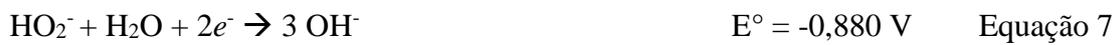
As equações 4 e 5 apresentam o produto da redução e decomposição, respectivamente.



- Em meio básico:



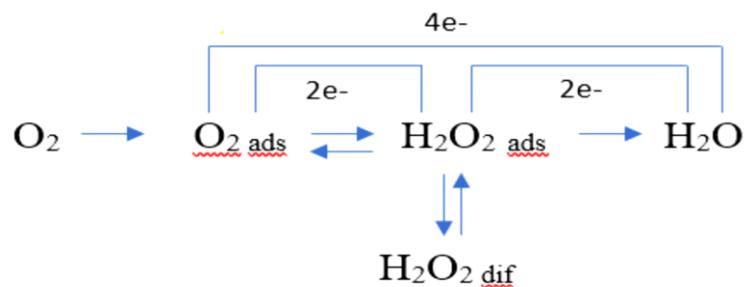
A redução e a decomposição do produto superóxidos estão mostradas nas equações 7 e 8.



Sendo E° o potencial padrão de redução em função do Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) a 25°C.

A via pelo qual o mecanismo de reação da RRO acontece, depende diretamente da formação dos intermediários do O_2 , como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Esquema da reação de redução de oxigênio envolvendo a formação de intermediários



Na Figura 1, o oxigênio presente na solução difunde para superfície do eletrodo, com isso o O_2 pode ser reduzido envolvendo $4e^-$, ocorrendo a formação de H_2O , ou então, o O_2 pode ser reduzido envolvendo $2e^-$, gerando H_2O_2 .

O H_2O_2 adsorvido na superfície do eletrodo pode ser reduzido envolvendo $2e^-$, formando H_2O ou então podendo se “decompor”, formando H_2O e O_2 ^{[11][12]}.

1.3 ELETROCATALISADORES SELETIVOS PARA A RRO VIA 2 ELÉTRONS

Como mencionado na seção anterior, a molécula de oxigênio pode ser reduzida eletroquimicamente na superfície eletródica para produzir H_2O em um processo via $4e^-$ ou H_2O_2 , em um processo via $2e^-$. No entanto, a via reacional principal e produto majoritário está estritamente relacionado à força de ligação entre os sítios ativos catalíticos do material eletródico e os intermediários reacionais oxigenados. Especificamente para a produção de H_2O_2 , a força de ligação adequada entre os sítios ativos catalíticos e os intermediários reacionais que contenham a ligação O-O intacta é a chave para aumentar a seletividade para a formação de H_2O_2 ^{[13][14][6]}. Nesse sentido, diferentes estratégias para o desenvolvimento de materiais catalisadores seletivos têm sido estudadas ^[15].

Os materiais eletrocatalíticos à base de metais como ouro (*Au*), prata (*Ag*) e mercúrio (*Hg*), tendem a apresentar fraca interação com moléculas de O_2 , e por isso mostram alta seletividade para reduzir O_2 e formar H_2O_2 por não serem capazes de quebrar a ligação O=O, mas operam sob lentas taxas de reação e com alto custo energético ^{[16][17][18]}.

Em contrapartida metais nobres, platina (*Pt*) e paládio (*Pd*), apresentam forte interação com a molécula de oxigênio e, que comumente reduzem O_2 à H_2O_2 e podem produzir catalisadores altamente ativos e seletivos para a produção de H_2O_2 , caso estejam atômica e dispersos em metais menos ativos ^{[19][20]}. Com isso, por efeito geométrico, a seletividade pode ser alcançada se na superfície existir presença de átomos isolados de *Pt* ou *Pd* (metal ativo) cercado por átomos menos ativos, o que implica que os átomos isolados ativos são incapazes de quebrar a ligação O=O ^{[19][21][22]}.

Entretanto, apesar dos grandes avanços alcançados em termos de materiais eletródicos, a viabilidade prática (industrial ou comercial) para eletrogeração H_2O_2 pela RRO, depende do desenvolvimento de materiais catalisadores que sejam altamente estáveis, ativos, seletivos e que apresentem abundância e viabilidade econômica ^[23].

Embora os dispositivos eletroquímicos operem em ambientes drásticos (e.g. eletrólitos fortemente ácidos e potenciais operacionais altamente negativos), e catalisadores baseados em metais nobres, tais como *Au* e *Pd* sejam tipicamente utilizados, devido ao seu alto custo e escassez no planeta, o uso e produção desses materiais, tendem a inviabilizar a aplicação em larga escala da produção eletroquímica de H_2O_2 . Nesse sentido, materiais à base de carbono (ou carbonáceos) têm ganhado relevância para o desenvolvimento de novas linhagens de catalisadores funcionalizados e livres de metais [24].

1.4 A FUNCIONALIZAÇÃO DE MATRIZES CARBÔNICAS

Materiais à base de carbono têm sido amplamente utilizados em eletrocatalise principalmente devido às suas características notáveis, tais como abundância, alta condutividade e fácil funcionalização estrutural e composicional [25][26]. Atualmente, diferentes materiais à base de carbono têm emergido como eletrocatalisadores para a redução seletiva de O_2 a H_2O_2 , tais como grafenos, carbonos mesoporosos, nanotubos de carbono (CNT), e carbonos amorfos (CB) de alta área superficial [27][24].

O desempenho eletrocatalítico desses materiais para a redução de O_2 a H_2O_2 , tem sido relacionado à vários fatores, tais como o conteúdo de metais de transição (impurezas de *Fe*, *Mn* e *Mo* remanescentes do processo de síntese), presença de heteroátomos (e.g. grupos funcionais de *O*, *N*, *P* e ou *S* na superfície), a quantidade de defeitos na superfície e a porosidade [28][29][30][31]. Ainda que haja uma ampla utilização do CNT, CBs e grafenos não modificados, qualquer material carbonáceo pode ter sua atividade eletrocatalítica otimizada por processos de funcionalização [31][24].

De fato, materiais carbonáceos possuem grande versatilidade catalítica, uma vez que eles podem ser otimizados através de processos de funcionalização, tais como o aumento de defeitos na superfície e dopagem com heteroátomos (tais como *O*, *N*, *S*, *B*, e *P*) [32][33][34].

Especialmente para a eletrocatalise da RRO, sabe-se que a estrutura, natureza e dopagem de materiais de carbono com heteroátomos adequados podem impactar fortemente no desempenho do eletrocatalisador [35]. Além disso, a funcionalização do carbono com nitrogênio ou oxigênio, por exemplo, pode afetar diretamente o mecanismo da RRO, isto é, pode favorecer a geração de água ou H_2O_2 como o produto principal [2][35][36].

Embora haja muitos questionamentos sobre quais são os grupos funcionais responsáveis em catalisar a RRO em superfícies carbônicas livres de metal, o foco principal dos questionamentos, refere-se principalmente a atribuição dos papéis catalíticos de cada um (ou a cooperação) dos grupos funcionais nitrogenados (e.g. pirrol, piridínico, grafítico ou grupos nitro) e oxigenados (e.g. quinona, fenol, epóxi, carboxílico) presentes na superfície do catalisador de carbono funcionalizado.

Apesar das questões ainda em debate sobre o papel exato de cada grupo funcional na atividade catalítica, a combinação destes grupos funcionais tem sido reportada em outros estudos como uma estratégia promissora para melhorar significativamente tanto a atividade catalítica para RRO quanto a seletividade para a formação de H_2O_2 [37][38][39].

1.5 O CARBONO AMORFO COMERCIAL PRINTEX XE2B

Atualmente, materiais carbônicos altamente condutores de diferentes áreas superficiais e tamanhos de poros têm sido produzido em grande escala e disponibilizado comercialmente para inúmeras aplicações, tais como pigmentação. Dentre eles, para este estudo, foi escolhido o carbono Printex XE2B (XE2B) como matriz carbônica. XE2B é um tipo de negro de fumo amorfo, da família Carbono Printex L6, produzido pela empresa Evonik do Brasil, que possui alta área de superfície BET de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alta condutividade, baixo grau de grafitização, além de possuir baixos teores de grupos funcionais oxigenados^[40].

Estas propriedades físicas-químicas são somadas à relativa facilidade de funcionalização utilizando processos físicos (impregnação com outros materiais e.g. compostos orgânicos ou orgânicos metálicos) e químicos (e.g. dopagem química, oxidação, redução e deposição de espécies metálicas ou óxidos), que juntas contribuem para a ampla aplicação eletrocatalítica destes materiais, inclusive em processos acoplado de eletrogeração *in situ* de H_2O_2 e Processos Oxidativos Avançados (POAs).

1.6 ELETRODO DE DIFUSÃO GASOSA (EDG)

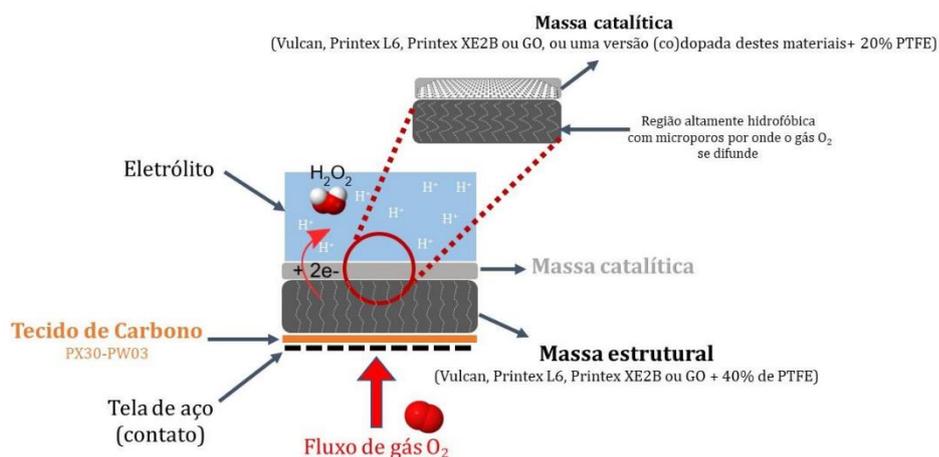
Os eletrodos de difusão gasosa (EDG), são eletrodos usados como suporte para as reações eletroquímicas, capazes de facilitar o contato dos reagentes devido a sua alta porosidade e seletividade específica para a passagem de gases. Os eletrodos de difusão gasosa são capazes

de realizar reduções catódicas das moléculas de O_2 (RRO) em meio aquoso, promovendo a formação do H_2O_2 [16,41].

Os EDG são eletrodos tridimensionais constituído por uma matriz condutora, geralmente de carbono amorfo, uma fase hidrofóbica a qual impede que a solução permeabilize o eletrodo e um coletor de corrente que proporciona o contato elétrico do eletrodo. Com sua estrutura aberta, apresenta alta porosidade, o que possibilita a constante regeneração de reagentes gasosos à superfície eletródica [41,42].

Essa propriedade proporciona que o EDG seja considerado como um eletrodo apropriado para uso na RRO, sendo essa uma reação que acontece na superfície do eletrodo juntamente com o O_2 (reagente gasoso) estando em contato com o eletrólito e o catalisador/sítio ativo, havendo a formação de uma tripla interface na superfície do eletrodo, possibilitando a junção entre o eletrólito, a matriz condutora e o O_2 pressurizado. Esse comportamento está relacionado com o processo de transferência de massa, a qual é controlada pela difusão entre o EDG preenchido com o gás e o eletrólito (Figura 2).

Figura 2- Representação esquemática da estrutura de um EDG



Fonte: Elaborada pela autora.

Esse tipo de eletrodo tem a característica de não sofrer limitações pela solubilidade ou transporte do O_2 , pelo contrário são considerados eficientes no processo de geração do H_2O_2

além de apresentar uma grande área ativa, mostrando serem eletrodos mais vantajosos quando comparado aos eletrodos planos ou convencionais ^[41,43].

O eletrodo de difusão gasosa pode ser utilizado a partir da modificação do material catódico, que será empregado na composição do EDG. A escolha do material catódico afeta diretamente a eficiência dos EDGs, pela presença de sítios ativos disponíveis e a diferença de potencial na interface eletrólito/eletrodo, apresentando ser uma importante etapa para o uso e desenvolvimento do EDG ^[16,41,43].

2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do trabalho foi desenvolver e caracterizar novos materiais a partir de materiais carbonosos condutores dopados ou co-dopados com grupamentos oxigenados, nitrogenados, fosforados, e/ ou sulfurados, para atuarem como eficientes eletrocatalisadores para a eletrogeração *in situ* de H_2O_2 a partir da RRO em meio ácido.

Avaliar a eficiência eletrocatalítica para eletrogeração de H_2O_2 dos materiais produzidos utilizando as técnicas de eletrodos de disco-anel rotatório (RRDE) e eletrodos de difusão gasosa (EDG), em termos de potencial de reação, seletividade catalítica, capacidade de acúmulo de H_2O_2 , eficiência de energia e consumo energético.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ELETROCATALISADORES

3.1.1 Materiais de partida e reagentes

O material carbono amorfo condutor do tipo Printex XE2B (neste trabalho representado pela sigla XE2B), adquirido da empresa Evonik do Brasil, foi utilizado como material de partida para síntese de todos os eletrocatalisadores produzidos e estudos neste trabalho.

As soluções e reagentes químicos e utilizados nesse trabalho foram: ácido perclórico (HClO_4 , 70 % v/v) e hidróxido de amônio (NH_4OH , 28% v/v), adquiridos da Vetec; sulfato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ 99.9%), da marca Neon; persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%), pentóxido de fósforo (P_2O_5 , 99%), ácido etilenodiamino tetra-acético EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 99%), todos da marca Sigma-Aldrich®. As soluções foram preparadas com água ultrapura (sistema Milli-Q) com resistividade $> 18\text{M}\Omega$ cm a 25°C .

3.1.2 Dopagem com N (N/XE2B)

O processo de dopagem do XE2B com N seguiu uma metodologia adaptada daquela previamente descrita por Cardoso et al^[30]. Previamente ao processo de dopagem, a matriz carbônica passou por processo de tratamento com solução ácida (HClO_4 , 23 % v/v) sob agitação constante à 40°C durante 24 h, seguido de lavagem por centrifugação, para remoção de impurezas metálicas provenientes do processo de fabricação.

O processo de síntese ocorreu a partir de 120 mg do pó seco de XE2B tratado, 6 g de sulfato de hidrazina e 6 mL de uma solução de hidróxido de amônia (28% v/v) que foram dispersados e solubilizados em 30 mL de água Milli-Q com a ajuda de banho ultrassônico.

Em seguida, a mistura foi mantida a 95°C por 3 h sob constante agitação. Após esse tempo e após atingir a temperatura ambiente, o precipitado formado foi lavado com água Milli Q e centrifugado por 3 vezes. Após essa etapa, o precipitado lavado foi dispersado em 80 mL de solução de hidróxido de amônio (28% v/v), então submetido a aquecimento a 150°C por 12 h em autoclave de teflon com camisa de aço. O produto formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 15 vezes, em seguida o material foi seco em forno a 40°C durante 24 h.

3.1.3 Dopagem com O (O/XE2B)

O processo de síntese ocorreu a partir de 120 mg do pó seco de XE2B tratado e 600 mg de EDTA que foram dispersados e solubilizados em 30 mL de água Milli-Q com a ajuda de banho ultrassônico. Em seguida, a mistura foi mantida a 95°C por 3 h sob constante agitação. Após esse tempo e após atingir a temperatura ambiente, o precipitado formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 3 vezes.

Após essa etapa, o precipitado lavado foi dispersado e solubilizados a 30 mL de água Milli-Q e adicionalmente 600 mg de EDTA e então submetido a aquecimento a 150° C por 12 h em autoclave de teflon com camisa de aço. O produto formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 15 vezes, em seguida o material foi seco em forno a 40°C durante 24 h.

3.1.4 Co-dopagem com N e S (N,S/XE2B)

Para a co-dopagem com N e S, foram utilizados 120 mg do pó seco de XE2B tratado, 6 g de sulfato de hidrazina, 600 mg de persulfato de potássio e 6 mL de uma solução de hidróxido de amônia (28% v/v) os quais foram dispersados/solubilizados em 30 mL de água Milli-Q com a ajuda de banho ultrassônico. Em seguida, a mistura foi mantida a 95°C por 3 h sob constante agitação. Após esse tempo e após atingir a temperatura ambiente, o precipitado formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 3 vezes.

Após essa etapa, o precipitado lavado foi dispersado em 80 mL de solução de hidróxido de amônio (28% v/v) juntamente com 600 mg de persulfato de potássio e, então submetido a aquecimento a 150° C por 12 h em autoclave de teflon com camisa de aço. O produto formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 15 vezes, em seguida o material foi seco em forno a 40°C durante 24 h.

3.1.5 Co-dopagem com N e P (N,P/XE2B)

Para a co-dopagem com N e P, foram utilizados 120 mg do pó seco de XE2B tratado, 6 g de sulfato de hidrazina, 600 mg de pentóxido de fósforo e 6 mL de uma solução de hidróxido de amônia (28% v/v) os quais foram dispersados/solubilizados em 30 mL de água Milli-Q com a ajuda de banho ultrassônico. Em seguida, a mistura foi mantida a 95°C por 3 h sob constante

agitação. Após esse tempo e após atingir a temperatura ambiente, o precipitado formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 3 vezes. Após essa etapa, o precipitado lavado foi dispersado em 80 mL de solução de hidróxido de amônio (28% v/v) juntamente com 600 mg de pentóxido de fósforo e, então submetido a aquecimento a 150° C por 12 h em autoclave. O produto formado foi lavado com água Milli-Q e centrifugado por 15 vezes. Finalmente, o material foi seco em forno a 40°C durante 24 h.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores estudados nesse trabalho tiveram suas caracterizações morfológicas, microestruturais e químicas investigadas utilizando-se as técnicas: análise elementar para os elementos CHNS/O (AE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), ângulo de contato e espectroscopia de Raman.

3.2.1 Análise Elementar (AE) CHNS/O

A análise elementar é uma técnica analítica utilizada para a determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) presentes em uma amostra sólida. O método se baseia no processo clássico de Pregl-Duma, a partir da oxidação completa da amostra, a mesma convertida em uma forma volátil, e os produtos separados e detectados por cromatografia gasosa (GC) e detectado por condutividade térmica (TCD). A importância desta técnica revela-se no estudo da pureza e da composição química presente na amostra de interesse ^{[44][45]}.

Nesse trabalho, a técnica de análise elementar proporcionou a determinação das quantidades relativas dos elementos CHNS/O nos materiais catalisadores produzidos. Para essa técnica utilizou-se o Analisador Elementar Scientific FlashSmart CHNS/O da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQUI) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (IQSC-USP). As análises de AE foram conduzidas nas seguintes condições: ciclo (*run time*) de 720 segundos (s) e temperatura (T) do forno em 950°C (para determinação de CHNS), sob o ciclo (*run time*) de 400 s à 1060°C (para determinação de oxigênio).

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é utilizada para observar e analisar as características microestruturais (morfologia, defeitos e propriedades) dos materiais a partir de uma amostra sólida. O instrumento microscópico eletrônico de varredura permite que a imagem eletrônica das amostras apresente uma aparência tridimensional, permitindo grandes aumentos e grandes profundidade de foco, a partir da imagem óptica ^[46].

A utilização do MEV é devido ao alcance e ótima resolução com valores de ordem de 2 a 5 nanômetro, com o objetivo de detalhar e avaliar materiais de estruturas finas. O MEV utiliza um feixe de elétrons capaz de interagir com a superfície da amostra resultando em uma imagem. O uso desse equipamento contribuiu para que nesse trabalho fossem realizadas a caracterização das superfícies e identificadas as morfologias dos materiais eletrocatalisadores produzidos. O instrumento microscópico eletrônico de varredura utilizado nesse trabalho encontra-se disponível no laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/ UFSCar, modelo MEV Jeol JSM 7500F.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão é um instrumento utilizado para a caracterização de materiais a partir de um feixe de partículas de elétrons. A técnica de análise TEM apresenta-se com uma resolução superior a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio eletrônico de transmissão tem capacidade de ampliação de até 2 milhões de vezes, proporcionando gerar imagens com maiores resoluções, obtendo-se assim, as fases mais internas das amostras ^[47].

As amostras foram preparadas a partir de soluções diluídas dos materiais catalisadores, com gotejamento de ~5 µL em uma superfície de cobre (grade de cobre de malha de 300 mesh) recoberta com películas ultrafinas de carbono (Electron Microscopy Science). O instrumento MET Jeol Jem2100 LaB6 a 200 kV, que foi utilizado neste estudo, encontra-se disponível na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI- IQSC/USP).

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados raios-X é uma técnica baseada no processo físico relacionado ao efeito fotoelétrico, muito utilizada para analisar a superfície de amostras. O efeito fotoelétrico acontece quando são detectados os elétrons emitidos após a amostra ter sido exposta por uma radiação eletromagnética ^[48].

A técnica de XPS permite revelar informações sobre a composição química da amostra a partir da espectroscopia da energia cinética dos fotoelétrons, obtendo-se os dados dos níveis eletrônicos de cada elemento. O uso dessa técnica de caracterização XPS nesse trabalho dedicase em identificar e quantificar todos os elementos presentes, além de analisar o material carbonáceo antes e depois de qualquer modificação química. ^[48].

Os espectros de XPS apresentados neste trabalho foram registrados utilizando um espectrômetro Scienta-Omicron ESCA + equipado com monocromador e com fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), disponível no IFSC-USP. O sinal do pico referente ao C 1s a 284,6 eV foi utilizado como padrão interno e usado para a correção de todos os espectros obtidos. Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos utilizando-se a função Voigt-type (combinações lineares de Gaussianas e Lorentzianas nas proporções 70%:30%, respectivamente), utilizando o software CasaXPS. As amostras de XPS foram preparadas através da dispersão do pó seco dos catalisadores sobre uma fita de carbono condutor.

3.2.5 Ângulo de contato

A técnica de ângulo de contato pode ser acompanhada através do ângulo formado entre o plano tangente da gota de um determinado líquido e uma reta tangente da interface líquido-sólido. A obtenção dessas retas está relacionada com as três fases envolvidas nessa técnica: sólido, líquido e gás ^[49].

A compreensão sobre os estudos de ângulo de contato está relacionada com a molhabilidade, que é o deslocamento do líquido sobre a superfície do sólido, o qual pode apresentar dois comportamentos, hidrofóbico ou hidrofílico. Quando o líquido é a água (H₂O), e é colocada sobre a superfície é completamente molhada, é chamada de hidrofílica. Entretanto quando um fluido está sobre o sólido, mas não o molha totalmente, mas sim parcialmente, é chamado de hidrofóbico. Com o caráter hidrofóbico, a superfície tende a ter afinidade por substâncias apolares, lipofílicas e ou compostos orgânicos ^[50].

Com isso, quando observado a diferença de molhabilidade no material (superfície do sólido), pode-se dizer que quando o ângulo de contato for igual a zero, significa que o sólido é hidrofílico e tende a molhar completamente, em contrapartida, quando na superfície do sólido observa-se um ângulo de contato, maior que zero, simboliza que ele é parcialmente ou totalmente hidrofóbico [50].

Para essa técnica foi utilizado o equipamento tensiômetro Attension Theta Flex; para a obtenção dos ângulos de contato, o método utilizado para análise, foi o da gota séssil. Para esse método, usa-se uma micro seringa para a formação de uma gota que é depositada sobre o sólido, com um volume para cada gota depositada de aproximadamente 3 μL .

Para a realização dessa análise, foi posicionada uma gota de água deionizada sobre a superfície de uma placa de carbono vítreo contendo um filme fino das amostras XE2B e N/XE2B). A partir de um sistema acoplado a técnica, essa gota na superfície foi ampliada por uma lente de alta resolução, capaz de definir o valor dos ângulos formados.

3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que estuda os conceitos da inelasticidade da luz, a qual ocorre a partir de uma transferência de energia que envolve o campo de energia de radiação incidente e um material, na qual envolve os conceitos da espectroscopia rotacional e vibracional das moléculas. A técnica oferece informações mais detalhada sobre a caracterizações da perfeição cristalina e a estrutura molecular presentes na amostra, além de permitir observar as multicamadas finas e inferiores presentes no material [51].

Nessa técnica são observadas as vibrações de ligações interatômicas e as posições que são características do tipo de átomo que está envolvido na ligação ou ligações químicas, além de obter informações sobre a posição da banda vibracional e sua intensidade, que são diretamente influenciadas pelo meio no qual se encontram e pelo tipo de interação que essas ligações estabelecem com as moléculas e átomos “vizinhos”.

O efeito Raman tende a acontecer quando uma radiação monocromática de frequência (ν_0) da região do visível incide sobre uma molécula, ocorrendo dois tipos de espalhamento referente a radiação, sendo um mais intenso e outro fraco [52,53].

Os espectros de Raman foram registrados a uma temperatura de 25°C, obtidos pelo espectrômetro micro- Raman LabRam HR Evolution (Horiba Jobin- Yvon), com um laser de estado sólido operando a 633 nm, e uma grade padrão 600 ranhuras/mm e um EMCCD detector (Sinapse EM). Os espectros foram coletados em um tempo de 12 s, com a excitação das amostras com laser de baixa intensidade ~2mW e para focar o laser foi usado uma objetiva de 100 x (Olympus, MPlan N).

3.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO

3.3.1 Preparação do eletrodo

O estudo eletroquímico dos eletrocatalisadores foi realizado utilizando as técnicas de voltametria cíclica (CV - sigla do inglês “*cyclic voltammetry*”) e voltametria de varredura linear hidrodinâmica (LSV - sigla do inglês “*linear sweep voltammetry*”). Durante os ensaios eletroquímicos utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N da marca Metrohm®, interfaceado com o software NOVA 2.1. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE - sigla do inglês “*rotating ring-disk electrode*”) composto por um anel de platina de área 0,1866 cm² e um disco de carbono vítreo, com área de 0,2475 cm², da marca Pine Instruments®. Os ensaios foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de três compartimentos, tendo como eletrodo de referência um eletrodo comercial de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl saturado ~ 3,0 M KCl, Analyzer Co.), um bastão de grafite como contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho do tipo RRDE.

Os eletrodos de trabalho foram previamente preparados, a partir do polimento com o uso de uma solução de alumina (0,3 e 0,05 µm), seguido por uma lavagem com água Milli-Q, e submerso em álcool isopropílico seguido de banho ultrassônico por três minutos, repetindo-se a sequência de preparo prévio por no mínimo três vezes.

Para o estudo eletroquímico de cada material sintetizado, um filme fino (microcamada catalítica) de 200 µg.cm⁻² do eletrocatalisador foi produzido sobre o eletrodo de trabalho. Para tanto, soluções dos eletrocatalisadores foram preparadas em um *eppendorf* (2 mL) a partir da dispersão de 1 mg do eletrocatalisador em 1mL de água Milli-Q, que posteriormente foi homogeneizado em um banho de ultrassom durante 40 minutos. Em seguida, uma alíquota de 20 µL da solução foi gotejada sobre a superfície do eletrodo de disco de carbono vítreo e, por fim, seco a temperatura ambiente (~25°C).

3.3.2 Caracterização eletroquímica e estudo da Reação de Redução do Oxigênio (RRO)

3.3.2.1 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica que fornece informações qualitativas e quantitativa para obter informações sobre os processos de redução e oxidação de espécies químicas, a partir dos registros de curvas correntes e potencial, sobre o sistema eletrodo/solução com espécies químicas eletroativas. Para que isso ocorra, uma célula eletroquímica é constituída por no mínimo dois eletrodos, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [54].

A técnica de CV é capaz de observar o comportamento redox quando aplicado um potencial entre os dois eletrodos, a partir da varredura de uma determinada faixa de potencial. O potencial aplicado é variado em função do tempo a uma velocidade constante, obtendo-se o registro no formato de gráfico entre o potencial *vs* corrente resultante. Na técnica de CV, o potencial aplicado sobre um eletrodo é o parâmetro de controle, enquanto a corrente corresponde a transferência de elétrons que ocorre entre a redução e oxidação no sistema [54,55].

Os registros obtidos simultaneamente de corrente e potencial (curvas corrente-potencial, *i*-*E*) são chamados de voltamograma, nas curvas *i*-*E*, podem ser observadas a presença de picos anódicos e catódicos. Esses picos estão associados aos conceitos envolvidos pela equação de Nernst (Equação 9). A equação de Nernst está relacionada com os equilíbrios entre o potencial da célula eletroquímica (*E*) ao potencial padrão das espécies (*E*^o) e as atividades relativas do analito oxidado e reduzido no sistema. Na equação, *F* é a constante de Faraday, *R* é a constante universal dos gases, *n* é o número de elétrons e *T* é a temperatura.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad \text{Equação 9}$$

O uso da equação de Nernst fornece respostas sobre as mudanças que ocorrerá no sistema, podendo ocorrer na concentração das espécies em solução ou a mudança no potencial do eletrodo. Com isso, quando o potencial é varrido durante o experimento de voltametria cíclica, as concentrações da espécie em solução próxima ao eletrodo mudam ao longo do tempo de acordo com a equação de Nernst [56,57]. O perfil das voltametrias cíclicas é capaz de fornecer informações como área de superfície ativa, potencial de pico de redução, estudo das transferência eletrônica incluindo catálise e corrente que estima o desempenho da RRO [58,59].

Para a realização dos experimentos de voltametria cíclica neste trabalho, utilizou-se a configuração de célula eletroquímica conforme ilustrado na Figura 3. Na Figura, é possível observar a célula eletrolítica de três compartimentos contendo três eletrodos (eletrodo de trabalho: WE; eletrodo de referência: RE e contra eletrodo: CE) conectados a um potenciostato (estação de trabalho eletroquímico) e compartimento para a entrada de purga de gás. Durante os experimentos realizados, como eletrodo de trabalho utilizado foram os materiais de matriz carbônica XE2B dopado ou co-dopado a partir das sínteses apresentadas nesse trabalho. O eletrodo de referência utilizado foi um Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ KCl, Analyzer Co. Como contra eletrodo foi utilizado um bastão de grafite de alta pureza. A escolha do eletrodo de trabalho também assume um papel de grande importância para o uso dessa técnica, como por exemplo o uso de eletrodo de carbono vítreo que atua na região anódica [54,57,59].

Para o estudo e uso da técnica de voltametria cíclica nesse trabalho, foram desenvolvidos eletrodos de trabalho modificados com os eletrocatalisadores (eletrodos contendo uma microcamada catalítica) em eletrólito suporte HClO₄ a 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2) saturado com gás nitrogênio (N₂), para o registro dos perfis eletroquímicos; e saturado com gás oxigênio (O₂), para a análise da atividade catalítica da RRO. Para ambas as atmosferas, os voltamogramas foram registrados a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ na janela de potencial entre 0,1 V e 1,2 V_{ERH} [54,59].

3.3.3 Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica (LSV)

A voltametria de varredura linear (LSV) é uma técnica eletroquímica capaz de fornecer informações sobre o comportamento redox (oxidação ou redução) de uma espécie química eletroativa, pela aplicação de um potencial de varredura anódico e catódico, apresentando ter um perfil diferente da CV, ao serem realizado seus registros em uma única direção [60].

A técnica de LSV é realizada a partir de métodos hidrodinâmicos a qual envolve o movimento de fluidos e as forças atuantes sobre corpos sólidos imersos em fluidos e em movimento. Devido essas propriedades hidrodinâmicas o experimento eletroquímico é facilmente influenciado pelo aumento da taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e eletrólito, sendo associado aos estudos que avalia a cinética da reação e os efeitos de transferência de massa [55].

O efeito da transferência de massa sob a superfície do eletrodo está diretamente relacionado com os perfis hidrodinâmicos de LSV em várias velocidades de rotação do eletrodo, que podem ser associados a equação de Koutecky- Levich. A Equação 10 de Koutecky- Levich está relacionado com os seguintes conceitos, o número de elétrons transferido a partir da reação de redução do oxigênio, a concentração da solubilidade de O₂ (gás borbulhado na solução), a viscosidade da solução e as taxas de rotação do eletrodo.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{ik} + \frac{1}{id} = \frac{1}{ik} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo *i* a corrente medida, *ik* a corrente cinética e *id* a corrente de difusão. Com isso a corrente de difusão na segunda igualdade, pode ser reescrita pela multiplicação da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($w^{1/2}$) com a constante B, que é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de Koutecky- Levich (i^{-1} vs $w^{1/2}$). Correlacionando com a corrente de difusão e a corrente cinética, as equações 11 e 12 podem ser descritas como:

$$id = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{O_2} \cdot w^{1/2} \quad \text{Equação 11}$$

$$ik = n \cdot F \cdot A \cdot k \cdot C_{O_2} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo, *n* é o número de elétrons, *F* é a constante de Faraday, *A* a área do disco do eletrodo, *D* é o coeficiente de difusão do gás oxigênio (O₂), *ν* a viscosidade da solução do eletrólito de suporte, *C*_{O₂} a concentração de O₂ dissolvido no eletrólito de suporte e *k* sendo a constante de velocidade da RRO [61,62].

Através das equações, nota-se que para a uma mesma solução de eletrólito de suporte todas as grandezas mencionadas são constantes, variando-se apenas o número de elétrons, o qual varia de acordo com cada catalisador estudado. Sendo possível obter os gráficos de Koutecky-Levich para diferentes catalisadores, obtendo-se informações sobre o direcionamento da RRO dos diferentes materiais analisados.

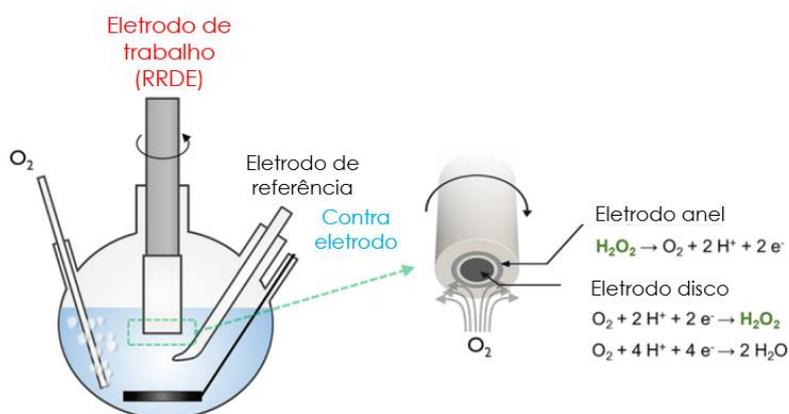
Neste estudo, as curvas de LSV foram obtidos com a utilização de eletrodos de disco-anel rotativos (RRDE) para a determinação da atividade catalítica para RRO em várias taxas de rotação e/ou uma taxa de varredura fixa. A combinação de LSV com eletrodos RRDE é capaz de gerar perfis gráficos que fornecem informações com relação as reações redox, envolvendo a influência de três fatores como, a taxa de transferência de elétrons, a reatividade das espécies químicas eletroativas e a taxa de varredura de potencial. Além disso a cinética da reação de redução do oxigênio (RRO) pode ser estimada com base nos perfis gerados pela LSV, assim

como a densidade de corrente limitante, densidade de corrente cinética, massa e atividade específica [54,62,63].

A configuração do RRDE Figura 3, apresenta um eletrodo de disco central envolvido por um eletrodo de anel, ambos com diferentes raios. São considerados hidrodinâmicos, porque quando colocado em rotação durante o experimento o RRDE arrasta a solução eletrolítica para sua superfície e simultaneamente atira a solução para fora do centro (força centrífuga). A superfície do RRDE é gradativamente reabastecida por fluxo contínuo, por isso que quando se aumenta a velocidade de convecção há um aumento na taxa de rotação e resultando na camada de difusão formada na superfície do eletrodo. A reação de redução do oxigênio acontece no eletrodo do disco, na qual é produzido intermediários como o peróxido de hidrogênio, devido ao movimento giratório, parte do H_2O_2 produzido será jogado na solução e para o eletrodo de anel para eletroquimicamente ser oxidado. Dessa maneira quando reage no anel é gerada uma corrente, que pode ser quantificada a quantidade de intermediários formados via $2e^-$ ou $4e^-$ [61,64].

No RRDE as correntes nos eletrodos de disco e anel, são registrados simultaneamente, porém apresentam contribuições diferentes para a medida, o disco contribui para as respostas da atividade de reação de redução do oxigênio (RRO) dos catalisadores, capaz de avaliar a cinética e os mecanismo dos catalisadores, enquanto o anel avalia os produtos intermediários produzidos e a relação da seletividade para o peróxido de hidrogênio.

Figura 3 - Representação de um RRDE e configuração de uma célula eletroquímica



Fonte: Adaptado de Xing, Yin e Zhang (2014) [55]

Assim, para o desenvolvimento desse trabalho foram obtidas as curvas de LSV com o uso do RRDE, nas quais foram registradas as curvas sob uma velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ na janela de potencial entre $-0,2 \text{ V}$ e $1,2 \text{ V}_{\text{ERH}}$. Durante a varredura de potencial no

disco, o eletrodo de anel de Pt permaneceu a um potencial fixo de 1,0 V, para a detecção de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) formado na superfície eletrodo do disco. Todas as curvas LSV foram registradas a velocidade de rotação constante igual a 900 rpm (rotação por minuto) e tiveram o eletrólito suporte saturado com N₂ e O₂. As curvas LSV para a RRO (curvas obtidas com a solução eletrolítica saturada com O₂) foram corrigidas pela subtração das correntes de fundo (curvas LSV obtidas com a solução eletrolítica saturada com N₂) [55,64].

3.3.4 Determinação da seletividade para a eletrogeração de H₂O₂ durante a RRO

A partir das curvas de LSV obtidas utilizando RRDE foi possível estimar a seletividade para formação de H₂O₂ (em termos percentuais) e o número de elétrons transferidos. A estimativa pôde ser calculada a partir do uso da Equação 13, que também pode ser interpretada como valores de seletividade (S_{H₂O₂}).

$$S_{H_2O_2} = \frac{2I_a/N}{I_d + I_a/N} 100\%$$

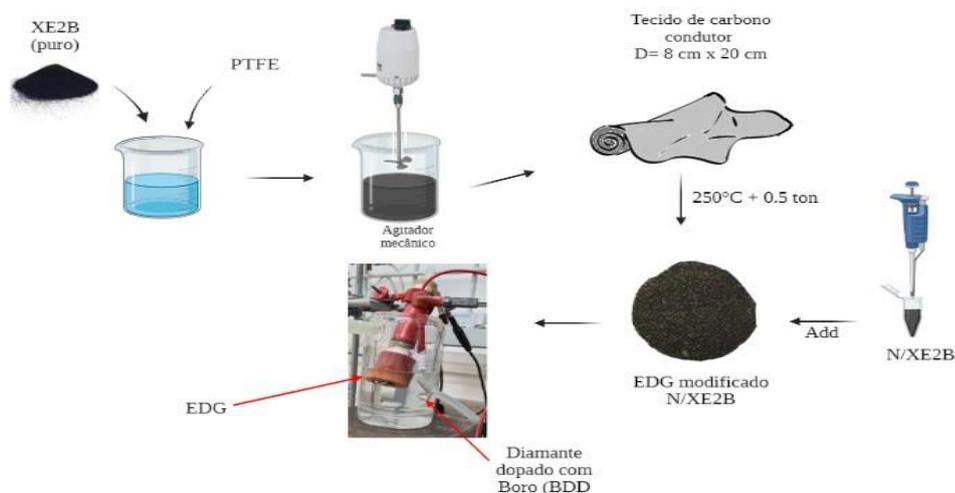
Equação 13

A corrente obtida no eletrodo de anel é determinada por I_a, a corrente obtida no eletrodo de disco é I_d, enquanto que N é o número do coeficiente de coleção do RRDE (N= 0,37, conforme informado pelo fabricante).

3.3.5 Preparação eletrodo de difusão gasosa a base de carbono

Os EDGs serão constituídos de i) uma massa catalítica na parte superior (XE2B ou N/XE2B), ii) uma massa estrutural de carbono condutor (XE2B), ambas dispostas sobre a superfície de um tecido de carbono condutor comercial do tipo PX30-PW03, como esquematicamente explicado na Figura 4.

Figura 4 - Etapas realizadas para a preparação do eletrodo de difusão gasosa



Fonte: Elaborada pela autora.

Para o preparo da massa estrutural foi misturado 0,96 g do XE2B em 20 mL de água Milli-Q, mantendo-se em agitação magnética constante por 30 minutos, posteriormente adicionou-se 330 μL da dispersão de poli(tetrafluoretileno) (PTFE, 40 % m/m em isopropanol), mantendo uma agitação de 40 minutos, seguida por filtragem a vácuo utilizando filtro papel. Na sequência, a massa estrutural XE2B filtrada levemente húmida, foi espalhada sobre a superfície do tecido de carbono condutor previamente fixado em um molde de aço inox (120 cm^2) que, em seguida, foi submetida a pressão de 5 toneladas utilizando uma prensa hidráulica e mantida a uma temperatura de 250° C por 30 minutos. Em seguida, após a remoção da pressão e resfriamento até a temperatura ambiente sobre o tecido modificado (tecido+camada estrutural), uma massa catalítica de carregamento de 200 $\mu\text{g cm}^2$ foi adicionada. A adição da camada catalisadora se deu a partir do gotejamento de uma solução (1 mg mL^{-1}) do material catalisador N/XE2B sob a superfície do conjunto tecido+camada estrutural. Após a evaporação do solvente, o EDG foi finalmente confeccionado após o aquecimento em forno a 200° C por 1 hora [43,65,66].

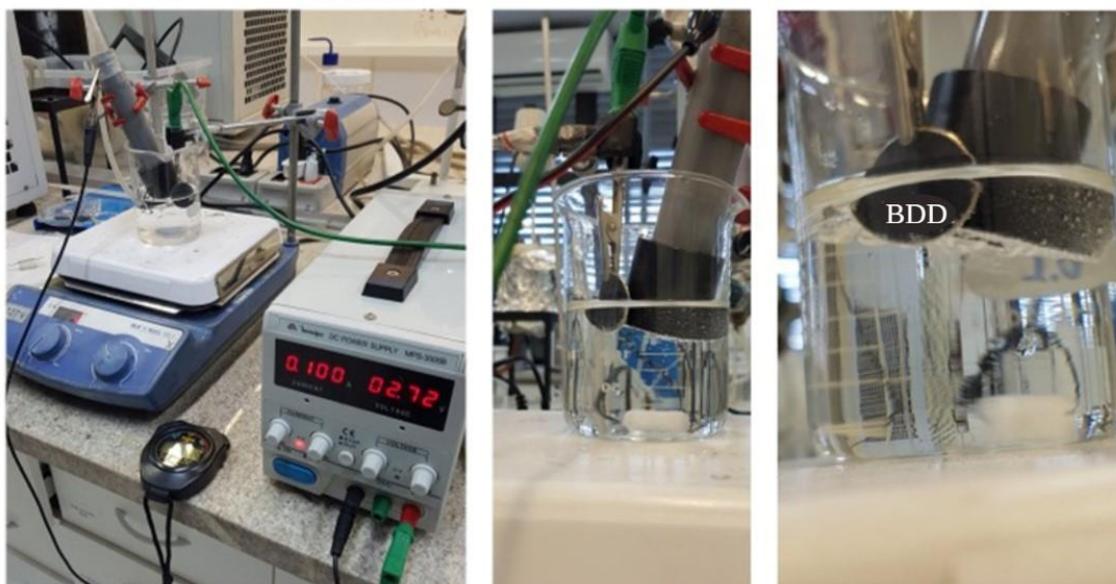
3.3.6 Eletrogeração e acúmulo de H_2O_2 utilizando EDG

Durante os ensaios da produção eletroquímica do H_2O_2 , foi utilizada uma célula eletroquímica de bancada com camisa externa para recirculação de água e controle de temperatura (mantida a 25°C), conforme apresentado na Figura 5. O gás oxigênio foi fornecido

na célula eletroquímica através do EDG (com e sem modificação) sob fluxo de 500 mL min^{-1} . Um eletrodo de filme fino de diamante dopado com boro (DDB) de área geométrica de $3,0 \text{ cm}^2$ foi utilizado como ânodo. Para todos os ensaios eletroquímicos foi mantida uma distância de $1,0 \text{ cm}$ entre os eletrodos (cátodo e ânodo), e submetido os eletrodos a uma ativação usando NaSO_4 50 mM a pH 2,5 e um volume de 150 mL .

Os ensaios de eletrólise foram realizados na densidade de corrente constante (j) de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 60 min , utilizando uma fonte de alimentação MINIPA MPL-3305 [65,66].

Figura 5 - Configuração experimental dos ensaios de produção do H_2O_2 com o uso de EDG (cátodo) e DDB (ânodo)



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.7 Quantificação do H_2O_2 e cálculo do consumo energético

Os teores de H_2O_2 gerados durante os ensaios de eletrólise foram determinados em intervalos regulares de tempo utilizando a técnica de espectrometria de absorção na região de UV/Vis. O H_2O_2 pôde ser medido por UV/Vis devido a utilização de solução reagente $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) o qual forma um complexo de coloração amarela na presença de H_2O_2 que absorve luz no comprimento de onda de 350 nm [65,66].

O procedimento experimental aconteceu através da coleta de alíquotas de $0,5 \text{ mL}$ durante a eletrólise, que foram adicionadas em 4 mL da solução $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, as quais foram

analisadas utilizando espectrofotômetro UV-1900 (Shimadzu). A partir do valor encontrado para as concentrações de H₂O₂, foi possível avaliar o consumo de energia (EC), com base na Equação 14 e também calcular o percentual de eficiência de corrente (CE), segundo a equação de Faraday Equação 15.

$$EC (KWKg_{H_2O_2}^{-1}) = \frac{i E_{cell} t}{m 100} \quad \text{Equação 14}$$

$$CE(\%) = \frac{2F \cdot C_{H_2O_2} \cdot V_2}{It} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

Para a Equação 14, sendo *i* a corrente aplicada em ampéres (A), *t* o tempo da eletrólise dado em horas (h), *E_{cell}* representando o potencial da célula em volts (V), *m* é a massa de H₂O₂ em quilo (Kg).

Na Equação 15, o fator 2 está relacionada ao número de elétrons necessários para a redução de O₂ à H₂O₂, a constante de Faraday é dada por F com valor de 96,487 C mol⁻¹, C_{H₂O₂} é a concentração de H₂O₂ (mol L⁻¹), V é o volume da solução em L (litros), I é a intensidade de corrente em A (ampéres) e *t* é o tempo em segundos^[16,43,65].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

4.1.1 Análise elementar CNHS/O

Inicialmente, o material de partida (XE2B) e os materiais sintetizados foram caracterizados em termos de sua composição envolvendo os elementos C, N, H, S e O utilizando AE. A partir das análises de AE foi possível avaliar se o processo de dopagem foi satisfatório para a inserção dos elementos, bem como qual foi o grau de dopagem e co-dopagem para os diferentes materiais sintetizados. As composições elementares em termos de C, N, H, S e O são apresentadas na Tabela 1.

Com relação ao material de partida XE2B, este é um negro de carbono de alta condutividade e baixo grau de grafitação (altamente amorfo) que apresenta área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, conforme indicado pelo fabricante. Foi realizada a análise experimental da área superficial e do tamanho de poro para o XE2B utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) de isoterma de adsorção de gás N_2 de. Os resultados mostraram que a área superficial do XE2B foi de $1028 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o tamanho de poro foi de 4.1 nm.

Como o método de dopagem utilizado neste trabalho é considerado não drástico é, portanto, esperado que o processo de dopagem e co-dopagem não cause significativas alterações nas propriedades de área superficial e tamanho de poro. Resumidamente, o N/XE2B foi sintetizado a partir do tratamento hidrotérmico com hidróxido de amônio (NH_3OH) em temperatura de 150° C , para introduzir os grupos funcionais de nitrogênio na matriz de XE2B, para a formação de N/XE2B. O mesmo procedimento foi realizado para as outras sínteses com os elementos O, N, S e N, P.

Tabela 1 – Análise elementar C, N, H, S e O em porcentagem em massa para o XE2B e demais catalisadores dopados e co-dopados

Material	N m/m%	C m/m.%	H m/m.%	S m/m%	O m/m.%
CP XE2B	0,40	92,27	0,92	0,19	6,23
N/XE2B	1,08	92,27	0,89	0,058	5,72
O/XE2B	0,31	82,20	0,90	0,041	16,55
N,P/XE2B	1,03	94,65	1,40	0,18	2,74
N,S/XE2B	1,07	88,63	2,39	1,72	6,19

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Tabela 1, os resultados da análise elementar confirmam efetivamente a inserção de nitrogênio no XE2B, assim como para os outros heteroátomos usados para a dopagem e a co-dopagem no mesmo material de suporte. É possível observar que quando comparamos os teores dos elementos N, C, H, S e O presentes no material puro XE2B com o material (eletrocatalisador) sintetizado N/XE2B, há um aumento de nitrogênio de 0,40 m/m% para 1,08 m/m%.

Outro ponto importante para ser analisado a partir da tabela é referente a uma ligeira diminuição dos grupos oxigenados entre os materiais XE2B e N/XE2B de 6,23 m/m para 5,72 m/m%. Isso tende a acontecer devido ao método hidrotérmico de dopagem com nitrogênio, que resulta na eliminação dos grupos funcionais de oxigênio no material XE2B.

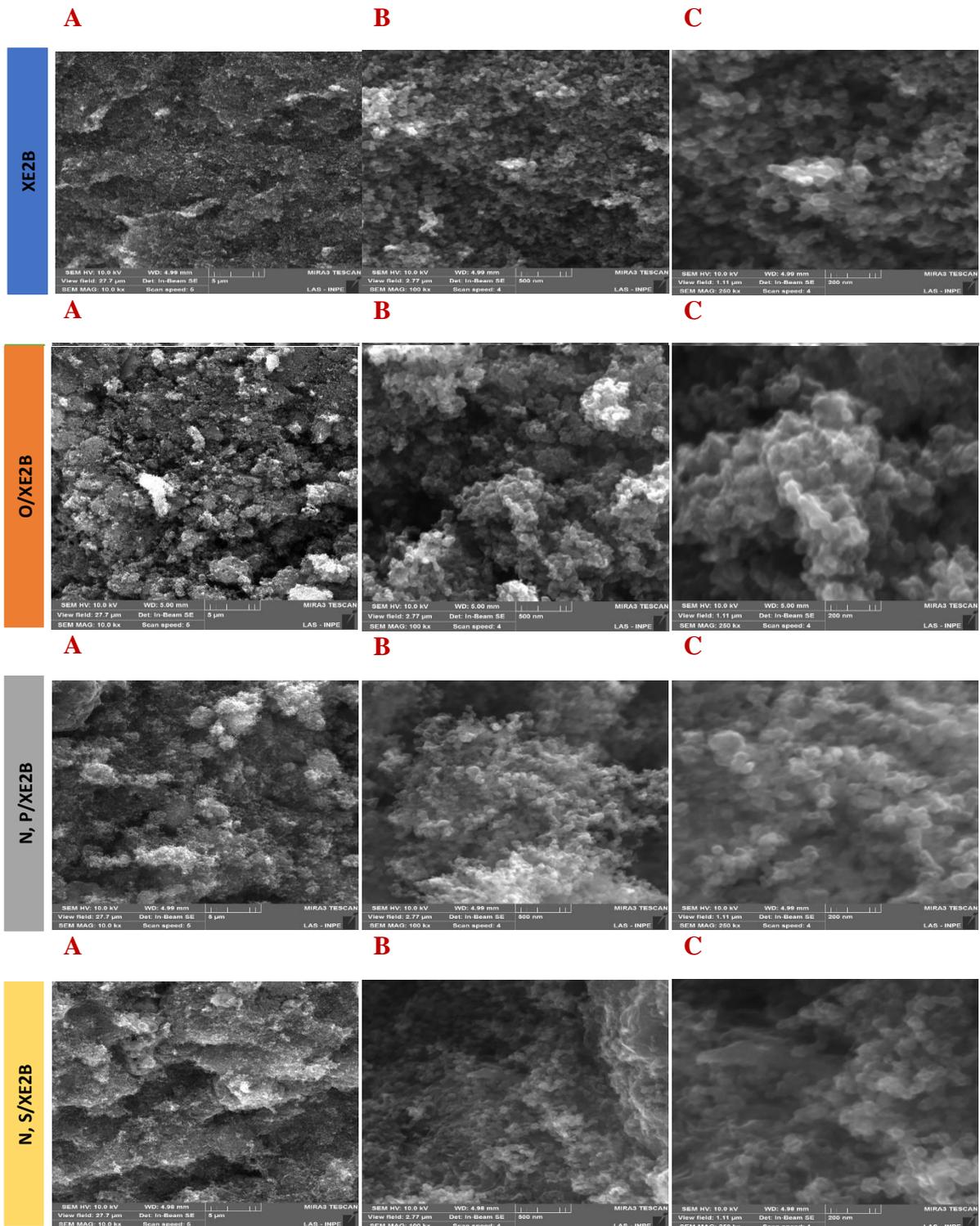
Nesse caso, quando ocorre a inserção de átomos de nitrogênio na matriz carbônica, pode ocorrer a substituição de átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio, que consecutivamente diminui a quantidade de grupos oxigenados presentes no material de suporte. No entanto, para a construção de um material catalisador que seja seletivo para a formação de H₂O₂, é fundamental que a inserção de grupos N ocorra com a presença de grupos oxigenados coexistindo ^[37].

Com exceção do fósforo, os outros resultados demonstrados na Tabela 1 (O/XE2B; N, P/XE2B e N, S/XE2B) também sugerem a efetividade da inserção dos elementos dopantes na matriz XE2B. Comparando as quantidades dos elementos N, C, H, S, O no material XE2B, nota-se um aumento relativo dos valores de nitrogênio e ou/ oxigênio, após a dopagem ou co-dopagem, mas também em alguns casos (O/XE2B e N, S/XE2B) uma diminuição do teor de carbono após a dopagem. Dada a efetividade do método de dopagem com os elementos N, O, e S na matriz de XE2B, vale ressaltar que os materiais carbônicos funcionalizados produzidos além de atuarem como um catalisador carbônico livres de metais, também podem atuar como materiais suporte para a produção de outras linhagens de eletrocatalisadores para RRO.

4.1.2 Análises de MEV e EDS

Possíveis modificações superficiais e/ou estruturais acarretadas durante os processos de dopagem e co-dopagem foram avaliadas por MEV. A Figura 6 mostra as imagens de MEV para cada material XE2B dopado e co-dopado (N; O; N, P e N, S) após a síntese hidrotérmica.

Figura 6 - Imagens de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais XE2B, N/XE2B; O/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 6 apresenta três imagens para cada material (A, B e C), não dopado (XE2B), dopado (N/XE2B e O/XE2B) e co-dopado (N, P/XE2B e N, S/XE2B) em diferentes ampliações (5 μm (A), 500 nm (B) e 200 nm (C)) analisadas por um detector de elétrons secundários (SE). De forma geral, todos os materiais apresentam morfologia semelhantes, sem grandes mudanças estruturais após o processo de dopagem. Nas imagens para a amostra de XE2B (puro), pode-se observar que esse material poroso se encontra distribuído uniformemente no substrato e dispendo de partículas muito pequenas de ~ 20 e 30 nm. Consecutivamente observando as imagens de MEV para o material N/XE2B, nota-se uma alta semelhança com o material XE2B, ambos apresentando estruturas esféricas definidas e bem distribuídas, com partículas de carbono bem homogêneas em tamanhos entre 20 e 30 nm.

As imagens de MEV obtidas para material O/XE2B apresentadas na Figura 6 revelam que partículas carbônicas se apresentam mais aglomeradas, dificultando a avaliação dos tamanhos das partículas e seu formato. Esse comportamento pode ser atribuído à possível presença de resíduo de EDTA que permaneceu na amostra após o processo de síntese pelo método hidrotermal, usado para a preparação do material.

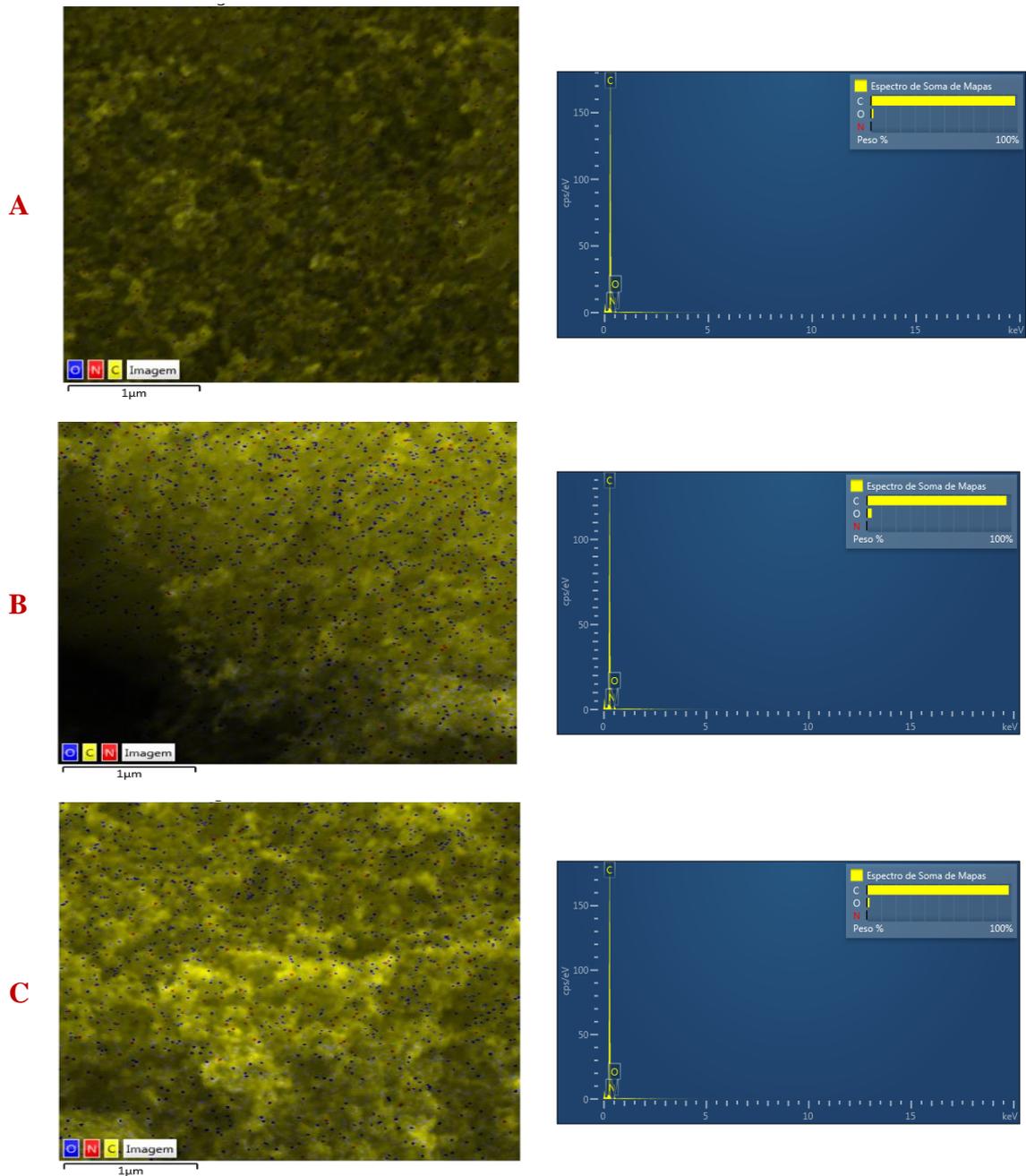
As imagens de MEV obtidas para os materiais co-dopados N,P/XE2B e N,S/XE2B apresentadas na Figura 6 sugerem a formação de aglomerados também em forma esférica altamente porosa, apresentando ter uma aparência muito similar com aos materiais XE2B (substrato puro) e N/XE2B.

A técnica de MEV acoplada ao EDS (Espectroscopia da energia dispersiva), foi usada para a obtenção de informações referente a presença de elementos químicos na superfície da amostra, e os resultados são apresentados na Figura 7.

Nos espectros de EDS para os materiais N/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B, observa-se apenas presença de carbono (C), nitrogênio (N), e oxigênio (O) como principais constituintes dos materiais sintetizados. Provavelmente devido à baixa concentração, os elementos S e P não foram detectados. No entanto, a intensidade desses elementos nos espectros de EDS, confirma a efetiva inserção de N por dopagem hidrotermal no matriz suporte de carbono XE2B.

A partir disso, dentro de todas as observações realizadas pelas caracterizações de AE, MEV e EDS, podemos avaliar antecipadamente que o método utilizado para a inserção de dopagem e co-dopagem no material de suporte XE2B apresenta aplicabilidade e funcionalidade.

Figura 7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS do material N/XE2B (A); N,S/XE2B (B) e N,P/XE2B (C)

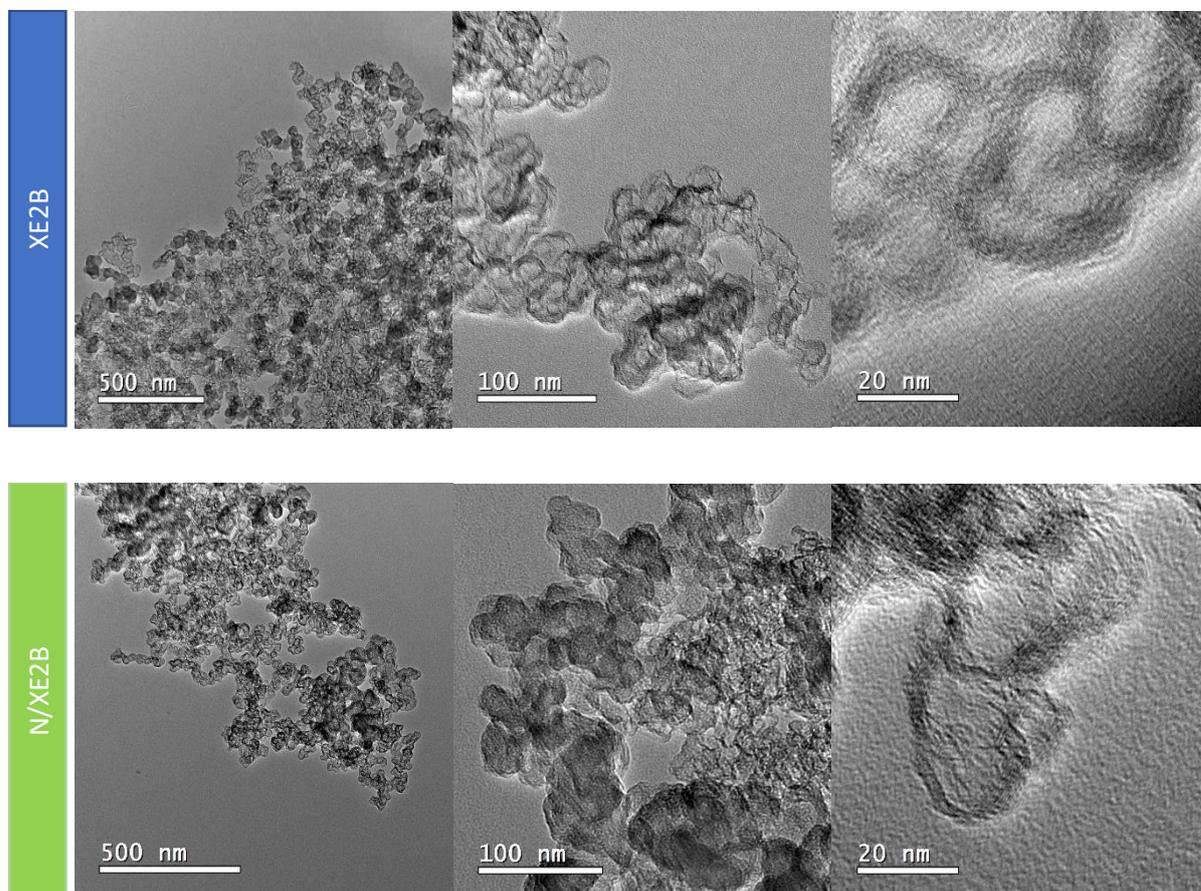


Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.3 Análises de MET

Para avaliar mais precisamente diferenças superficiais geradas durante o processo de dopagem do XE2B, imagens de MET foram registradas. A Figura 8 mostra as imagens de MET para os materiais de XE2B e N/XE2B.

Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais XE2B e N/XE2B



Fonte: Elaborada pela autora.

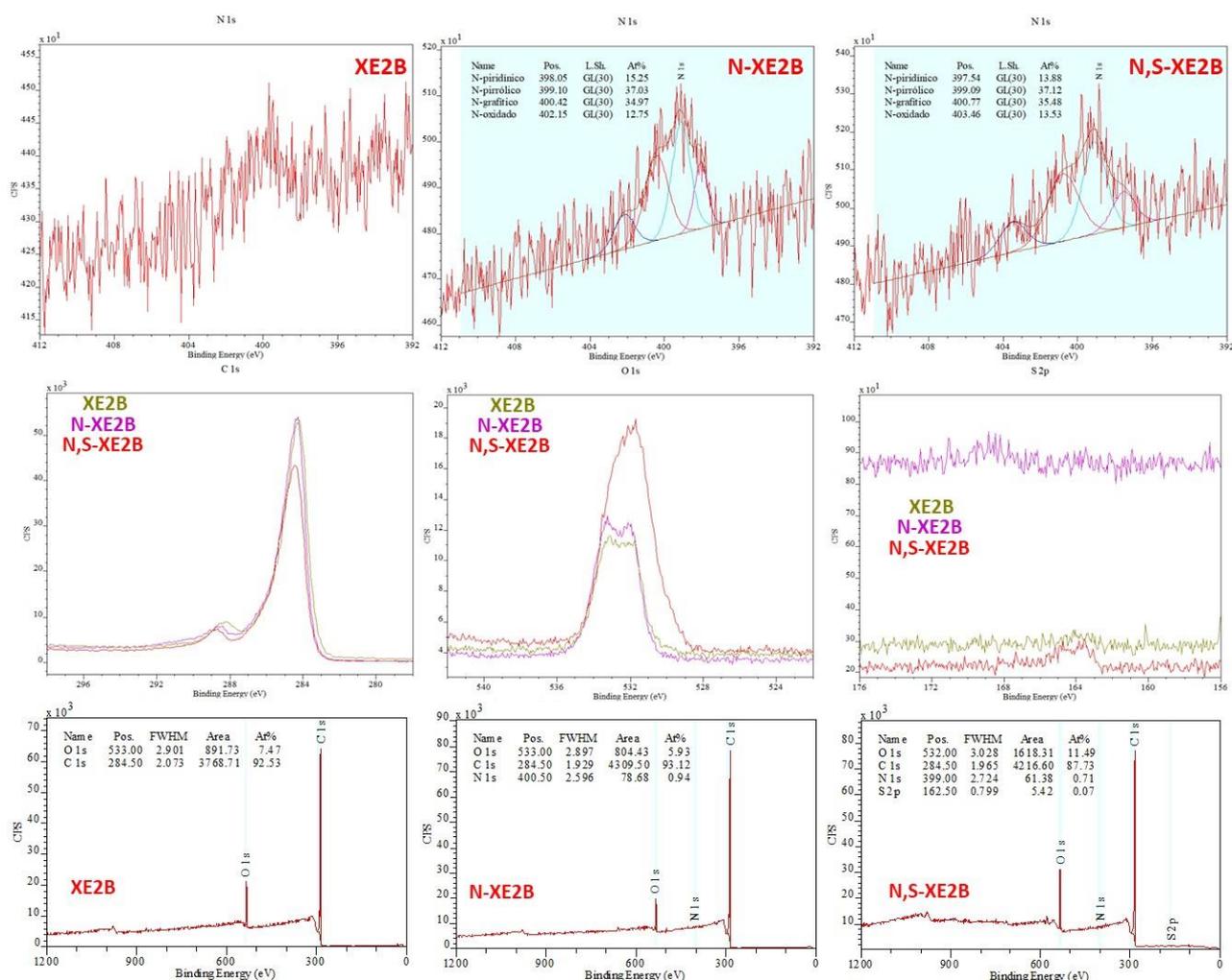
As imagens de MET confirmam que o material XE2B apresenta nanoestruturas esféricas (de tamanho de ~30 nm) altamente porosa que se aglomeram facilmente. Ao observar o material de N/XE2B, nota-se efetivamente que não há grandes mudanças estruturais comparado ao XE2B (não dopado), sugerindo que o processo de dopagem com N utilizado promove a inserção de grupamentos N sem que haja drástica modificação estrutural ou criação de defeitos superficiais.

4.1.4 Análises de XPS

Em linha com os resultados de análise elementar (EA), os resultados obtidos da análise de varredura geral de XPS (Figura 9) confirmaram a inserção bem-sucedida de átomos de N e

S na matriz de XE2B. A quantificação realizada a partir dos espectros de varredura geral de XPS revelou que a concentração em massa de N foi de 1,08 % (0,94 at.%) para a amostra N-XE2B, de 0,80 % em massa de N (0,71 at.%) e de 0,07 % em massa de S (0,17 at.%) para a amostra N,S-XE2B.

Figura 9 - Espectros de XPS de varredura geral e espectros de varredura restrita nas regiões do C 1s, O 1s S 2p e N 1s para as amostras XE2B, N-XE2B e N,S-XE2B



Fonte: Elaborada pela autora.

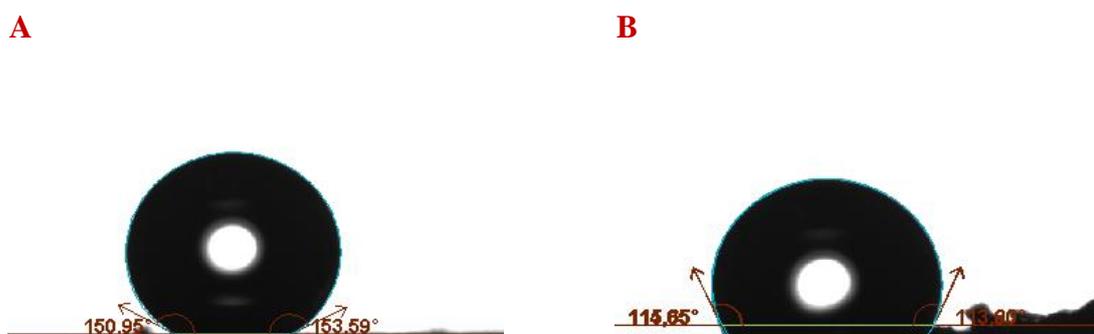
Os espectros de varredura restrita na região do C 1s, mostrou ligeiras variações entre as amostras XE2B, N-XE2B e N,S-XE2B. Por outro lado, os espectros de varredura restrita na região do O 1s, revelou um alargamento para a amostra N,S-XE2B sugerindo um enriquecimento de ligações C=O e O-C=O após a dopagem com N e S. Os espectros de varredura restrita na região do S 2p, confirmou a presença do pico do enxofre em energia de ligação de ~164 eV na amostra N,S-XE2B. No caso dos espectros de varredura restrita na região do N 1s, a deconvolução dos picos revelou que o processo de dopagem com nitrogênio nas

amostras N-XE2B e N,S-XE2B enriqueceu a matriz de XE2B principalmente com grupos pirrólicos ($\sim 399,8$ eV) e grafíticos (398,5 eV)^[67-69]. De acordo com a literatura prévia, é esperado que a inserção de grupamentos N-pirrólicos e N-grafíticos na matriz de carbono melhore a atividade catalítica para a RRO preferencialmente pelo caminho de 4 elétrons^[32,70,71], enquanto que os grupos oxigenados como ácido carboxílico, epóxi e quinonas devem agir como locais ativos para ORR via um caminho de 2 elétrons^[72,73].

4.1.5 Análise do ângulo de contato

A técnica de ângulo de contato foi realizada para avaliar o grau de hidrofiliicidade dos materiais XE2B e N/XE2B como mostra a Figura 10. A partir dos testes realizados, comprovou-se que as amostras apresentam diferentes graus de hidrofiliicidade, o qual refere-se ao grau de molhabilidade.

Figura 10 - Imagens das medidas de ângulo de contato $3\mu\text{L}$ de água ultrapura sob microcamada de XE2B (A) e N/XE2B (B)



Fonte: Elaborada pela autora.

O ensaio do ângulo de contato realizado no material XE2B Figura 10a , mostra um resultado de ângulo de contato entre $\sim 150,95^\circ$ a $153,59^\circ$, o que implica que o material possui grande grau de contato e confirmando menor hidrofiliicidade. Em contrapartida o material N/XE2B Figura 10b, foi avaliado e obteve a um ângulo de contato de $\sim 114,65^\circ$ a $113,00^\circ$, mostrando-se ser um material de maior grau de hidrofiliicidade, com menor ângulo. Tanto para

as amostras de XE2B e N/XE2B durante os testes de ângulo de contato não apresentaram variação no tamanho da gota e sua forma, indicando um equilíbrio com as forças de superfície.

Um dos efeitos da propriedade de molhabilidade em materiais carbonáceos, é influenciar na reação de redução do oxigênio (RRO) para a produção de H₂O₂. Devido a facilidade das moléculas de O₂ serem permeabilizadas na estrutura do carbono, tendo assim acesso aos sítios ativos para a RRO.

Com isso os resultados obtidos podem ser discutidos levando em consideração a composição química presente nas amostras e a influência da hidrofiliicidade na superfície do material. Dessa maneira, materiais que possuem em seu substrato alta concentração dos grupos funcionais de oxigênio e grupos alifáticos, tendem a ser mais hidrofílicos.

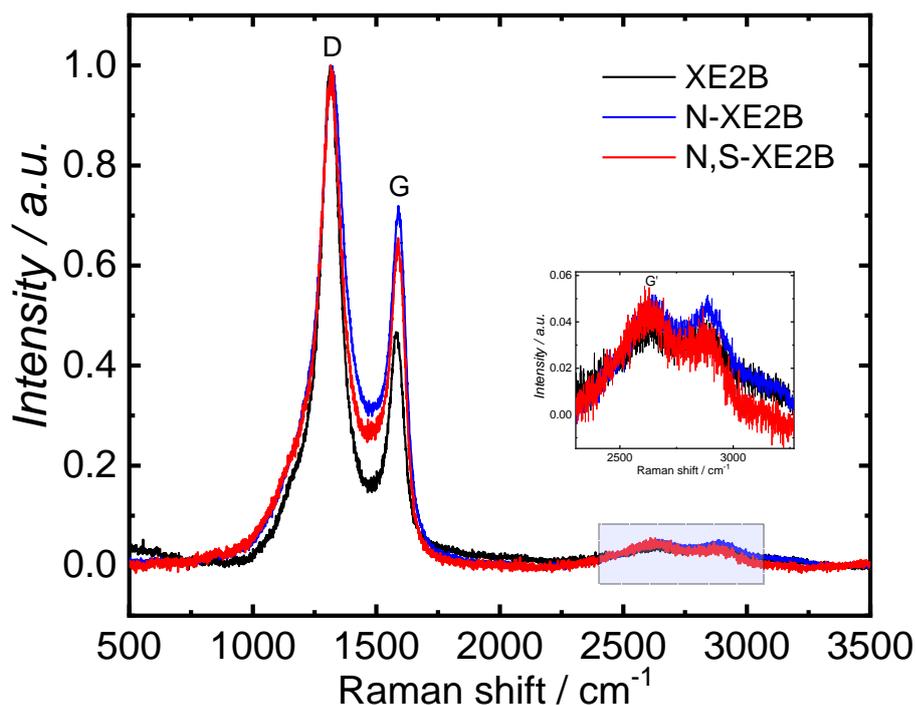
4.1.6 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi realizada para avaliar possíveis mudanças estruturais causadas na matriz carbônica após o processo de dopagem. Tipicamente para materiais carbonáceos, o espectro Raman apresenta duas bandas características: banda D, situada em 1350 cm⁻¹; e banda G, situada entre 1580 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ [51]. Para a banda D, sua característica está associada a presença de carbono amorfo desordenado (também considerado como um indicador da presença de bordas e defeitos na matriz carbônica. A banda G é relacionada às vibrações tangenciais dos átomos de carbono, além disso, a análise deste pico é um indicador do grau de grafitação da amostra carbônica [51].

Na Fig. 11 estão apresentados os resultados obtidos da análise do espectros Raman para os materiais XE2B, N/XE2B e N,S/XE2B. De maneira geral, todos os materiais exibem espectros Raman relativamente semelhantes entre si. Os dois picos de primeira ordem típicos de materiais a base de carbono, um primeiro pico bem intenso atribuído à banda D localizado em 1313 cm⁻¹ e outro pico que corresponde a banda G localizada em valores próximos de 1600 cm⁻¹ aparecem para todas as amostras na mesma posição. No entanto, é possível observar variações na intensidade da banda G para os diferentes materiais. Ao analisar as razões entre as intensidades dos picos para as bandas D e G (I_D/I_G), foram obtidos os valores de 2,14, 1,29 e 1,52 para XE2B puro, N-XE2B e N,S-XE2B, respectivamente. As diferenças observadas nas razões I_D/I_G sugerem uma diminuição da desordem na matriz XE2B após o processo de dopagem/co-dopagem e que o processo de dopagem não altera drasticamente a estrutura do

XE2B. Além disso, um pequeno aumento na intensidade do pico atribuído à banda G' situado em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (inserção na Figura 11) é observado e pode ser atribuído a uma metalicidade ligeiramente mais elevada para as versões dopadas de XE2B [30,35].

Figura 11 - Espectro de Raman para os materiais carbonáceos XE2B, N/XE2B e N,S/XE2B



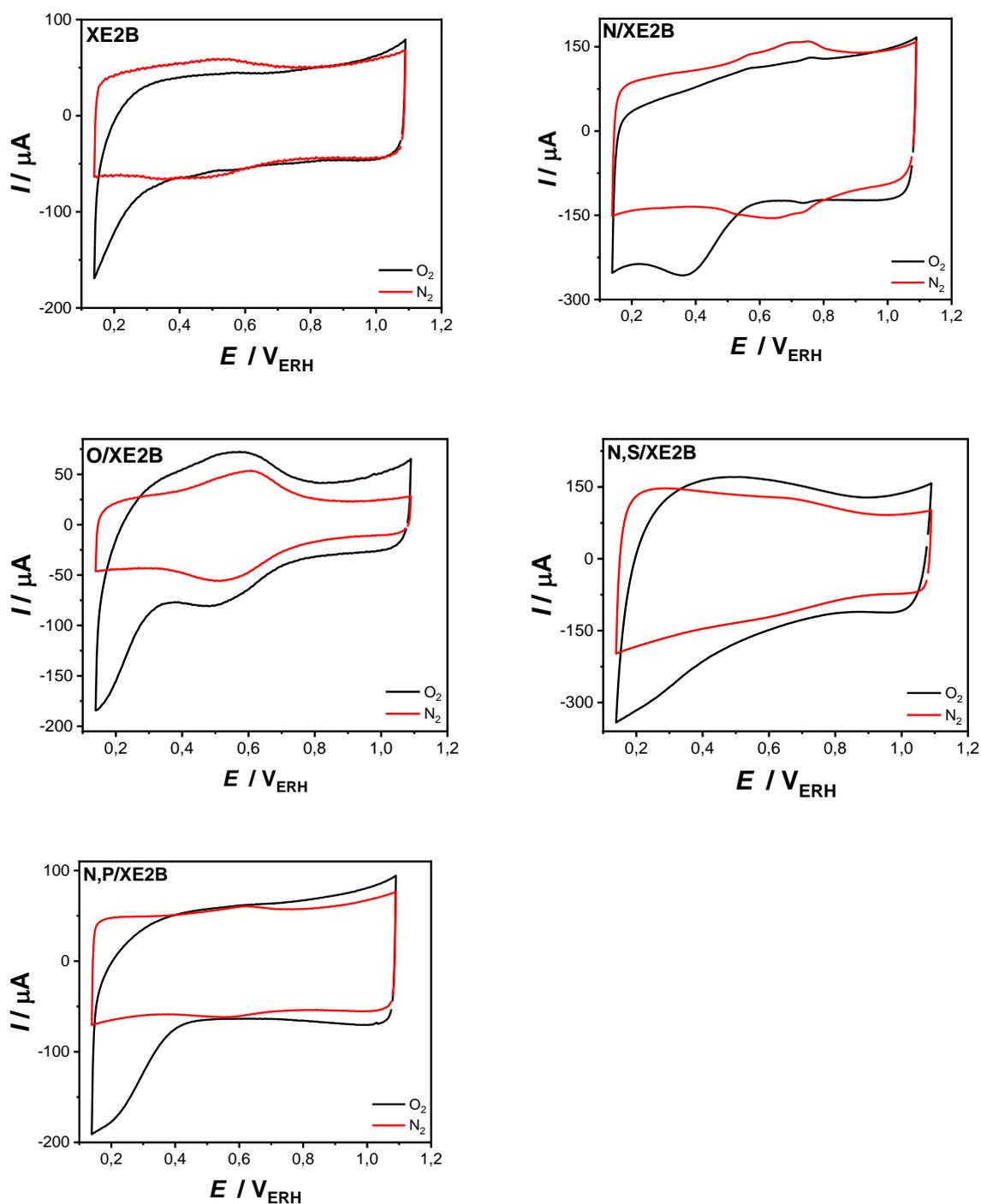
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO

4.2.1 Voltametria cíclica na ausência e na presença de O₂

Os materiais XE2B puro, e XE2B dopado e co-dopado foram investigados eletroquimicamente por voltametria cíclica. As voltametrias cíclicas (CV) foram registradas em solução aquosa de HClO₄ 0,1 M saturada com N₂, para a caracterização eletroquímica, e em O₂, para a avaliação do desempenho da atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio em meio ácido. Os estudos foram realizados na janela de potencial entre 0,1 V a 1,2 V_{ERH}, de forma a evitar a interferências das reações faradaicas de evolução de H₂ ou O₂. As CVs obtidas para os eletrodos de carbono vítreo modificados com os diferentes materiais são apresentadas na Figura 12.

Figura 12 – Voltamograma cíclico obtido em N_2 e O_2 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$, na faixa de potencial $0,1 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}_{\text{ERH}}$ com velocidade de varredura em 50 mV^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 12 é mostrado o voltamograma cíclico para o material XE2B não dopado que passou pelo mesmo procedimento de síntese sem a presença dos precursores dos elementos

dopantes. No voltamograma obtido com a solução saturada com N_2 é possível observar altas correntes capacitivas (não-faradáticas) que são resultado de um material que apresenta alta área superficial (segundo o valor do BET= $1028 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Essas correntes se devem ao efeito de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica, onde o material eletrodico atua como um capacitor elétrico ^[35]. Além disso, é possível observar um pico redox na região de 0,5 V, tipicamente atribuído a formação/remoção de quinonas na superfície do material carbonáceo ^[37]. Quando a CV é obtida em presença de oxigênio, é possível observar adicionalmente a ampliação de corrente o pico faradáico em torno de 0,41 V referente à redução do O_2 . Embora a voltametria estacionária não seja muito precisa para avaliar a atividade catalítica, o valor do potencial em que a RRO começa a ocorrer pode ser considerado uma evidência geral da atividade catalítica para a RRO.

A Figura 12 apresenta o voltamograma cíclico para o N/XE2B. Quando comparado à CV do material XE2B sob N_2 pode-se observar que houve um aumento nas correntes capacitivas após a dopagem com N. Esse aumento do efeito capacitivo do N/XE2B pode ser atribuído à inserção dos grupos funcionais de nitrogênio após a dopagem, conforme relatado anteriormente para outros materiais carbonáceos dopados com N. Na presença de O_2 , as CVs mostram que o processo de dopagem com N revela um pico de corrente relacionado a RRO que apresenta valores positivos de potenciais, sugerindo que o material N/XE2B possui maior atividade eletrocatalítica que o XE2B.

A Figura 12 também mostra os perfil de voltametria cíclica (CV) obtidos para os materiais O/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B. Em solução saturada com N_2 , em geral, os perfis do voltamograma cíclico para o material de O/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B apresentaram bastante semelhança com relação ao posicionamento do par redox de picos anódicos e catódicos na faixa de potencial (0,4 V a 0,8 V), esse comportamento deve-se principalmente a reação redox dos grupos funcionais oxigenados, quinonas, hidroquinona presentes no materiais carbonáceos. No entanto, com relação às correntes não-faradáticas, os materiais O/XE2B e N, P/XE2B apresentaram os menores valores de corrente, sugerindo que, mesmo após o processo de dopagem com O (utilizando EDTA) e P (persulfato de potássio), o efeito capacitivo da dupla camada elétrica ainda é bastante semelhante ao do XE2B não dopado.

Para as voltametrias cíclicas obtidas na presença de O_2 Figura 12 os materiais O/XE2B; N,S/XE2B e N,P/XE2B apresentam pico da (RRO). Vale ressaltar que quando o sobrepotencial de reação exibe um valor próximo de zero, menor será seu consumo de energia para que a reação aconteça, neste caso a RRO. Entre os materiais avaliados o O/XE2B e N,P/XE2B

apresentaram pico de RRO em torno 0,3 V. Enquanto que para o material N,S/XE2B, a RRO início em potenciais mais positivos, próximos de 0,4 V, apresentando o melhor ganho catalítico para a RRO em comparação com os demais materiais estudados.

4.2.2 Estudo da RRO via RRDE

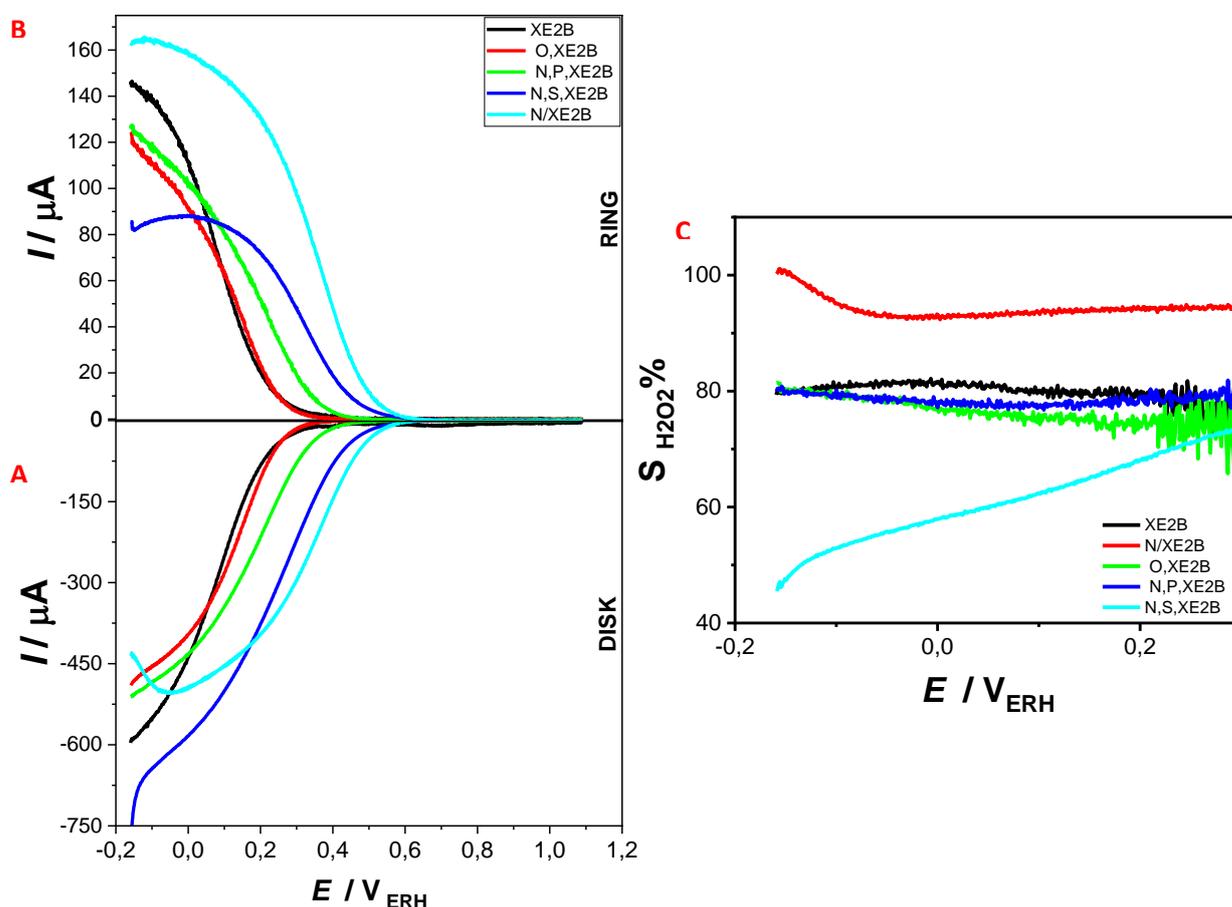
Como ensaios de voltametria cíclica estacionária não são capazes de avaliar precisamente a atividade catalítica para a RRO, bem como fornecer informações da seletividade reacional, os materiais produzidos foram avaliados por voltametria de varredura linear, com o uso do eletrodo de disco e anel rotativo (RRDE). Para avaliar o pico de RRO irreversível, registrou-se as curvas de LSV em solução ácida saturada com O₂ e N₂ (para subtrações das correntes em nitrogênio) com potenciais de -0,2 V a 1,2 V_{ERH} com velocidade de rotação fixa de 900 rpm.

Como demonstrado na Figura 13 o gráfico, apresenta duas partes, Figura 13a (curva do disco), que demonstra a relação dos valores de corrente de RRO registrados no disco, Figura 13b (curva do anel), que demonstra os registros dos valores de correntes associados à oxidação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que porventura for gerado durante à RRO no disco.

A Figura 13 a e b, mostram as curvas de LSV do disco e anel para a RRO para os materiais XE2B não dopado, N/XE2B, O/XE2B, N,S/XE2B e N,P/XE2B, lembrando que todas as curvas registradas em solução saturada com O₂ foram posteriormente tratadas e subtraídas das curvas obtidas em solução saturada com N₂.

A partir das curvas LSV para o disco e anel, é possível observar que os materiais XE2B não dopado e O-XE2B apresentaram as menores atividades eletrocatalíticas para a RRO dentre os materiais investigados. No caso da matriz carbônica pura (XE2B), a LSV para o disco revela que a RRO começou em aproximadamente 0,34V (RHE), enquanto a LSV para o anel mostra as que o H₂O₂ é gerado no mesmo valor de potencial. No caso do material dopado O/XE2B, a LSV do disco mostra que a RRO ocorre em valores de potenciais similares aqueles obtidos para XE2B não dopado, evidenciando que com quase não houve ganhos de atividade ou seletividade após a incorporação de oxigênio.

Figura 13 – Voltametria de varredura linear hidrodinâmica comparativa entre os materiais XE2B; N/XE2B; O/XE2B; N,P/XE2B e N,S/XE2B, obtido a partir da velocidade de rotação 900 rpm, em solução 0,1 mol L⁻¹ HClO₄, na faixa de potencial -0,2 V a 1,2 V_{RHE} com velocidade de varredura em 50 mV⁻¹



Fonte: Elaborado pela autora.

Com relação aos materiais N,P/XE2B e N,S/XE2B observa-se a partir das curvas de LSV que a RRO no disco e a oxidação de H₂O₂ no anel ocorrem simultaneamente em potenciais em média 440 mV e 505 mV mais positivos em comparação à matriz XE2B, caracterizando ganhos catalíticos após a funcionalização. Esse aumento da atividade catalítica para a RRO pode ser explicado devido a inserção dos elementos de nitrogênio combinado com fosforo e enxofre.

O material N/XE2B também presente na Figura13a, apresentou curvas LSV com deslocamento mais positivo entre todos os materiais avaliados. Quando comparado ao XE2B não modificado, a partir da LSV do disco, é possível notar um ganho catalítico de 560 mV.

Além disso, a curva LSV para o anel mostra que as correntes de oxidação do H_2O_2 gerado foram as mais altas registradas dentre os materiais estudados, sugerindo uma maior seletividade para a geração de H_2O_2 .

Na Figura 13c, é possível notar que os materiais XE2B, O/XE2B e N,P/XE2B apresentaram valores semelhantes de atividade catalítica e de $S_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (em torno de 80%), sugerindo que os processos de dopagem com O e P não foram capazes de melhorar a atividade catalítica e seletividade para a eletrogeração de H_2O_2 .

No caso da co-dopagem com N e S (N,S/XE2B), a inserção de grupamentos nitrogenados e sulfurados em cooperação são capazes de aumentar a atividade catalítica para a RRO, mas sob uma seletividade de formação de H_2O_2 de $\sim 55\%$. Por outro lado, quando a matriz XE2B foi dopada apenas com N, houve o maior ganho de atividade catalítica e o maior aumento de $S_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (de 80 para 94%) e com base nos resultados apresentados verificou-se de fato que a partir da funcionalização de materiais carbonáceos como o carbono condutor amorfo XE2B é possível otimizar a atividade catalítica bem como ajustar a seletividade para RRO para produzir eficientes eletrocatalisadores livres de metais.

Dentro os materiais produzidos a partir da dopagem e co-dopagem com N, O, S e P, aqueles que apresentaram maior ganho catalítico para a RRO, foram as dopagens com N e S, fato que pode ser atribuído ao forte caráter eletronegativo desses elementos. No entanto, o material N-XE2B foi o catalisador que apresentou a maior atividade catalítica para a eletrossíntese de H_2O_2 dentre os materiais estudados. O excelente desempenho eletrocatalítico apresentado pelo N-XE2B pode ser atribuído a inserção de grupos funcionais de N (N-pirrólico ou N-piridínico) na matriz de carbono através do processo de dopagem. Essa inserção de grupamentos N é capaz de gerar novos sítios ativos na matriz carbônica que, por sua vez, são capazes de acelerar a adsorção de intermediários reacionais bem como de melhorar o transporte de reagentes e de elétrons na interface do eletrodo-eletrólito^[55].

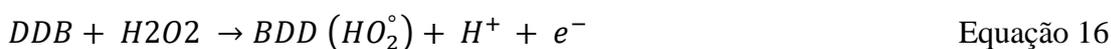
A presença de elementos eletronegativos na matriz carbônica promove uma densidade considerável de carga positiva sobre átomos de carbonos adjacentes aos átomos de N e S que, por sua vez, poderá atuar como sítios ativos para a RRO.

4.2.3 Eletrogeração do H₂O₂ utilizando EDG

O estudo realizado com uso de um eletrodo de difusão gasosa (EDG) a base da matriz de carbono XE2B dopado e co-dopado, foi utilizado para investigar a produção eletroquímica de H₂O₂ *in situ* via reação de redução de oxigênio (RRO) por eletrólise a 150 mL em Na₂SO₄ 50 mM (eletrólito suporte) a pH 2,5 J= 33,3 mA cm⁻² e 25°C, com duração de 180 min para os EDGs XE2B* (não modificado), XE2B (base com o filme modificado) e EDG modificado N/XE2B. A Fig. 14a mostra a evolução da concentração de H₂O₂ em relação ao tempo de eletrólise. Os experimentos foram realizados galvanostaticamente aplicando densidade de corrente de 33.3 mA cm⁻² usando uma célula eletroquímica de bancada acoplada a um anodo de DDB e um cátodo de difusão de gás.

Como pode ser observado houve um aumento quase linear da concentração de H₂O₂ em todos os materiais testados. Como discutido anteriormente, em meio ácido o H₂O₂ é eletrogerado através da redução do O₂ (reação 3). Nestas condições os materiais XE2B e XE2B (puro) atingiram concentrações máximas de 585,8 e 610,2 mg L⁻¹ de H₂O₂ respectivamente. Enquanto o material N/XE2B obteve melhor resultado atingindo 670 mg L⁻¹ de H₂O₂ ao final de 180 minutos de experimento.

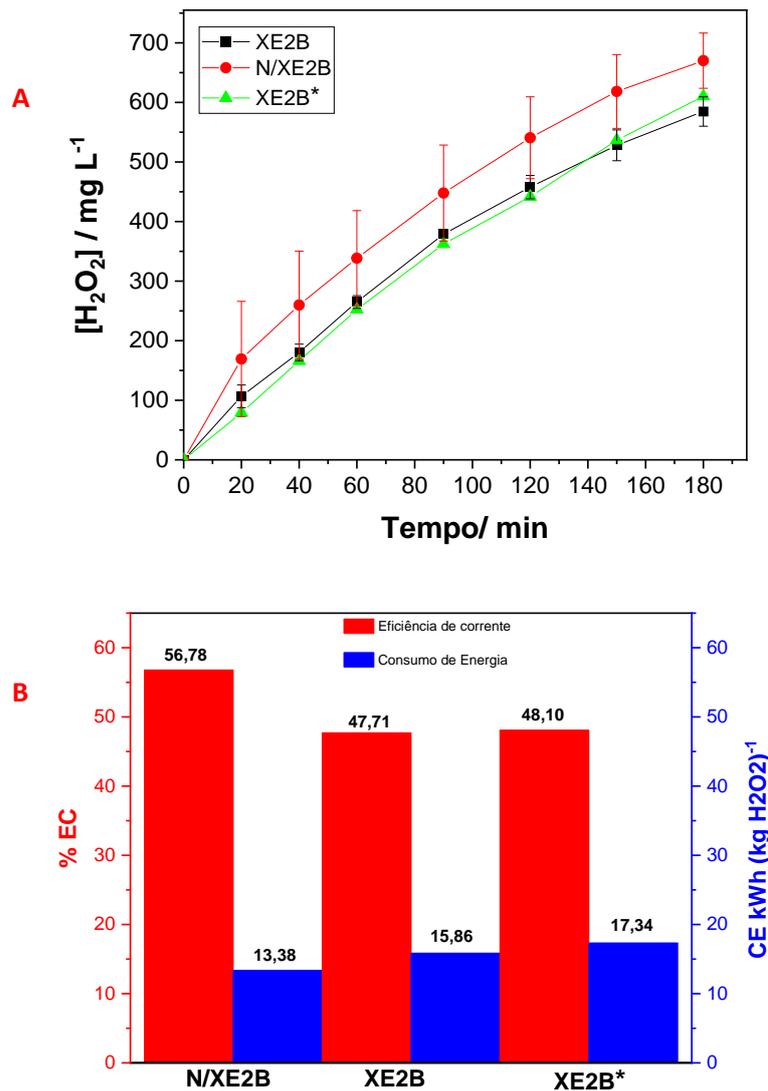
Como pode ser observado na Fig. 14b, a melhor eficiência de corrente (EC) foi atingida para o material N/XE2B (~56,78%), seguidos de XE2B* (~48,10%) e XE2B (~47,71%). Estes valores corroboram os dados obtidos na Fig 14a . A tendência da eficiência de corrente é diminuir ao longo do tempo devido ao aumento das reações paralelas (consomem H₂O₂), como por exemplo a oxidação do H₂O₂ na superfície do DDB (Eq. 16), além das reações 4 e 5 discutidas na introdução.



A Fig 14b apresenta também o gráfico de consumo de energia (CE) dos materiais XE2B*, XE2B e N/XE2B, como esperado, quanto maior EC do catalisador empregado na produção de H₂O₂, menor será o consumo de energia. O material XE2B* e XE2B registrou maior consumo de energia (CE) na produção de H₂O₂ após 180 minutos de eletrólise entre as faixas de valores de 17,34 kWh (kgH₂O₂)⁻¹ a 15,86 kWh (kgH₂O₂)⁻¹. Enquanto o catalisador N/XE2B obteve um menor CE 13,38 kWh (kgH₂O₂)⁻¹ com uma redução de ~ 4%. Assim, a

seguinte ordem de eficiência para os resultados obtidos na análise comparativa dos materiais Fig 14b foram $N/XE2B > XE2B > XE2B^*$.

Figura 14 – Influência dos materiais carbonáceos $XE2B^*$, $XE2B$ e $N/XE2B$ em (a) concentração de H_2O_2 produzido vs tempo de eletrólise (b) eficiência de corrente (EC) e energia consumida (CE) por kg de H_2O_2 obtidos a partir de ensaios de eletrogeração de H_2O_2 realizados em 150 mL de solução de Na_2SO_4 50 mM em pH 2,5 e 25° C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa maneira a maior produção de H_2O_2 levou uma maior eficiência de corrente, conseqüentemente menor consumo energético para o material $N/XE2B$, enquanto para os materiais $XE2B^*$ e $XE2B$ apresentaram ser estatisticamente semelhantes.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou o desenvolvimento e aplicabilidade da síntese hidrotermal de eletrocatalisadores carbonáceos dopados ou co-dopados com N, O, S e P, como uma nova metodologia de obtenção de materiais catalíticos para a RRO. Avaliou-se os efeitos das propriedades estruturais, químicas e físico-químicas, por meio das técnicas de caracterizações, além dos experimentos eletroquímicos realizados de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.

Constatou-se através das técnicas de AE, XPS e Raman, que o método de síntese em diferentes dopagens ou co-dopagens, apresentaram a inserção dos elementos dopantes N, O, S e P de forma eficaz. Entretanto aos materiais dopados com oxigênio (O) e fósforo (P), não apresentaram grande ganhos catalíticos. Em contrapartida, o material dopado com nitrogênio (N) e co-dopado com enxofre e nitrogênio (S e N), apresentaram boa eficiência tanto para o método de síntese, quanto para os ensaios eletroquímicos realizados.

Dentre os materiais investigados, XE2B, N/XE2B, O/XE2B, N,S/XE2B e N,P/XE2B, os materiais dopado com nitrogênio N e co-dopado com nitrogênio e enxofre (N e S) apresentaram resultados promissores para serem aplicados como matriz catódica para a RRO via 2e-, principalmente o material N/XE2B. Apresentando ter alta área superficial eletroquímica, eficiente inserção do nitrogênio e apresentando valores de potenciais de início de 560 mV vs. ERH e $S_{H_2O_2}$ de 94% desempenhando um papel significativo na eficiência da RRO para a produção de H_2O_2 em comparação com o matéria de matriz XE2B com início da RRO de 0,34 V vs ERH e $S_{H_2O_2}$ de aproximadamente 80%.

Avaliou-se também o desempenho dos materiais catalisadores XE2B*, XE2B e N/XE2B no estudo aplicado em eletrodos de difusão gasosa EDG, rendendo quantidades de 610,2; 585,8 e 670 mg L⁻¹ após o tempo de 180 minutos de eletrólise.

Os resultados obtidos de eletrogeração de H_2O_2 confirmaram o melhor desempenho do material N/XE2B frente aos demais. A relação eficiência de corrente versus custo energético destacam a potencialidade deste material para produção *in situ* do H_2O_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANINA DEDAVID, B.; ISSE GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 1–60 p.
2. AVEIRO, L. R.; DA SILVA, A. G. M.; CANDIDO, E. G.; ANTONIN, V. S.; PARREIRA, L. S.; PAPAI, R.; GAUBEUR, I.; SILVA, F. L.; LANZA, M. R. V.; CAMARGO, P. H. C.; SANTOS, M. C. Application and stability of cathodes with manganese dioxide nanoflowers supported on Vulcan by Fenton systems for the degradation of RB5 azo dye. **Chemosphere**, Oxford, v. 208, p. 131–138, 2018.
3. BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{oh}/\cdot\text{o}^-$) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Melville, v. 17, p. 513, 1988. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555805> Acesso em: 18 jun 2022.
4. CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. v.; MAIA, G. Modification of C, O, and N groups for oxygen reduction reaction on an electrochemically stabilized graphene nanoribbon surface. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 26, p. 16308–16316, 2019.
5. CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. v.; PALM, I.; KIBENA-PÖLDSEPP, E.; GRECO, A. S.; JÚNIOR, J. L. R.; KIKAS, A.; MERISALU, M.; KISAND, V.; SAMMELSELG, V.; TAMMEVESKI, K.; MAIA, G. Effects of N and O groups for oxygen reduction reaction on one- and two-dimensional carbonaceous materials. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 344, p 136052, 2020.
6. CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA JÚNIOR, J. G. J. de; TANAKA, A. A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro. **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 9–20, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702003000200002> . Acesso em: 27 jun 2022.
7. CHOI, C. H.; KWON, H. C.; YOON, S.; SHIN, H.; KIM, H.; CHOI, M. Hydrogen peroxide synthesis via enhanced two-electron oxygen reduction pathway on Carbon-Coated Pt surface. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 51, p. 30063–30070, 2014.
8. ČOLIĆ, V.; YANG, S.; RÉVAY, Z.; STEPHENS, I. E. L.; CHORKENDORFF, I. Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 272, p. 192–202, 2018.
9. CRUZ-SILVA, R.; MORELOS-GÓMEZ, A.; VEGA-DÍAZ, S.; TRISTÁN-LÓPEZ, F.; ELIAS, A. L.; PEREA-LÓPEZ, N.; MURAMATSU, H.; HAYASHI, T.; FUJISAWA, K.; KIM, Y. A.; ENDO, M.; TERRONES, M. Formation of nitrogen-

- doped graphene nanoribbons via chemical unzipping. **ACS Nano**, Washington, v. 7, n. 3, p. 2192–2204, 2013.
10. DAI, L. Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis. In: **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 18–25, 2017.
 11. FELLINGER, T. P.; HASCHÉ, F.; STRASSER, P.; ANTONIETTI, M. Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 9, p. 4072–4075, 2012.
 12. FORTUNATO, G. v.; BEZERRA, L. S.; CARDOSO, E. S. F.; KRONKA, M. S.; SANTOS, A. J.; GRECO, A. S.; JÚNIOR, J. L. R.; LANZA, M. R. V.; MAIA, G. Using palladium and gold palladium nanoparticles decorated with molybdenum oxide for versatile hydrogen peroxide electroproduction on graphene nanoribbons. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 14, n. 5, p. 6777–6793, 2022.
 13. FORTUNATO, G. v.; KRONKA, M. S.; CARDOSO, E. S. F.; DOS SANTOS, A. J.; ROVEDA, A. C.; LIMA, F. H. B.; LEDENDECKER, M.; MAIA, G.; LANZA, M. R. V. A comprehensive comparison of oxygen and nitrogen functionalities in carbon and their implications for the oxygen reduction reaction. **Journal of Catalysis**, Washington, v. 413, p. 1034–1047, 2022.
 14. FORTUNATO, G. v.; KRONKA, M. S.; DOS SANTOS, A. J.; LEDENDECKER, M.; LANZA, M. R. V. Low Pd loadings onto Printex L6: Synthesis, characterization and performance towards H₂O₂ generation for electrochemical water treatment technologies. **Chemosphere**, Oxford, v. 259, p. 1–11, 2020.
 15. GINDL, M.; SINN, G.; GINDL, W.; REITERER, A.; TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Washington, v. 181, p. 279–287, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00795-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00795-0). Acesso em: 5 ago 2022.
 16. HAN, L.; SUN, Y.; LI, S.; CHENG, C.; HALBIG, C. E.; FEICHT, P.; HÜBNER, J. L.; STRASSER, P.; EIGLER, S. In-plane carbon lattice-defect regulating electrochemical oxygen reduction to hydrogen peroxide production over nitrogen-doped graphene. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 2, p. 1283–1288, 2019.
 17. JIANG, Y.; NI, P.; CHEN, C.; LU, Y.; YANG, P.; KONG, B.; FISHER, A.; WANG, X. Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 8, n. 31, p. 1–25, 2018.
 18. KATSOUNAROS, I.; SCHNEIDER, W. B.; MEIER, J. C.; BENEDIKT, U.; BIEDERMANN, P. U.; AUER, A. A.; MAYRHOFER, K. J. J. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 14, n. 20, p. 7384–7391, 2012.
 19. KIM, H. W.; PARK, H.; ROH, J. S.; SHIN, J. E.; LEE, T. H.; ZHANG, L.; CHO, Y. H.; YOON, H. W.; BUKAS, V. J.; GUO, J.; PARK, H. B.; HAN, T. H.;

- MCCLOSKEY, B. D. Carbon defect characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide electrocatalysts for the two-electron oxygen reduction reaction. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 31, n. 11, p. 3967–3973, 2019.
20. KOCHUBEY, D. I.; CHESNOKOV, V. v.; MALYKHIN, S. E. Evidence for atomically dispersed Pd in catalysts supported on carbon nanofibers. **Carbon**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 2782–2787, 2012.
21. LEWIS, R. J.; HUTCHINGS, G. J. A review of recent advances in the direct synthesis of H₂O₂. In: **ChemCatChem**, Weinheim, v. 11, n. 1, p. 298–308, 2019.
22. LU, X.; ZHU, X.; MA, Z.; CHE, Z.; LI, Y.; BAO, J.; LIU, Y. Oxygen-containing surface functional groups, mesoporous structure and photothermal effect co-modulated highly-efficient H₂O₂ production and pollutant degradation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 426, n. 140755, p. 1–8, 2022.
23. LU, Z.; CHEN, G.; SIAHROSTAMI, S.; CHEN, Z.; LIU, K.; XIE, J.; LIAO, L.; WU, T.; LIN, Di.; LIU, Y.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; CUI, Y. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials. **Nature Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 2, p. 156–162, 2018.
24. LU, Z. J.; BAO, S. J.; GOU, Y. T.; CAI, C. J.; JI, C. C.; XU, M. W.; SONG, J.; WANG, R. Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. **RSC Advances**, Cambridge, v. 3, n. 12, p. 3990–3995, 2013.
25. MAYRHOFER, K. J. J.; BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V. R.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 30, p. 14433–14440, 2005.
26. MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. C.; ANTONIN, V. S.; LANZA, M. R. V.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Surface and catalytical effects on treated carbon materials for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**, New York, v. 7, n. 1, p. 60–69, 2016.
27. NASCIMENTO-DIAS, B. L. do; ANJOS, V. de C. dos. X-ray photoelectron spectroscopy: physical concepts and experimental processes. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 43, p. 1–5, 2021.
28. PARK, J.; NABAE, Y.; HAYAKAWA, T.; KAKIMOTO, M. A. Highly selective two-electron oxygen reduction catalyzed by mesoporous nitrogen-doped carbon. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 10, p. 3749–3754, 2014.
29. PATTERSON, R. K. Automated Pregl-Dumas technique for determining total carbon, hydrogen, and nitrogen in atmospheric aerosols. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 45, n. 3, p. 605–609, 1973. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac60325a050>. Acesso em: 20 jun 2022.
30. PIZZUTILO, E.; FREAKLEY, S. J.; CHEREVKO, S.; VENKATESAN, S.; HUTCHINGS, G. J.; LIEBSCHER, C. H.; DEHM, G.; MAYRHOFER, K. J. J. Gold-

- palladium bimetallic catalyst stability: consequences for hydrogen peroxide selectivity. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 9, p. 5699–5705, 2017.
31. PIZZUTILO, E.; KASIAN, O.; CHOI, C. H.; CHEREVKO, S.; HUTCHINGS, G. J.; MAYRHOFER, K. J. J.; FREAKLEY, S. J. Electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide on Au-Pd nanoparticles: From fundamentals to continuous production. **Chemical Physics Letters**, Netherlands, v. 683, p. 436–442, 2017.
 32. RUSSO, R.; LEVINE, C.; GRADY, C.; PEIXOTO, B.; MCCORMICK-ELL, J.; BLOCK, T.; GRESKO, A.; DELMAS, G.; CHITALE, P.; FREES, A.; RUIZ, A.; ALLAND, D. Decontaminating N95 respirators during the COVID-19 pandemic: simple and practical approaches to increase decontamination capacity, speed, safety and ease of use. **Journal of Hospital Infection**, London, v. 109, p. 52–57, 2021.
 33. SANTOS, D.; JOAQUIM, J.; NÓBREGA, A.; GUSTINELLI, G.; DE CARVALHO, A.; KRUG, F. J. Erros sistemáticos no preparo de amostras. *In*: KRUG, F.J.; ROCHA, F. R. P. (ed). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. Cap. 3, p. 55–102.
 34. SHAH, A.; ZAHID, A.; SUBHAN, H.; MUNIR, A.; IFTIKHAR, F. J.; AKBAR, M. Heteroatom-doped carbonaceous electrode materials for high performance energy storage devices. **Sustainable Energy and Fuels**, Cambridge, v. 2, n. 7, p. 1398–1429, 2018.
 35. SHAO, Y.; DODELET, J. P.; WU, G.; ZELENAY, P. PGM-free cathode catalysts for pem fuel cells: a mini-review on stability challenges. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 31, n. 31, p. 1–8, 2019.
 36. SIAHROSTAMI, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; KARAMAD, M.; DEIANA, D.; MALACRIDA, P.; WICKMAN, B.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; PAOLI, E. A.; FRYDENDAL, R.; HANSEN, T. W.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L.; ROSSMEISL, J. Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design. **Nature Materials**, Berlin, v. 12, n. 12, p. 1137–1143, 2013.
 37. SIMAS, P. S.; ANTONIN, V. S.; PARREIRA, L. S.; HAMMER, P.; SILVA, F. L.; KRONKA, M. S.; VALIM, R. B.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. Carbon modified with vanadium nanoparticles for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**, Washington, v. 8, n. 4, p. 311–320, 2017.
 38. SUN, Y.; LI, S.; JOVANOVIĆ, Z. P.; BERNSMEIER, D.; WANG, H.; PAUL, B.; WANG, X.; KÜHL, S.; STRASSER, P. Structure, activity, and faradaic efficiency of nitrogen-doped porous carbon catalysts for direct electrochemical hydrogen peroxide production. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 11, n. 19, p. 3388–3395, 2018.
 39. VERDAGUER-CASADEVALL, A.; DEIANA, D.; KARAMAD, M.; SIAHROSTAMI, S.; MALACRIDA, P.; HANSEN, T. W.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L. Trends in the electrochemical synthesis of H₂O₂: enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering. **Nano Letters** Washington, v. 14, n. 3, p. 1603–1608, 2014.

40. WANG, F.; HU, S. Studies of electrochemical reduction of dioxygen with RRDE. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 51, n. 20, p. 4228–4235, 2006.
41. WANG, J.; KONG, H.; ZHANG, J.; HAO, Y.; SHAO, Z.; CIUCCI, F. Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 116, p. 1–54, 2021.
42. WANG, Z.; LI, Q. K.; ZHANG, C.; CHENG, Z.; CHEN, W.; MCHUGH, E. A.; CARTER, R. A.; YAKOBSON, B. I.; TOUR, J. M. Hydrogen peroxide generation with 100% faradaic efficiency on metal-free carbon black. **ACS Catalysis**, Washington, v. 11, n. 4, p. 2454–2459, 2021.
43. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. Barry. **Transmission electron microscopy**. In: a textbook for materials science. Oxford: Springer, 2009. 1–760 p.
44. WROBLOWA, H. S.; RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Lausanne, v. 69, p. 195–201, 1976.
45. WU, J.; MA, L.; YADAV, R. M.; YANG, Y.; ZHANG, X.; VAJTAI, R.; LOU, J.; AJAYAN, P. M. Nitrogen-doped graphene with pyridinic dominance as a highly active and stable electrocatalyst for oxygen reduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 7, n. 27, p. 14763–14769, 2015.
46. WU, K. H.; WANG, D. W.; SU, D. S.; GENTLE, I. R. A discussion on the activity origin in metal-free nitrogen-doped carbons for oxygen reduction reaction and their mechanisms. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 8, n. 17, p. 2772–2788, 2015.
47. WU, K. H.; WANG, D. W.; ZONG, X.; ZHANG, B.; LIU, Y.; GENTLE, I. R.; SU, D. S. Functions in cooperation for enhanced oxygen reduction reaction: the independent roles of oxygen and nitrogen sites in metal-free nanocarbon and their functional synergy. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 5, n. 7, p. 3239–3248, 2017.
48. XING, W.; YIN, G.; ZHANG, J. **Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts**. London: Elsevier, 1–306 p, 2014.
49. YAMANAKA, I.; ONISAWA, T.; HASHIMOTO, T.; MURAYAMA, T. A fuel-cell reactor for the direct synthesis of hydrogen peroxide alkaline solutions from H₂ and O₂. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 4, n. 4, p. 494–501, 2011.
50. YANG, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; ARNARSON, L.; SILVIOLI, L.; ČOLIĆ, V.; FRYDENDAL, R.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L. Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂: a focus on the catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 5, p. 4064–4081, 2018.
51. ZHANG, J.; XIA, Z.; DAI, L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. **Science Advances**, Washington, v. 1, n. 7, p. 1–19, 2015.
52. ZHAO, H.; SHEN, X.; CHEN, Y.; ZHANG, S. N.; GAO, P.; ZHEN, X.; LI, X. H.; ZHAO, G. A COOH-terminated nitrogen-doped carbon aerogel as a bulk electrode for

- completely selective two-electron oxygen reduction to H₂O₂. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 55, n. 44, p. 6173–6176, 2019.
53. ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A. N. Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review. **Chemosphere**, Oxford, v. 225, p. 588–607, 2019.
54. ZHOU, Y.; CHEN, G.; ZHANG, J. A review of advanced metal-free carbon catalysts for oxygen reduction reactions towards the selective generation of hydrogen peroxide. **Journal of Materials Chemistry A**, Lausanne, v. 8, n. 40, p. 20849–20869, 2020.
55. AGLADZE, G. R.; TSURTSUMIA, G. S.; JUNG, B. I.; KIM, J. S.; GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, Netherlands, v. 37, n. 3, p. 375–383, 2007.
56. BHUVANENDRAN, N.; RAVICHANDRAN, S.; XU, Q.; MAIYALAGAN, T.; SU, H. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: a comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 11, p. 7113–7138, 2022.
57. DOS SANTOS, A. J.; DE LIMA, M. D.; DA SILVA, D. R.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Influence of the water hardness on the performance of electro-Fenton approach: decolorization and mineralization of Eriochrome Black T. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 208, p. 156–163, 2016.
58. ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.
59. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory raman spectroscopy**. San Diego: Academic Press, p. 1-94, 2003.
60. FORTUNATO, G. V.; KRONKA, M. S.; CARDOSO, E. S. F.; DOS SANTOS, A. J.; ROVEDA, A. C.; LIMA, F. H. B.; LEDENDECKER, M.; MAIA, G.; LANZA, M. R. V. A comprehensive comparison of oxygen and nitrogen functionalities in carbon and their implications for the oxygen reduction reaction. **Journal of Catalysis**, Washington, v. 413, p. 1034–1047, 2022.
61. FORTUNATO, G. V.; KRONKA, M. S.; DOS SANTOS, A. J.; LEDENDECKER, M.; LANZA, M. R. V. Low Pd loadings onto printex 16: synthesis, characterization and performance towards H₂O₂ generation for electrochemical water treatment technologies. **Chemosphere**, Oxford, v. 259, p. 127523, 2020.
62. FRANCIS, S.; KOSHY, E. P.; MATHEW, B. Electroanalytical techniques: a tool for nanomaterial characterization. *In*: THOMAS, S; KALARIKKAL, N; ABRAHAM, A.

- R. (eds.) **Design, fabrication, and characterization of multifunctional nanomaterials**. New York: Elsevier, 2022, p. 163-175.
63. HAN, X.; WANG, K.; ZHANG, G.; GAO, W.; CHEN, J. Application of the electrochemical oxygen reduction reaction (orr) in organic synthesis. **Advanced Synthesis and Catalysis**, Weinheim, v. 361, n. 12, p. 2804–2824, 2019.
64. HENDEL, S. J.; YOUNG, E. R. Introduction to electrochemistry and the use of electrochemistry to synthesize and evaluate catalysts for water oxidation and reduction. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 93, n. 11, p. 1951–1956, 2016.
65. JAYASOORIYA, U. A.; JENKINS, R. D. **A Introductions to laser spectroscopy**. 2.ed. Boston: Springer, 2002, p. 77-104.
66. KOSOV, A. V.; GRISHENKOVA, O. V.; SEMERIKOVA, O. L.; ISAEV, V. A.; ZAIKOV, Y. P. On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 883, n. Dec. 2020, p. 115056, 2021.
67. KRONKA, M. S.; FORTUNATO, G. V.; MIRA, L.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Using Au NPs anchored on ZrO₂/carbon black toward more efficient H₂O₂ electrogeneration in flow-by reactor for carbaryl removal in real wastewater. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 452, n. P4, p. 139598, 2022.
68. I, S.; THOMAS, A. Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion. *In*: RAN, F.; CHEN, S. (eds.) **Advanced nanomaterials for electrochemical energy conversion and storage**. New York: Elsevier., 2020, p. 393–423.
69. NNAMCHI, P. S.; OBAYI, C. S. Electrochemical characterization of nanomaterials. *IN*: BHAGYARAJ, S. M.; OLUWAFEMI, O. S.; THOMAS, S. (eds.) **Characterization of nanomaterials: advances and key technologies**. Woodhead publ., p. 103–127, 2018.
70. REIS, R. M.; BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Use of gas diffusion electrode for the in situ generation of hydrogen peroxide in an electrochemical flow-by reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, n. 2, p. 649–654, 2012.
71. SHIPP, D. W.; SINJAB, F.; NOTINGHER, I. Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences. **Advances in Optics and Photonics**, Washington, v. 9, n. 2, p. 315, 2017.
72. VERNASQUI, L. G.; DOS SANTOS, A. J.; FORTUNATO, G. V.; KRONKA, M. S.; BARAZORDA-CCAHUANA, H. L.; FAJARDO, A. S.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Highly porous seeding-free boron-doped ultrananocrystalline diamond used as high-performance anode for electrochemical removal of carbaryl from water. **Chemosphere**, Oxford, v. 305, n. May, 2022.

73. XU, S.; KIM, Y.; HIGGINS, D.; YUSUF, M.; JARAMILLO, T. F.; PRINZ, F. B. Building upon the Koutecky-Levich equation for evaluation of next-generation oxygen reduction reaction catalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 255, p. 99–108, 2017.
74. ZHOU, W.; XIE, L.; GAO, J.; NAZARI, R.; ZHAO, H.; MENG, X.; SUN, F.; ZHAO, G.; MA, J. Selective H₂O₂ electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via O₂ electroreduction: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 410, nov. 2020, p. 128368, 2021.