



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

MARLYSON COSTA VIEGAS

**ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS SOBRE ELETRODOS PREPARADOS COM
DIFERENTES MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM
FTALOCIANINA DE COBALTO**

**SÃO LUÍS
2017**

MARLYSON COSTA VIEGAS

**ELETRCATÁLISE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS SOBRE ELETRODOS PREPARADOS COM
DIFERENTES MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM
FTALOCIANINA DE COBALTO**

Monografia apresentada ao Curso de
Química Industrial da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito
parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

**SÃO LUÍS
2017**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Viegas, Marlyson Costa.

Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em soluções aquosas sobre eletrodos preparados com diferentes materiais carbonáceos modificados com ftalocianina de cobalto / Marlyson Costa Viegas. - 2017.

65 f.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Monografia (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. Eletrocatalise. 2. Ftalocianina de cobalto. 3. Materiais carbonáceos. 4. Reação de redução de oxigênio.

MARLYSON COSTA VIEGAS

**ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS SOBRE ELETRODOS PREPARADOS COM
DIFERENTES MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS COM
FTALOCIANINA DE COBALTO**

Aprovada em: 30 / 01 / 2017

BANCA EXAMINADORA:



Prof^o. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI - CCET – UFMA



Prof^o. Dr. Iranaldo Santos da Silva
DETEQI - CCET – UFMA



Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Varela Júnior
COLUN – UFMA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Raimundo Linaldo Viegas e Maria da Graça Costa Almeida, pelos quais eu tenho profunda admiração e respeito, e que sempre me deram carinho, atenção, e apoio em todos os momentos.

Aos meus irmãos Ronyvaldo, Adriana e Adriano, pela eterna amizade, carinho e respeito, e aos meus familiares que sempre me incentivaram ao longo da minha vida.

Aos meus amigos Rafael Silva, Bruno Cutrim, Luiz Carlos, Samuel Silva, Manuele Leocádio, à galera da Presepada e a tantos outros pela amizade e companheirismo durante todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela constante presença em minha vida, me guiando pelos seus caminhos, sempre me dando força e proteção em cada momento de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka pela orientação, pela confiança depositada e pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Eletroquímica

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, pelo companheirismo, parceria e momentos de descontração;

Aos meus amigos Thiago Bastos, Romero Lucindo, Evellin Enny, Marcos Silveira, Breno Soares, Victor Nunes, Érica Mayara, entre tantos outros que me acompanharam durante a graduação e foram importantes durante esses anos

À minha namorada Bruna Luiza, pelo companheirismo, carinho, paciência e incentivo durante esses dois anos de relacionamento.

Aos coordenadores e professores do curso de Química Industrial, que contribuíram para a minha formação através do conhecimento e das experiências compartilhadas

Agradeço a Universidade Federal do Maranhão por todo o suporte que me foi dado, possibilitando a conclusão do curso e ao CNPq pela bolsa concedida na iniciação científica

“Tudo é considerado impossível, até acontecer.”

(Nelson Mandela)

RESUMO

Neste trabalho inicialmente foram estudados os comportamentos eletroquímicos, através de Voltametria cíclica (VC) e de Curvas de polarização (CP), do carbono Vulcan XC-72 e dos Nanotubos de carbono (NTC) após os tratamentos (químico e/ou térmico) aos quais foram submetidos. Os resultados apontaram que a funcionalização química em meio ácido mostrou-se como o tratamento mais eficiente, uma vez que estes materiais apresentaram um significativo da corrente capacitiva, bem como de sua atividade catalítica frente a reação de redução de oxigênio (RRO). Na segunda etapa do trabalho, o carbono Vulcan XC-72 e os Nanotubos de carbono quimicamente tratados, assim como o óxido de grafeno reduzido (OGR), foram modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc). Após a modificação, novamente foram investigados os comportamentos eletroquímicos destes materiais. Os resultados mostraram que após a modificação com CoPc, o NTC e o Vulcan XC-72 apresentaram um crescimento na atividade catalítica para a RRO, com menores sobrepotenciais de início de reação, e maiores densidades de corrente, com base num processo redox que envolve a troca de 2 elétrons. O óxido de grafeno reduzido não apresentou bom desempenho frente a RRO, mesmo após a modificação com ftalocianina. A ordem dos catalisadores que apresentaram melhor atividade foram: NTCPM/CoPc > XC-72/CoPc > XC-72 > NTCPM > OGR/CoPc > OGR.

Palavras-chave: reação de redução de oxigênio, ftalocianina de cobalto, catalisadores.

ABSTRACT

In this work were studied the electrochemical behavior, through cyclic voltammetry and polarization curves, of carbon black Vulcan XC-72 and Carbon nanotubes (CNT) after the chemical / thermal treatments. The results indicated that the chemical functionalization in the acidic medium showed to be the most efficient treatment, since these materials presented a significant enhance of the capacitive current, as well as of its catalytic activity in front of the reduction reaction of oxygen (ORR). In the second stage of the work, the Vulcan XC-72 and the CNT's chemically treated, together with the reduced graphene oxide (RGO), were modified with cobalt phthalocyanine (CoPc). After the modification, the electrochemical behavior of these materials was again investigated. The results showed that after the modification with CoPc, the CNT's and the Vulcan XC-72 showed an enhance in the catalytic activity for the ORR, with lower onset potentials and higher current densities, based on a redox process that involves the exchange of 2 electrons. The RGO did not show good performance for the ORR, even after modification with cobalt phthalocyanine. The order of the catalysts that showed the best activity were: NTCPM / CoPc > XC-72 / CoPc > XC-72 > NTCPM > OGR / CoPc > OGR.

Keywords: oxygen reduction reaction, cobalt phthalocyanine, catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: ilustração de uma célula a combustível.....	17
Figura 2: Modelos de a) Griffith, b) Paulling e c) Bridge e os possíveis mecanismo para a RRO em meio ácido.....	21
Figura 3: Ilustração da estrutura da ftalocianina de cobalto	25
Figura 4: Formas de adsorção da molécula de O ₂ . Modelos de a) Griffith, b) Paulling e c) Bridge	26
Figura 5: Ilustração dos Nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes múltiplas	30
Figura 6: Ilustração do óxido de grafeno reduzido	31
Figura 7: Ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimento	34
Figura 8: Imagem ilustrativa da modificação do eletrodo	35
Figura 9: Imagem ilustrativa do bipotenciostato PINE (MODELO AFCBP1)	35
Figura 10: Eletrodo de disco rotatório utilizado nos experimentos. PINE (MODELO AFCBP1)	37
Figura 11: Sistema de refluxo montado para tratamento químico do pó de Carbono Vulcan XC-72	38
Figura 12: Sistema de filtração montado para tratamento químico do pó de Carbono Vulcan XC-72	39
Figura 13: Imagem ilustrativa do forno tubular EDG (MODELO EDG10P-S).....	40
Figura 14: Voltamograma cíclico do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 (com e sem tratamento) em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com N ₂	43
Figura 15: Curvas de polarização do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 (com e sem tratamento) em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com O ₂ , v=5 mV.s ⁻¹ . f= 1600 rpm.....	44

Figura 16: Gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo com carbono Vulcan XC-72 (com e sem tratamento) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo	46
Figura 17: Voltamograma cíclico do eletrodo com nanotubo de carbono (com e sem tratamento), solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com N ₂ , a 50mV/s.....	47
Figura 18: Curvas de polarização do eletrodo com Nanotubo de carbono(com e sem tratamento) em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com O ₂ , v= 5 mV.s ⁻¹ , f= 1600 rpm	48
Figura 19: Gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo com Nanotubos de carbono (com e sem tratamento) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo	49
Figura 20: Voltamograma cíclico do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 e nanotubo de carbono quimicamente tratados em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com N ₂ , a 50mV.s ⁻¹	50
Figura 21: Curvas de polarização do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 e nanotubo de carbono quimicamente tratados em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com O ₂ , v= 5 mV.s ⁻¹ . f= 1600 rpm.	51
Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo CV em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com N ₂	53
Figura 23: Voltamograma cíclico do eletrodo CV modificado com ftalocianina de cobalto em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com N ₂	54
Figura 24: Curvas de polarização do eletrodo Cv modificado com ftalocianina de cobalto em solução 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, saturada com O ₂ , v= 5 mV.s ⁻¹ . f= 1600 rpm	55
Figura 25: Gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo CV modificado com ftalocianina de cobalto em diferentes velocidades de rotação do eletrodo	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de células a combustível e suas aplicações **18**

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos para RRO a partir de voltametria cíclica, curvas de polarização e gráficos de Levich em solução de KOH (1 Mol/L)..... **52**

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos para RRO a partir de voltametria cíclica, curvas de polarização e gráficos de Levich em solução de KOH (1 Mol/L)..... **58**

ABREVIATURAS

RRO - Reação de redução de oxigênio

CaC - Célula a combustível

PEMFC - Célula a combustível de eletrólito polimérico

ECV - Eletrodo de carbono vítreo

VC - Voltametria cíclica

CP - Curvas de polarização

EQM - Eletrodo quimicamente modificado

XC-72 - Carbono Vulcan XC-72

NTC - Nanotubo de carbono

NTCPS - Nanotubo de carbono de parede simples

NTCPM - Nanotubo de carbono de paredes múltiplas

OG - Óxido de grafeno

OGR - Óxido de grafeno reduzido

PC - Ftalocianina

CoPc - ftalocianina de cobalto

TQ - tratamento químico

TT - tratamento térmico

TQ/TT - tratamento químico e térmico

i - Corrente

E - Potencial

V - Volt

μA - micro ampère

VS – versus

v - velocidade de varredura

E_p - Potencial de pico anódico

I_{pa} - Corrente de pico anódico

I_k - Corrente cinética

I_d - Corrente difusional -

D_0 - coeficiente de difusão

C_0 - concentração das espécies eletroativas na solução

B - coeficiente angular

ν - viscosidade cinemática

A - área do eletrodo

N - número de elétrons transferidos por molécula de O_2 .

f - velocidade de rotação do eletrodo

$\omega^{1/2}$ - inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo

rpm - rotações por minuto

$\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ - eletrodo de referência de Mercúrio/Óxido de Mercúrio

N_2 - Nitrogênio

O_2 - Oxigênio

KOH - hidróxido de potássio

KMnO_4 - permanganato de potássio

SUMÁRIO

1.0- INTRODUÇÃO	16
1.1. Células a combustível	16
1.2. Reação de redução do oxigênio	19
1.3. Eletrodos quimicamente modificados	22
1.4. Eletrocatalise.....	23
1.5. Ftalocianina de cobalto.....	25
1.6. Materiais carbonáceos	28
1.6.1. Carbono Vulcan XC-72	28
1.6.2. Nanotubos de carbono.....	29
1.6.3. Grafeno.....	31
2.0- OBJETIVOS	33
2.1. Objetivo geral	33
2.2. Objetivos específicos	33
3.0- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	33
3.1. Reagentes	33
3.2. Limpeza de vidrarias	33
3.3. Célula Eletroquímica	34
3.4. Preparação do eletrodo de trabalho	34
3.4.1. Modificação do eletrodo	35
3.5. Medidas Eletroquímicas	35
3.5.1. Voltametria Cíclica	36
3.5.2. Curvas de polarização	36

3.5.3. Equação de Koutecky-Levich.....	37
3.6. Carbono Vulcan XC-72.....	38
3.6.1. Tratamento químico	38
3.6.2. Tratamento térmico.....	39
3.6.3. Tratamento químico/térmico	40
3.6.4. Preparo da suspensão	40
3.7. Nanotubo carbono.....	40
3.7.1. Tratamento químico	40
3.7.2. Preparo da Suspensão	41
3.8. Grafeno	41
3.8.1. Síntese do grafeno.....	41
3.8.2. Preparo da Suspensão	41
3.9. Preparo da modificação com ftalocianina de cobalto	42
4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Carbono Vulcan XC-72	43
4.1.1. Voltametria Cíclica	43
4.1.2. Curvas de polarização	44
4.1.3. Gráficos de Levich	45
4.2. Nanotubo de carbono.....	46
4.2.1. Voltametria Cíclica	48
4.2.2. Curvas de polarização	49
4.2.3. Gráficos de Levich	49

4.3. Carbono Vulcan XC-72 vs Nanotubo de Carbono.....	50
4.3.1. Voltametria Cíclica	50
4.3.2. Curvas de polarização	51
4.4. Estudo do eletrodo modificado com CoPc.....	53
4.4.1. Voltametria Cíclica	53
4.4.2. Curvas de polarização	55
4.4.3. Gráficos de Levich	56
5.0- CONCLUSÃO	59
6.0- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
7.0- REFERÊNCIAS.	61

1.0- INTRODUÇÃO

1.1- Células a Combustível

As transformações observadas ao longo da Terceira Revolução Industrial foram seguidas de uma exigência progressiva de energia. Com a industrialização, o advento de novas tecnologias e o crescimento populacional, o consumo de energia disparou em todo o mundo. Os países precisam de uma demanda energética que seja capaz de suprir as suas atividades econômicas sem comprometer as necessidades da população. Dessa forma, as indústrias, a agricultura, os meios de comunicação, os meios transporte, e a sociedade como um todo são completamente dependentes do fornecimento de energia.

As principais fontes de energia utilizadas no setor industrial são derivadas de combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural). Eles são a principal fonte de energia utilizada no mundo hoje. Em 2002, representavam mais de 85% da matriz energética mundial, ou seja, considerando-se todas as fontes utilizadas no mundo e todos os tipos de energia, o petróleo, o carvão mineral e o gás natural juntos eram responsáveis por grande parte da energia gerada [1]. Esses combustíveis são grandes poluidores e vários problemas ambientais são ocasionados pela sua queima. Além disso, essas fontes um dia irão se esgotar, por isso elas chamadas de fontes não-renováveis.

Por esses e outros motivos, várias pesquisas tem sido realizadas com o objetivo de se encontrar fontes de energia limpas e renováveis, que visem reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Dentre elas, a tecnologia das células a combustível tem se mostrado como uma das mais promissoras [1,2].

Segundo Ticianelli *et al* [2], as células a combustível (CaC) consistem em sistemas eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica. O fato de realizar diretamente essa conversão lhe garante uma maior eficiência, isso se comparado com outras formas de obtenção de energia elétrica. Além de produzir eletricidade com maior eficiência, elas também se caracterizam como uma fonte de energia limpa, uma vez que se tem como

produto de suas reações água mais calor, que podem ser reaproveitados pela própria célula [1-3].

A configuração básica de uma CaC consta de dois eletrodos, um positivo (cátodo) e um negativo (ânodo), que estão separados entre si por um eletrólito (Figura 1). Villullas *et al* [3] descreve que o seu funcionamento se dá através de reações químicas que ocorrem nos eletrodos. No ânodo ocorre a oxidação do combustível e no cátodo ocorre a redução de um agente oxidante. Em uma CaC que utiliza gás hidrogênio como combustível, este é oxidado no ânodo, enquanto que o gás oxigênio do ar, que irá atuar como agente oxidante, é reduzido no cátodo. Ambas as reações podem ser processadas com o auxílio de catalisadores.

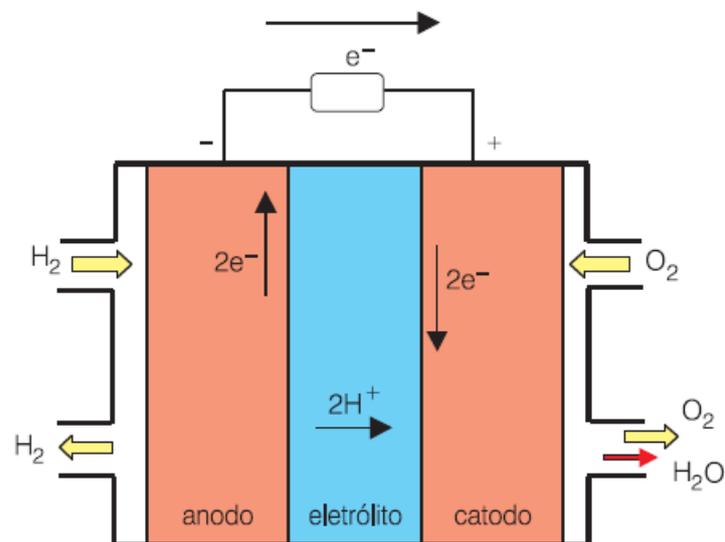
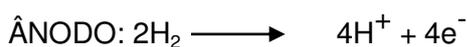


Fig.1: ilustração de uma célula a combustível. Fonte: (VILLULLAS, H.M. *et al*, 2002)

Da reação que se processa elétrons são liberados pela oxidação do hidrogênio, que percorrem um circuito elétrico externo até o cátodo, onde irão reduzir o oxigênio, obtendo assim uma corrente elétrica contínua, e tem-se com produto dessa reação a formação de água e mais a liberação de calor [4].



Os prótons produzidos na reação anódica percorrem pelo eletrólito até o cátodo onde se ligam aos ânions O^{2-} , formando água.

A classificação das células é feita de acordo com o tipo de eletrólito utilizado. Elas apresentam uma série de vantagens e desvantagens que devem ser levadas em conta antes de sua utilização. Para Linardi, *et al* [5], as células do tipo PEMFC são as mais utilizadas devido ao baixo custo, baixa temperatura de operação, e a sua modularidade. Elas possuem uma membrana polimérica como eletrólito. Essa membrana deve possuir certas propriedades, como ser boa condutora de cátions, não conduzir elétrons, ser impermeável a gases ou reagentes, dentre outras. A membrana Náfion® é a mais indicada para o seu funcionamento. As demais possuem vantagens para aplicações mais específicas. A tabela abaixo apresenta os principais tipos de células e as suas aplicações.

Tabela 1: tipos de células a combustível e suas aplicações

TIPO	ELETRÓLITO	TEMP. DE OPERAÇÃO(°C)	VANTAGENS	DESVANTAGENS	APLICAÇÕES
PEMFC	Membrana Polimérica	80-90	Operação flexível, altas densidades de potência	Custo da membrana, contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores, catalisador, mobilidade
PAFC	Ácido Fosfórico	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	Sensibilidade a CO, eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias, geração de calor
AFC	Hidróxido de Potássio	60-90	Alta eficiência	Sensível a CO ₂ , Utilização de gases puros	Espaçonaves, aplicações militares
MCFC	Carbonatos Fundidos	650-700	Tolerância a CO e CO ₂ , eletrodos à base de níquel	Problemas de materiais, necessidade de reciclagem de CO ₂	Unidades estacionárias, geração de calor
SOFC	Óxidos Sólidos (cerâmica)	800-900	Alta eficiência, reforma do combustível realizado na célula	Expansão térmica, necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias, geração de calor

Fonte: (LINARDI, M. *et al.* 2000)

Quanto ao tipo de combustível utilizado nas CaC, o hidrogênio é o mais apropriado para o seu funcionamento. No entanto o hidrogênio apresenta uma série de fatores desfavoráveis ao seu uso, como o elevado custo de obtenção, dificuldade de armazenamento, transporte e manuseio.

Uma alternativa encontrada é a reforma de hidrocarbonetos ou alcoóis para a obtenção de hidrogênio. Neste processo, o hidrogênio é separado da molécula do álcool no momento em que será utilizado na célula. Metanol e etanol são os tipos de álcool mais utilizados [2-4].

Os estudos sobre as células a combustível tem-se ampliado nas últimas décadas, com o objetivo de torná-las cada vez mais eficientes, reduzir o seu elevado custo de montagem e possibilitar o seu uso para os mais diversos fins. Embora as pesquisas tenham avançado, muito há de se fazer. Problemas relativos a escolha do combustível, dos materiais do eletrodo e também do eletrólito tem sido o alvo principal dessas pesquisas [5,6].

Apesar dos desafios, as CaC já têm sido bastante utilizadas mundo a fora, principalmente em aplicações industriais, hospitalares, militares, em veículos elétricos, etc. Com os futuros avanços na área, a tecnologia dessas células tem tudo para se consolidar como uma das principais fontes alternativas de geração de energia elétrica no mundo moderno.

1.2- Reação de Redução do Oxigênio

A cinética reacional do oxigênio tem atraído cada vez mais o interesse de vários pesquisadores devido a sua importância em processos biológicos, corrosão, sínteses químicas, e também em conversores eletroquímicos e dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias metal-ar, eletrocalisadores e principalmente nas células a combustível, onde a RRO representa uma etapa determinante para o bom funcionamento do sistema [7,8].

Numa célula a combustível que utiliza hidrogênio como combustível, os eletrodos são alimentados com gás hidrogênio (ânodo) e com o ar atmosférico (cátodo), do qual se retira o oxigênio. Das reações redox que ocorre em cada

um deles resulta uma diferença de potencial, ocorrendo assim a passagem de corrente pelo circuito externo.

A eficiência teórica de uma CaC está em torno de 80%, o que significa uma eficiência bem maior se comparado a outras fontes de energia. No entanto, quando em operação, a sua eficiência é reduzida, porque o desempenho da célula é afetado por fatores relacionados ao sistema [3]. Dentre eles, o principal se refere a reação de redução do oxigênio, que ocorre de forma muito lenta se comparado, por exemplo, com a oxidação do hidrogênio no ânodo. Essa reação se processa de maneira lenta devido a sua complexidade e ao número de etapas que a envolve [9].

Com relação ao eletrólito, ela pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em meio ácido, as reações podem se processar pelo mecanismo direto, que envolve a troca de 4 elétrons, e tem-se como produto a formação de água (1), ou pelo mecanismo indireto, onde ocorre a troca de 2 elétrons e tem-se na primeira etapa da reação a formação de peróxido de hidrogênio (2), que em seguida é reduzido (3), formando água [8].

Meio ácido



Em meio alcalino, as reação acontece de maneira semelhante. Pelo mecanismo direto tem-se a obtenção do íon OH^- (4). Da reação via 2 elétrons, tem-se a formação do íon peróxido HO_2^- (5), que em seguida é reduzido formando íons OH^- em meio alcalino (10)

Meio alcalino



A produção de peróxido (processo via $2e^-$) é um dos fatores limitantes para a perda de potência de uma célula a combustível, porque ele provoca a degradação dos sítios catalíticos, enquanto que o mecanismo direto permite obter a capacidade máxima de energia [11-13]. Em geral, podem ocorrer os dois mecanismos, com a formação ou não de peróxido, o que torna difícil a distinção dos mesmos.

Na RRO, o oxigênio do ar é adsorvido pelo catalisador contido no eletrodo. O caminho reacional e o conseqüente número de elétrons envolvidos na reação estão diretamente relacionados com o tipo de adsorção da molécula de O_2 na superfície do eletrodo. A figura 2 apresenta as três formas pelas quais a adsorção pode ocorrer, e elas são representadas pelos modelos de Griffith, Bridge e Pauling [11].

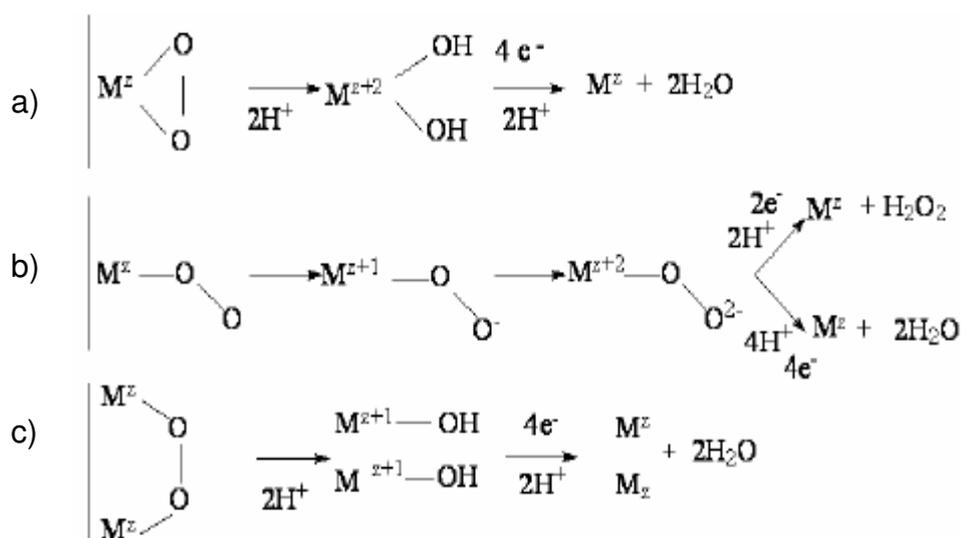


Fig.2: Modelos de a) *Griffith*, b) *Pauling* e c) *Bridge* e os possíveis mecanismos para a RRO em meio ácido. Fonte: (YEAGER, E. 1984)

Os modelos de Griffith e Bridge favorecem um mecanismo direto que envolve a troca de 4 elétrons para a reação. O modelo de Pauling, por sua vez, favorece um mecanismo direto que envolve a troca de 2 elétrons, com a formação de peróxido como produto intermediário. Alguns fatores como material do eletrodo, propriedades eletrônicas, impedimento estérico e outros influenciam diretamente no tipo de adsorção que irá ocorrer, sendo que mais de uma delas podem ocorrer simultaneamente [11,14,15].

Para minimizar os efeitos da sua complexidade cinética, os estudos sobre a RRO tem sido voltados para o desenvolvimento de catalisadores. A principal classe de catalisadores utilizados são metais nobres. Platina e suas ligas acenam como a melhores opções, pois apresentam os mais baixos sobrepotenciais para que a reação se processe, bem como da estabilidade desse material como catodo, aspecto esse fundamental para o bom funcionamento da célula [8,12]. Outros materiais também tem sido estudados como catalisadores como os materiais carbonosos (quinonas e hidroquinonas), óxidos metálicos, e compostos macrocíclicos. Estes compostos são reconhecidos por sua excelente atividade catalítica e geralmente são estáveis, mesmo em reações redox [16-18].

Apesar dos muitos avanços, ainda se faz necessário o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e de menor custo, com o objetivo de romper barreiras relacionadas a elevada energia de ativação da reação, bem como sua complexidade cinética.

1.3- Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

Sousa [19] descreve que o termo eletrodos quimicamente modificados (EQM) é utilizado para designar eletrodos que tiveram sua superfície modificada a partir da imobilização de espécies químicas ativas. A modificação tem como principal objetivo controlar as reações de interesse e a natureza físico-química da interface eletrodo/solução.

Durante muitos anos, os principais eletrodos utilizados na química analítica eram aqueles fabricados a partir de materiais nobres, como ouro e platina [20]. Além do alto custo, a utilização destes materiais apresentavam uma série de problemas, como baixas velocidade de algumas reações, envenenamento por impurezas ou interferentes, janela de potenciais limitados, dentre outros. Daí surgiu a necessidade de se modificar esses eletrodos, para aumentar a sua reatividade e seletividade frente a reações de interesse.

Nas últimas décadas têm se intensificado os estudos sobre os EQM's [19-21]. O desenvolvimento destes sensores é uma área em crescimento, visto que possuem grande aplicação na eletroquímica e na eletroanalítica. Estes

materiais atraem cada vez mais o interesse devido a grande quantidade de modificações que podem ser realizadas, possibilitando uma série de modificadores eletroquímicos com características distintas, podendo ser aplicados na análise dos mais diversos tipos de amostras.

Um EQM consiste de duas partes, um eletrodo base e de um modificador químico. O eletrodo base deve apresentar boas propriedades eletroquímicas, além de ser adequado para o método de imobilização [20]. Os principais eletrodos encontrados são de ouro, platina, carbono vítreo, gota de mercúrio e pasta de carbono.

A imobilização é a principal etapa do processo de modificação. Dentre os métodos de imobilização, a adsorção é a técnica mais simples, porém eficaz, utilizada para modificar a superfície do substrato do eletrodo. Nela, o agente modificador é dissolvido num solvente apropriado para a sua completa dispersão. Em seguida, a solução é fixada ao substrato do eletrodo, seja por imersão ou pela aplicação de uma pequena quantidade de solução diretamente na superfície do eletrodo, formando assim uma monocamada de modificador imobilizado [21].

Para eliminar a ação de interferente, a superfície do eletrodo é recoberto por um filme de membrana polimérica. Dentre eles, o Náfion® (ionômero que permite a passagem de cátions) é o mais utilizado para este fim. Os modificadores são escolhidos a partir de uma série de fatores que são levados em conta antes de sua utilização.

Neste trabalho foi utilizado carbono vítreo como substrato do eletrodo base. O eletrodo foi suportado com materiais carbonáceos (Vulcan XC-72, NTC e OGR) e posteriormente foi modificado com ftalocianina de cobalto.

1.4- Eletrocatalise

A eletrocatalise é um fenômeno que tem por objetivo reduzir a energia de ativação de reações eletroquímicas, fazendo com que estas se processem de forma mais rápida para um mesmo sobrepotencial [22].

O sobrepotencial é o potencial adicional ao potencial padrão E° necessário para vencer a energia de ativação de uma reação eletrodica. Para um sistema eletroquímico como as células a combustível, a redução do sobrepotencial é importante sobre vários aspectos. Primeiro que o sistema pode operar com potenciais mais baixos, fazendo com que o sistema consuma menos energia durante o processo. Além disso, ocorre um aumento na seletividade das reações de interesse, uma vez que estas se aproximam do potencial E° necessário para que as mesmas ocorram, minimizando a chance de outras espécies reagirem na faixa de potencial aplicado [23].

Na operação de uma CaC, os eletrodos desempenham um papel fundamental. Eles são responsáveis de doar e de receber elétrons, e também atuam fornecendo sítios catalíticos para a adsorção do substrato, favorecendo a troca de elétrons entre eles, e conseqüentemente, aumentando a cinética das reações que ocorrem em sua superfície.

Durante um processo redox, o substrato geralmente apresenta uma cinética reacional lenta na superfície do eletrodo, com os valores de sobrepotenciais mais altos. Isso afeta a velocidade da reação e o desempenho do sistema como um todo. Para minimizar esses efeitos, vários estudos são voltados para o desenvolvimento de catalisadores que irão atuar nessas reações [22,23].

Metais nobres e mediadores redox são os catalisadores mais empregados nas reações eletrodicas das células a combustível. Dentre os metais, platina e ligas de platinas acenam como as melhores opções para as reações eletrodicas que ocorrem numa CaC, isto é, tanto para a oxidação do hidrogênio no ânodo quanto para a redução do oxigênio cátodo [17,22].

Os mediadores redox são complexos químicos orgânicos como as ftalocianinas, porfirinas, quinonas, e outros. Estas espécies apresentam boa estabilidade e elevada atividade catalítica [17].

Na sua preparação, estes catalisadores são depositados na superfície do eletrodo de trabalho, de modo que se tenha um eletrodo ativo com elevada área superficial. Portanto, grande parte da melhoria observada na atividade

catalítica destas espécies se deve ao aumento da área eletroquimicamente ativa do eletrodo, possibilitando uma maior interação entre este e o substrato.

1.5- Ftalocianina de cobalto

Ftalocianinas são complexos orgânicos que possuem grande estabilidade e cor bastante característica, sendo muito aplicadas como pigmentos em várias áreas da indústria. Quanto à sua estrutura, as ftalocianinas apresentam um sistema em anel de quatro unidades isoindol ligados por átomos de nitrogênio, como segue na figura abaixo.

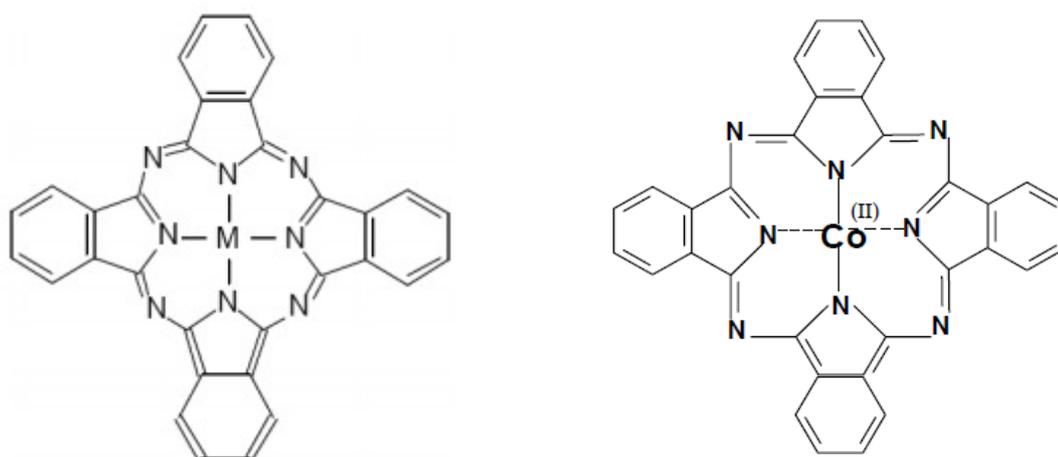


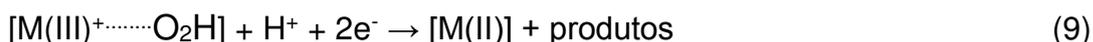
Fig.3: ilustração da estrutura da ftalocianina de cobalto.

As ftalocianinas metálicas e outros complexos macrocíclicos possuem grande aplicação como catalisadores em reações químicas que envolvem a troca de elétrons, sendo largamente aplicadas na modificação da superfície de eletrodos de grafite e de carbono, por apresentarem elevada atividade catalítica para uma série de reações, dentre elas a reação de redução de oxigênio [24-26].

Esses compostos representam uma classe de materiais que tem sido amplamente investigados como catalisadores para a RRO, e eles tem se mostrado como uma importante alternativa em relação à platina e outros metais devido ao baixo custo e a sua eficiência. As ftalocianinas metálicas apresentam metais de transição complexados em sua estrutura. Os íon metálico influem diretamente na atividade catalítica da molécula, pois são eles que interagem com as moléculas de O₂ e são responsáveis pela sua adsorção [25,26].

A ftalocianina de cobalto (CoPc) é um catalisador que possui atividade para várias reações, e este atua como um catalisador redox, no qual o estado de oxidação do complexo metálico varia durante o ciclo catalítico [24]. A atividade da CoPc e das demais ftalocianinas metálicas para a redução de O₂ se dá com base em um processo catalítico em que o potencial redox dos íons metálicos desempenham um papel crucial.

Zagal *et al* [16] investigaram a interação entre o catalisador e a molécula de oxigênio. Segundo os autores, durante a adsorção do O₂, o íon metálico na ftalocianina é oxidado, reduzindo assim a molécula de oxigênio de acordo com as reações abaixo:



A forma da interação entre a molécula de O₂ com o íon metálico é o principal fator na determinação do curso da RRO, sendo que cada tipo de mecanismo gera um produto diferente durante a reação (Figura 4). Os modelos Griffith e Bridge favorecem a redução direta, via 4 elétrons, enquanto que o modelo de Pauling favorece a formação de um produto intermediário, com a sua consequente redução, resultando assim num mecanismo de duas etapas [24].

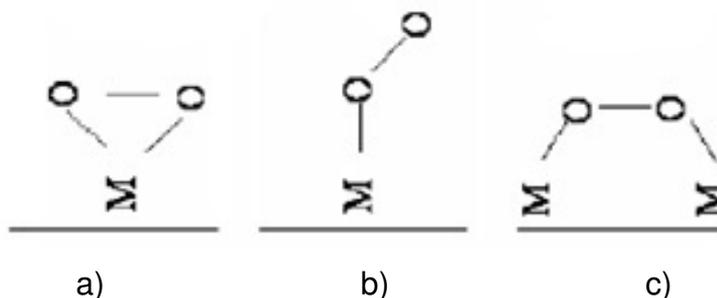


Fig.4- formas de adsorção da molécula de O₂. Modelos de a) *Griffith*, b) *Pauling* e c) *Bridge*. Fonte: (ZAGAL, J.H. 1992)

Ao investigar as diferentes propriedades de várias ftalocianinas metálicas em reações químicas, Zagal [24] relacionou a atividades desses compostos. As ftalocianinas de cobalto promoveram a redução da molécula de O₂ por uma mecanismo via 2 elétrons, com a produção de peróxido, ao passo

que as ftalocianinas de ferro promovem uma redução via 4 elétrons e com menores sobrepotenciais, denotando uma alta atividade catalítica para a redução de oxigênio. Em seu trabalho, REIS *et al* [17] encontrou resultados semelhantes a este, ao comparar a atividade de ftalocianinas metálicas.

Estes catalisadores, contudo, requerem um suporte condutor que apresente boa condutividade, elevada área superficial e uma estrutura que permita um contato ideal dos reagentes com os sítios ativos. Além de dar suporte aos complexos macrocíclicos e fornecer o eixo para o centro metálico, esses materiais funcionam como uma via rápida para a transferência de elétrons para os pontos ativos da RRO. Compostos de carbono, como o Vulcan XC-72 e Nanotubos de carbono são um dos suportes mais utilizados para experimentos eletroquímicos, e, juntamente com Grafeno, foram os materiais estudados neste trabalho.

Esses compostos representam uma classe de materiais que tem sido investigados como catalisadores para a RRO, e eles tem se mostrado como uma importante alternativa em relação à platina e outros metais, devido ao baixo custo e a sua eficiência. As ftalocianinas metálicas apresentam metais de transição complexados em sua estrutura. São esses metais que interagem com a molécula de O_2 e são responsáveis pela sua adsorção [26,27]. Essa interação é profundamente influenciada pela densidade eletrônica do metal e de seus ligantes. Dessa forma, não apenas a natureza da estrutura do macrociclo, mas também a capacidade do metal em interagir com o oxigênio influenciam na reação.

Vários trabalhos foram realizados para investigar a atividade das ftalocianinas como catalisadores.

Zagal *et al* [16] investigaram as propriedades catalíticas de diferentes ftalocianinas metálicas utilizadas com catalisadores em reações redox. Neste trabalho, o autor propõe o tipo de interação que ocorre entre o metal do complexo e a molécula de O_2 , a após os resultados obtidos, verificou que as ftalocianinas de cobalto apresentaram menor atividade para a RRO do que as ftalocianinas de ferro, sugerindo que no primeiro caso a reação se dá por um

processo via 2 elétrons enquanto que segundo caso a reação envolve a troca de 4 elétrons

Morozan *et al* [18] estudaram a atividade catalítica de ftalocianinas e porfirinas metálicas suportadas em diferentes tipos de nanotubos de carbonos (parede simples, parede dupla e de paredes múltiplas) para a reação de redução de oxigênio. Os nanotubos foram submetidos a um tratamento químico para aumentar o seu desempenho catalítico. Após essa etapa, os nanotubos foram modificados com ftalocianinas e porfirinas metálicas e as atividades destes catalisadores foram avaliadas em soluções ácidas e alcalinas. Após os resultados, os autores observaram que ftalocianinas de ferro suportadas em NTC de parede simples obtiveram o melhor desempenho frente a RRO em relação aos demais catalisadores, sendo mais eficientes para esta reação, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido.

Baker e Wilkinson [26] investigaram a atividade eletrocatalítica de ftalocianinas de ferro depositados em eletrodo de grafite pirolítico para a redução de oxigênio em diferentes temperaturas. Eles observaram que o aumento da temperatura desloca o potencial de início da reação para valores mais negativos. Isso ocorre devido a uma diminuição da concentração de O₂ com o aumento da temperatura, reduzindo as densidades de corrente. Além disso, os autores observaram que não apenas a temperatura, mas também o substituinte e modo de adsorção afetam o mecanismo da RRO.

1.6- Materiais Carbonáceos

1.6.1- Carbono Vulcan XC-72

O carbono Vulcan XC-72 é um dos derivados do negro de fumo, e é um material constituído de carbono elementar, formado por partículas de pequenas dimensões aglutinadas em agregados [28]. É obtido industrialmente pela decomposição térmica de hidrocarbonetos

O carbono Vulcan XC-72 é bastante utilizado como suporte catalítico para reações eletroquímicas, e o seu uso se justifica pelo fato de possuir notáveis propriedades atribuídas a sua elevada área superficial, boa condutividade elétrica, ser quimicamente inerte, possuir grande poder de adsorção e também por sua estrutura, como tamanho e dimensão dos poros,

além da presença de grupos funcionais em sua superfície [29]. Por esses e outros aspectos, o carbono Vulcan XC-72 é um dos materiais mais utilizados em células a combustível. Seu uso se dá principalmente como suporte para a imobilização de modificadores químicos, como espécies orgânicas e compostos organometálicos.

A superfície do carbono geralmente contém impurezas, e estas podem interferir nas suas propriedades, sendo necessário uma etapa de purificação do mesmo. A funcionalização em meio ácido é comumente o método mais empregado para esta finalidade, pois além de promover a remoção de grande parte das impurezas, ainda possibilita a inserção de grupos funcionais por meio de ligações covalentes à sua superfície. A presença desses grupos alteram significativamente as suas propriedades físico-químicas, além de aumentarem a sua reatividade frente a reações de interesse [30].

Portanto se faz necessário um estudo a cerca das propriedades do carbono Vulcan XC-72 após a sua funcionalização em meio ácido bem como a sua modificação com espécies químicas mediadoras redox imobilizadas em sua superfície para a aplicação em células a combustível.

1.6.2- Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) correspondem a uma nova classe de materiais que tem sido amplamente estudado pelos cientistas nos últimos anos, devido as suas notáveis propriedades eletrônicas, mecânicas, químicas e térmicas. Possuem elevada condutividade elétrica, flexibilidade e resistência mecânica, sendo geralmente adicionados a materiais frágeis e isolantes, lhes garantindo maior resistência e condutividade [31]. Fatores como estrutura, número de paredes, ângulo de enrolamento, raio e diâmetro influenciam diretamente nas propriedades dos nanotubos, podendo ser desde um condutor metálico até um semicondutor [32]. Além disso, os NTC's são os materiais mais utilizados no desenvolvimento da nanotecnologia.

Formados a partir de uma folha de grafeno enrolada, os NTC's possuem a forma de um tubo, com diâmetro da ordem de nanômetros (Figura 5). A estrutura básica dos nanotubos é constituída por ligações covalentes do

tipo sp^2 entre os átomos de carbono, que formam uma rede hexagonal, assim como as camadas de grafite [27,31].

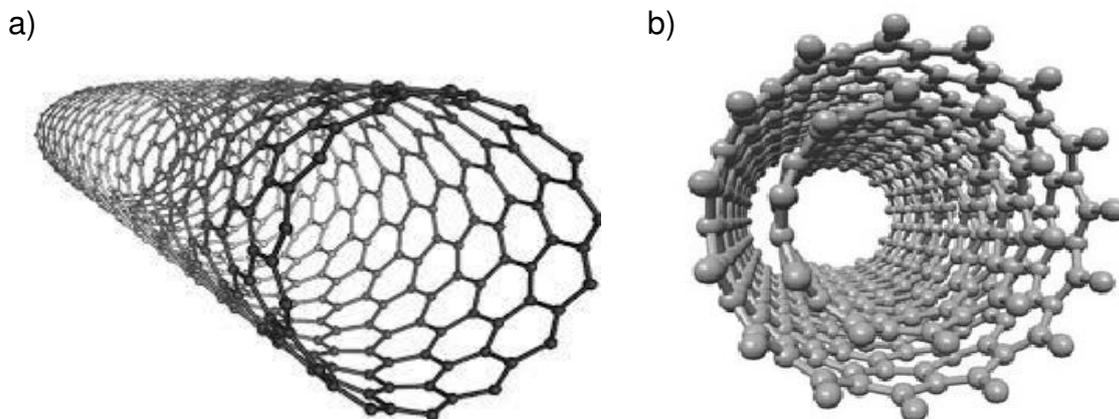


Fig.5: NTC's de paredes simples (a) e de paredes múltiplas(b).

Os NTC's podem ser classificados quanto ao número de camadas. Uma simples folha de grafeno enrolada constitui um nanotubo de parede simples (NTCPS), enquanto que várias desses tubos espaçados entre si constituem um nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM). Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Os nanotubos de carbono também possuem excelentes propriedades eletroquímicas. Tal fato levou a um crescimento nos últimos anos na aplicação destes materiais como suporte para catalisadores, eletrodos para células a combustível, e sensores eletroquímicos. Eles podem ser utilizados em diferentes substratos, e ainda podem ser modificados com partículas metálicas e/ou compostos orgânicos, criando assim eletrodos modificados que reduzem significativamente o potencial de reações de interesse, aumentando a sensibilidade em relação ao substrato [9, 18, 27]

Os NTC possuem forte tendência de interagir quimicamente com outros compostos através de ligações covalentes, o que lhe atribui a capacidade de adsorver espécies químicas em sua superfície. Isso possibilita a introdução de grupos funcionais na superfície dos NTC, sendo esse um fator muito importante do ponto de vista de sua utilização, uma vez que essas modificações reforçam algumas de suas propriedades físicas e químicas, possibilitando assim

manipulá-los para uma aplicação bem mais específica [32-34]. Os nanotubos são substâncias quimicamente inertes e hidrofóbicos. Portanto, para que eles possam apresentar boas propriedades eletroquímicas, devem passar por um tratamento químico para torná-lo mais reativo e hidrofílico.

1.6.3- Grafeno

Grafeno é um material que consiste numa folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , constituída por uma estrutura hexagonal compacta (Figura 6). A sua estrutura tem origem a partir do empilhamento e da interação entre esses hexágonos, que formam a sua estrutura básica.

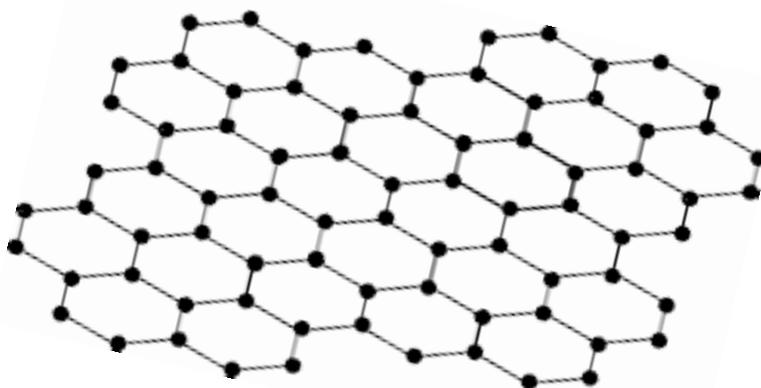


Fig.6: ilustração do grafeno

Devido a esse arranjo de átomos de carbono, ocorre uma grande disposição de elétrons em sua estrutura pela presença de ligações π entre os anéis conjugados, que confere ao grafeno excelentes propriedades eletrônicas como boa condutividade térmica, excelente estabilidade química e térmica, além de elevada área superficial [35-38].

Por esses e outros motivos o grafeno tem atraído grande interesse para a sua aplicação em materiais eletrônicos, nanoeletrônicos, dispositivos de armazenamento de energia, biossensores e catalisadores, os quais fazem do grafeno um promissor suporte eletrocatalítico.

Muitos esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de métodos de preparação de grafeno que possibilite a sua produção em grande escala, e que a viabilidade destes métodos seja possível, de forma que se possa obter um material de qualidade, com um bom rendimento, e a baixo custo.

O carbono grafite é o material precursor para a produção do grafeno, devido a presença de camadas gráficas em sua estrutura. O método *peeling* se baseia na descamação, no rompimento destas camadas por meios mecânicos ou químicos, para a obtenção grafeno [36]. Este método produz um grafeno de boa qualidade estrutural, porém o baixo rendimento não o torna interessante.

Uma outra alternativa para a preparação de grafeno é a deposição química a vapor. Mais conhecida como CVD (chemical vapour deposition), esse método consiste da decomposição do grafite, ou outro precursor, em altas temperaturas e a vácuo, para eliminar a ação de possíveis contaminantes [37]. O grafeno obtido é de boa qualidade, mas o rendimento também não é o ideal, além de ter um custo mais elevado.

Dentre os métodos existentes, o método de Hummer [35] é o mais utilizado para a preparação de grafeno. Em comparação com as demais, essa técnica possui um elevado rendimento e um baixo custo, porém o grafeno produzido é de baixa qualidade estrutural, devido a presença de impurezas e defeitos na rede. Neste trabalho foi utilizado para as medidas eletroquímicas o óxido de grafeno reduzido.

2.0- OBJETIVO

2.1- Objetivo geral

Estudar as propriedades eletroquímicas de eletrodos preparados com materiais carbonáceos modificados com ftalocianina de cobalto em soluções aquosas alcalinas frente a reação de redução de oxigênio.

2.2- Objetivos específicos

- Submeter os materiais carbonáceos utilizados como suporte a diferentes tipos de tratamento
- investigar as propriedades catalíticas destes materiais, antes e depois dos tratamentos aos quais foram submetidos, com as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Curvas de polarização em soluções aquosas alcalinas.
- Modificar os materiais carbonáceos utilizados como suporte com ftalocianina de cobalto
- Investigar os comportamento voltamétricos do carbono Vulcan XC-72, nanotubos de carbono e grafeno reduzido modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc) em soluções aquosas alcalinas;
- Investigar a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio do carbono Vulcan XC-72, nanotubos de carbono e grafeno reduzido modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc) em soluções aquosas alcalinas, com a técnica de eletrodo de disco rotatório.

3.0- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1- Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica e as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada. Os principais reagentes utilizados foram: Hidróxido de Potássio (Merck), Ácido Sulfúrico (Merck), Ácido Nítrico (Isofar), Álcool Isopropílico (Isofar) e Náfion (Sigma Aldrich).

3.2- Limpeza de vidrarias

Antes da realização dos experimentos, as vidrarias foram lavadas com água e imersas em uma solução alcalina de permanganato de potássio

(KOH) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ + 1,5 g KMnO_4), por 24 horas. Em seguida, foram imersas em solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1) durante 4 horas. Por fim, foram lavadas com água purificada (MILLIPORE, Milli-Q Academic) e colocadas pra secar em estufa.

3.3- Célula Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula de dois compartimentos que contem separados os eletrodos de trabalho, o de referência e o contra-eletrodo. Na figura abaixo temos a ilustração da célula eletroquímica utilizada neste trabalho.

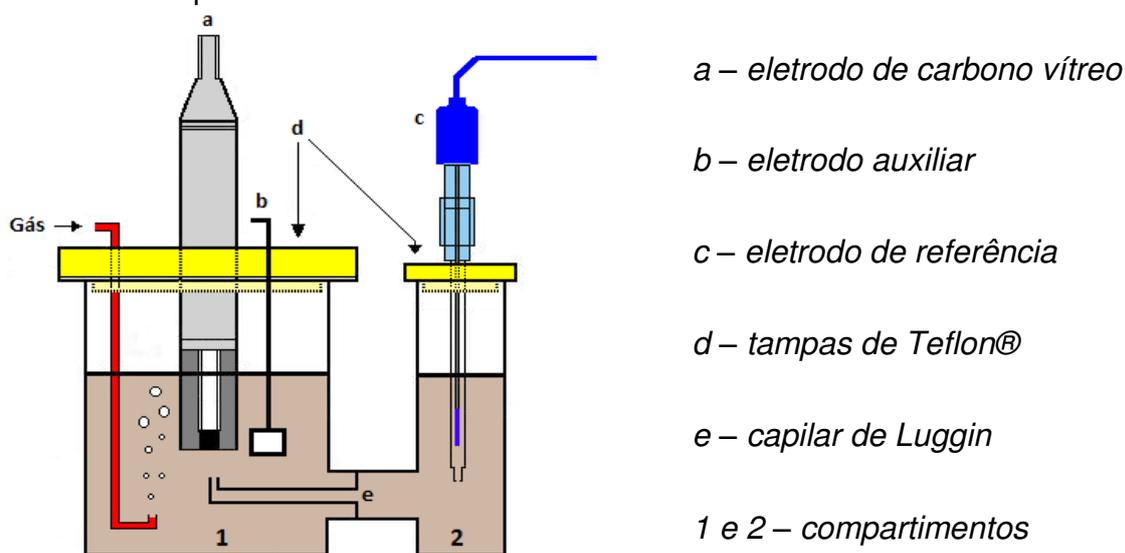


Fig.7 – ilustração da célula eletroquímica utilizada nos experimento

3.4- Preparação do eletrodo de trabalho

Um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, EUA), com uma área geométrica de $0,2 \text{ cm}^2$, foi utilizado como o substrato para a preparação da camada ativa do eletrodo de trabalho.

Inicialmente, a superfície do carbono vítreo (CV) foi lixada sequencialmente sobre lixas de carvão de silício (3M) com granulações crescentes 600, 1200, 1500 e 2000. Em seguida, a superfície foi polida sobre papel de filtro com pasta de diamante $1 \mu\text{m}$. Finalmente, o eletrodo CV foi polido sobre feltro com suspensão aquosa de alumina de granulação $0,3 \mu\text{m}$ (Buehler).

Após cada etapa de polimento, o eletrodo foi sonificado com água em um banho ultrassom (modelo Ultracleaner 1400, da UNIQUE), durante 10

minutos, para a remoção de possíveis partículas dos materiais de polimento impregnadas sobre a superfície do eletrodo CV.

3.4.1- Modificação do eletrodo

A modificação do eletrodo de carbono vítreo foi realizada com o auxílio de uma micropipeta, através da qual foi depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho 20 μ L da suspensão (Figura 8). A secagem para formação da camada ativa é feita a temperatura ambiente.

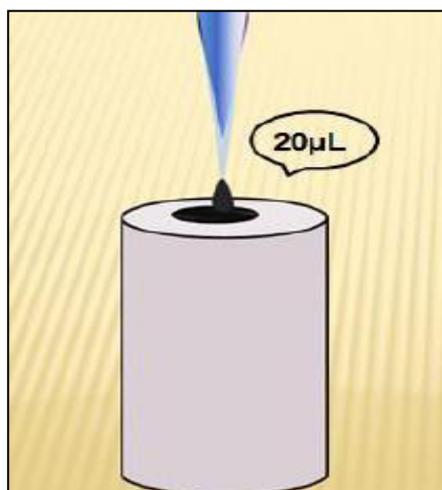


Fig.8 – Imagem ilustrativa da modificação do eletrodo

3.5- Medidas Eletroquímicas

As medidas de caracterização eletroquímica (Voltametria Cíclica e Curvas de Polarização em Estado Estacionário) foram realizadas no bipotenciostato PINE acoplado a um microcomputador (Figura 9).



Fig.9 – Imagem ilustrativa do bipotenciostato PINE (MODELO AFCBP1)

Os experimentos empregados na caracterização eletroquímica dos catalisadores foram realizados em duas etapas: primeiro foram registrados os voltamogramas cíclicos dos catalisadores; em seguida, foram registradas as curvas de polarização em estado estacionário utilizando-se um eletrodo de disco rotatório (figura 10).

3.5.1- Voltametria Cíclica

Para analisar as propriedades superficiais do eletrodo foi utilizada a técnica de Voltametria cíclica (VC). Ela estuda a relação entre a corrente (i) e o potencial (v) durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. A técnica é uma das mais utilizadas para a caracterização de catalisadores eletroquímicos, com o propósito de determinar a área ativa e suas atividades superficiais [39,40].

Neste trabalho, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada com o objetivo de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório, de forma que possibilitasse a comparação entre o desempenho catalítico desses materiais, bem como dos diferentes tipos de tratamento a que estes foram submetidos.

Os experimentos voltamétricos foram realizados em várias velocidades de varredura, numa faixa de potencial entre 0.4 e -0.4 volts. Após a modificação dos suportes com ftalocianina de cobalto, a faixa de potencial variou entre 0.4 e -0.8 volts. Antes das medidas, o eletrólito foi saturado durante 30 minutos com N_2 purificado (WHITE MARTINS).

3.5.2- Curvas De Polarização

Para o estudo da RRO, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário em diferentes velocidades de rotação (400, 625, 900, 1600 e 2500 rpm), com uma velocidade de varredura de 5mV/s, na faixa de potencial entre 0.2 a -0.6 volts, para análise do mecanismo reacional da redução do oxigênio. Antes das medidas, o eletrólito foi saturado durante 30min com O_2 purificado (WHITE MARTINS).



Fig.10 – eletrodo de disco rotatório utilizado nos experimentos. PINE (MODELO AFCBP1)

3.5.3- Equação de Koutecky-Levich

A partir dos resultados da curva de polarização, pode-se avaliar a tendência da RRO através da equação de Koutecky-Levich (Equação 1),

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_D} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{B f^{1/2}} \quad \text{Eq.(1)}$$

onde I_K representa a corrente cinética, e I_D é a corrente difusional limite, que está relacionada a velocidade de rotação do eletrodo (f) pela equação de Levich (Equação 2),

$$I_D = B f^{1/2} = (0,20 n F A D_o^{2/3} C_o \nu^{-1/6}) f^{1/2} \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde D_o e C_o são, respectivamente, os coeficientes de difusão e a concentração das espécies eletroativas na solução, ν é a viscosidade cinemática, A é a área do eletrodo e n é o número de elétrons transferidos por molécula de O_2 .

Para um dado potencial, um gráfico da corrente difusional (I_d) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($f^{-1/2}$) pode ser construído. Uma linearidade e um paralelismo de retas neste gráfico

sugerem que a eq.2 é obedecida e se processa de acordo com uma cinética de primeira ordem em relação ao O_2 e um valor constante no número de elétrons envolvidos na reação para diferentes regiões de potenciais [41]. Através dos dados abaixo e tomando $n = 2 e^-$,

$$F = 96485 \text{ (C.mol}^{-1}\text{)}$$

$$D_{O_2} = 6,87 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$v = 2,15 \text{ }^{-1/6} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}; A = 0,2 \text{ cm}^2$$

$$C_{O_2} = 7,80 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

obteve-se o valor teórico do parâmetro $B = 8,89 \times 10^{-3} \text{ mA (rpm)}^{-1/2}$. Esse valor foi usado para comparar com os outros valores do parâmetro B encontrados através dos coeficientes angulares das retas obtidas.

3.6- Carbono Vulcan XC-72

3.6.1- Tratamento químico

O tratamento químico empregado foi realizado de acordo com a literatura [30]. Inicialmente, preparou-se 500ml de uma solução 5mol/L de HNO_3 concentrado (ISO FAR). Em seguida, transferiu-se 250ml da solução de HNO_3 para um balão de 2 saídas (ILMABOR), e misturou-se com 1,2g do pó de carbono. Com o auxílio de um condensador (PIREX) e de uma chapa aquecedora (FISATOM), o sistema de refluxo foi montado conforme figura abaixo, no qual manteve-se a mistura numa faixa de temperatura entre 80 a 90°C durante 4h.



Fig.11- sistema de refluxo

Após essa etapa, a mistura foi levada para filtração (figura 12), no qual se utilizou uma bomba a vácuo da TECNAL (modelo EDG10P-S), um kitassato de 500ml (SIMAX), um funil filtrante de 100ml (SUPELCO), e papel para filtração (ADVANTEC MFS). Lavou-se continuamente a mistura até que ela atingisse o pH da água deionizada (pH~4,5), pois nesse ponto o ácido foi em grande parte removido da solução.

Em seguida, levou-se o pó do carbono para secagem em estufa por 2h, numa temperatura de aproximadamente 60°C. Por fim, pesou-se o pó do carbono numa balança digital (KERN 410), no qual obteve-se 1g de carbono Vulcan XC-72 tratado. Para saber se o tratamento foi eficiente, experimentos de voltametria cíclica foram realizados, comparando o pó de carbono antes e após o tratamento térmico.

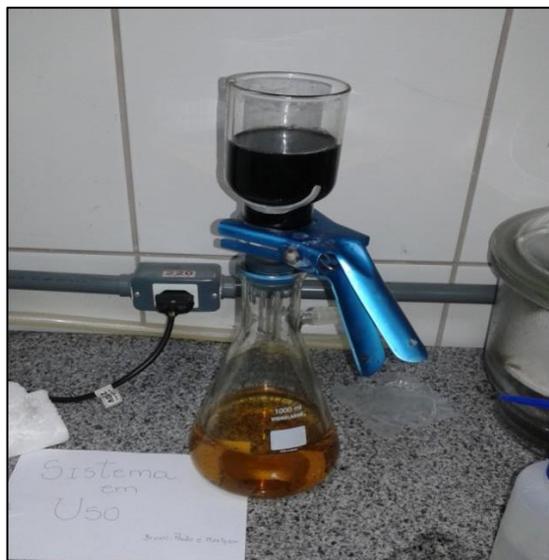


Fig.12 – Sistema de filtração

3.6.2- Tratamento Térmico

O carbono em pó Vulcan XC-72 sofreu um tratamento térmico para a purificação e ativação. Inicialmente, uma certa quantidade de pó de carbono foi colocado em um cadinho e introduzidos num forno tubular fechado (EDG, EDG10P-S), sob uma atmosfera de nitrogênio (Figura 13). O tratamento foi realizado com a temperatura de aquecimento de 400°C por 4 horas. Para atingir esse patamar o forno foi programado com uma rampa de aquecimento de 5°C/min [29].



Fig.13 – Imagem ilustrativa do forno tubular EDG (MODELO EDG10P-S)

3.6.3- Tratamento Químico/Térmico

Após o tratamento químico com ácido nítrico, uma parte da amostra foi levada ao forno para ser submetido ao tratamento térmico para efeito de análise. Cada etapa foi realizada de acordo com os métodos descritos anteriormente.

3.6.4- Preparo Da Suspensão

O eletrodo de carbono vítreo (CV) foi modificado com camadas ativas de carbono de acordo com procedimentos descritos na literatura [8]. Para o preparo da suspensão, inicialmente pesou-se num frasco 2 mg de carbono Vulcan XC-72 tratado. Em seguida, adicionou-se 1 ml de álcool isopropílico (Isofar), e 20 μ L de Náfion® (5% em mistura de álcoois alifáticos e água, Sigma-Aldrich). Depois, levou-se a mistura para o ultrassom (modelo Ultracleaner 1400, da UNIQUE) durante 1h.

3.7- Nanotubos de Carbono

3.7.1- Tratamento Químico

O Nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM) foi submetido a um sistema de refluxo com ácido nítrico e sulfúrico concentrados (1:1). A mistura permaneceu sob aquecimento na faixa de temperatura entre 55-60 °C durante 2 horas. Após esse tempo, lavou-se com água Milli-Q e secou-se sob vácuo até que se atingisse o pH da água [9].

3.7.2- Preparo da Suspensão

Para o preparo da suspensão [32], inicialmente pesou-se num frasco 2 mg de NTC. Em seguida, o NTC foi dissolvido em 0,225ml de álcool isopropílico, 0,675ml de água, e 100 μ L de Náfion®. Depois, levou-se a mistura para o ultrassom durante 30 min. Para o NTC quimicamente tratado, seguiu-se o mesmo procedimento da solução descrita acima. A modificação foi realizada de forma semelhante a do carbono Vulcan XC-72.

3.8- Grafeno

3.8.1- Síntese do grafeno através do método de Hummers

O grafeno foi preparado pelo método de Hummers [35]. Inicialmente pesou-se 2,7 g de grafite, 2,7 g de nitrato de sódio (Merck) e 124,2 mL de ácido sulfúrico (Merck), 16,2 g de permanganato de potássio. Em seguida a mistura foi levada para o banho de gelo, onde ficou sob agitação durante alguns minutos. Após o resfriamento da temperatura da reação, a mistura foi levada para um banho maria a 35° C e deixado sob agitação por duas horas e 30 minuto. Após esse tempo, adicionou-se 500 mL de água e 16,2 mL de peróxido de hidrogênio (Isofar), e a solução então foi filtrada e secada, obtendo-se assim o óxido de grafeno (OG).

Para a redução e eliminação dos grupos funcionais do OG foi pesado 100mg de do mesmo e 88,61 mg de sulfato de hidrazina (Merck), os quais foram dispersos em 500mL de água e levados para o ultrassom por 30 minutos. Após esse tempo, o pH da solução foi aumentado para 10 unidades com uma solução de NaOH. A solução final foi colocada sob-refluxo em um banho de óleo a 95° C por 2 horas. Ao término desse tempo, a solução foi filtrada a vácuo e seco em estufa a 60°C, obtendo-se o óxido de grafeno reduzido (OGR) ou Grafeno.

3.8.2- Preparo da suspensão

Para superar as forças interfaciais entre as folhas de grafeno, foi necessário um solvente orgânico adequado, a dimetilformamida (Merck). As suspensões de grafeno, ou OGR, foram preparadas pesando-se 2mg de OGR,

do qual acrescenta-se 4 mL de dimetilformamida (Isofar) e 0,400 mL de Náfion, e então deixar a mistura no ultrassom por 1h [37].

3.9- Preparo da modificação com Ftalocianina de cobalto

Inicialmente, foram pesados 100mg de uma mistura contendo pó do material de carbono com o catalisador (10% em massa). A mistura foi dissolvida em 50ml de THF (Merck), e mantida sob constante agitação. Em seguida, com o auxílio de uma manta aquecedora, a solução foi evaporada até completa eliminação do solvente. Após essa etapa, a mistura foi lavada com água Milli-Q, e levada pra secar na estufa [27].

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Carbono Vulcan XC-72

4.1.1- Voltametria Cíclica

Os perfis voltamétricos do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 submetidos a diferentes tipos de tratamento, em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , são mostrados na figura abaixo.

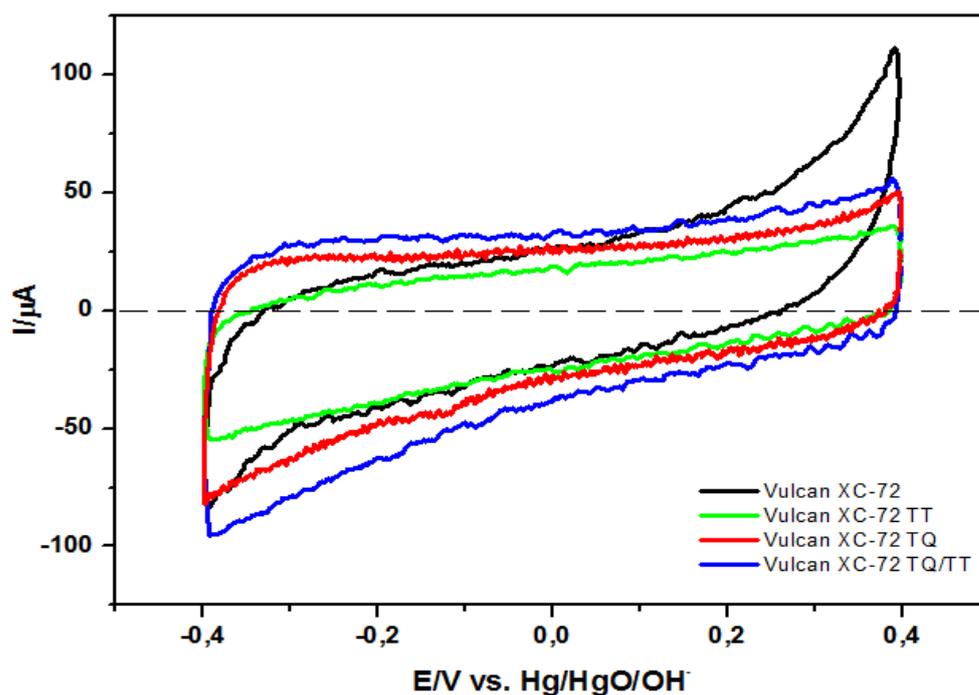


Fig.14: Voltamograma cíclico do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 (com e sem tratamento) em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 .

O eletrodo com carbono Vulcan não tratado apresentou uma perfil voltamétrico mais inclinado e menos definido em relação aos demais, evidenciando assim um aspecto mais resistivo ao sistema. Os voltamogramas do carbono submetido ao tratamento químico (TQ), térmico (TT) e químico/térmico (TQ/TT) apresentaram perfis voltamétricos menos distorcidos e com aspecto mais retangular, indicando um comportamento capacitivo mais aceitável [28].

Entre todos estes, o Vulcan XC-72 TQ/TT foi o que apresentou um maior aumento na corrente capacitiva, visto que em quase toda a faixa de potencial a corrente é constante e está relacionada ao carregamento da dupla

camada, indicando uma maior capacitância. Segundo Ticianelli *et al* [6], esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o tratamento térmico ajuda a eliminar as impurezas contidas na superfície do carbono, que é acompanhado por um aumento da capacitância e por uma melhoria no perfil voltamétrico.

Nian e Teng [30] reforçam que a funcionalização com ácido nítrico promove a quebra da ligação entre os átomos de carbono, tornando o material mais poroso, o que favorece a passagem dos íons e o consequente aumento da corrente. Os autores ainda observaram que o tratamento térmico em atmosfera de N_2 após a funcionalização em meio ácido provocava um leve aumento da corrente capacitiva observada, sendo que este é importante para remover as impurezas provenientes do tratamento químico,

4.1.2- Curvas de polarização

Para estudo dos experimentos eletroquímicos da RRO em eletrodo com Carbono Vulcan XC-72, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário registradas a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600rpm em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH saturada com O_2 .

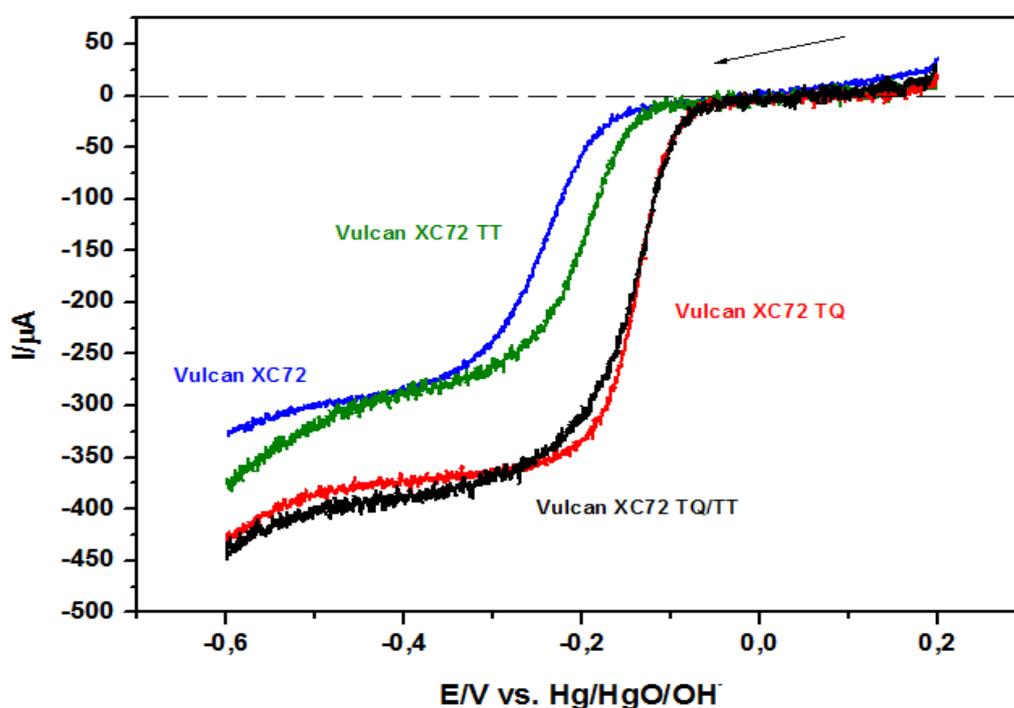


Fig.15: Curvas de polarização do eletrodo com carbono Vulcan XC -72 (com e sem tratamento) em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com O_2 , $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$. $f = 1600 \text{ rpm}$.

Pode-se observar na figura 15 que o Vulcan XC-72 TQ e TT/TQ apresentaram um aumento significativo da corrente em relação ao carbono não-tratado e ao Vulcan XC-72 TT, com um deslocamento do potencial inicial de redução em torno de 50mV, com valores mais próximos de zero. Outro fator importante a ser analisado consiste na região de controle misto. O Vulcan XC-72 TQ e TQ/TT apresentam valores corrente na faixa de -0,08V a -0,2V. O aspecto mais linear apresentado pela curva com o aumento da corrente é um indicativo de que a reação de redução do O₂ ocorre com maior rapidez. O carbono não-tratado e o Vulcan XC-72 TT apresentaram valores de corrente mais baixos, e com aspecto menos linear, caracterizando assim uma RRO mais lenta.

Como já havia sido observado nos experimentos de voltametria cíclica, as curvas de polarização para RRO demonstraram que o Vulcan XC-72 TQ e TQ/TT promoveram uma melhor atividade catalítica em comparação com o carbono não-tratado e o Vulcan XC-72 TT. Diversos autores já relataram em seus trabalhos sobre os efeitos benéficos da purificação do carbono e de sua funcionalização com ácido nítrico [29,30,32], visto que vários grupos funcionais são formados na superfície do carbono após o tratamento, e são estes grupos os principais responsáveis pelo aumento da atividade catalítica frente à reação de redução de oxigênio, uma vez que esses grupos interagem diretamente com a molécula de O₂, favorecendo a reação.

4.1.3- Gráfico de Levich

Através da equação de Levich, foi investigado o número de elétrons envolvidos nas reações com o carbono Vulcan XC-72. Com base nos dados das curvas de polarização da RRO do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 submetido a diferentes tipos de tratamento, em solução 1,0 mol.L⁻¹ de KOH, foram construídos gráficos da corrente difusional (I_d) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{-1/2}$) para um mesmo potencial (-0,4V).

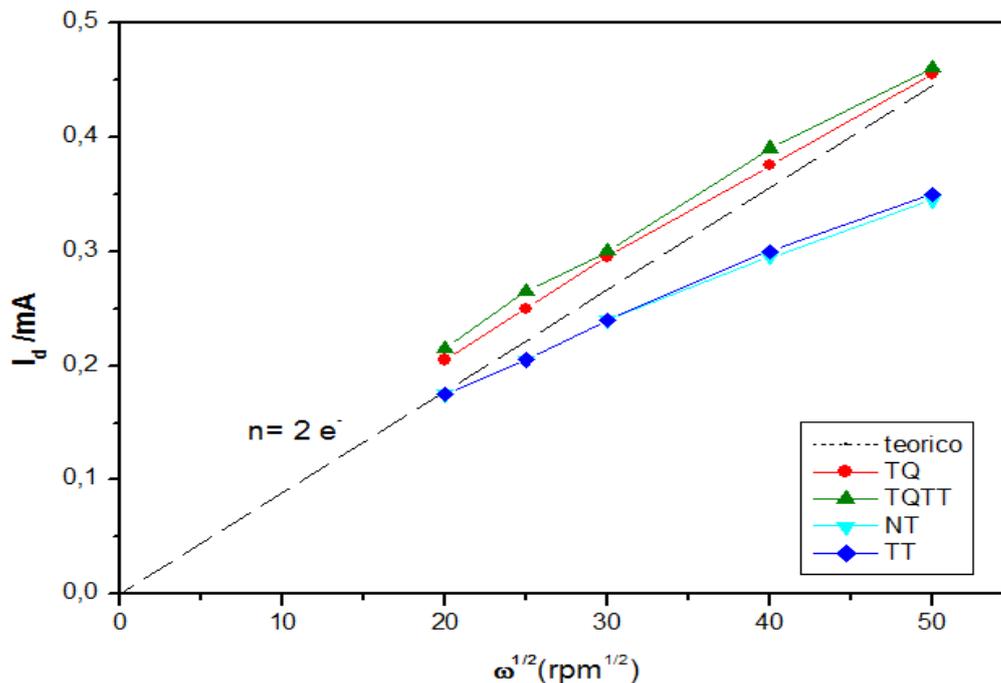


Fig.16: gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo com carbono Vulcan XC-72 (com e sem tratamento) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Na figura 16. temos que a reta tracejada representa o valor teórico para o qual a RRO se processa através do mecanismo indireto. As retas do Vulcan XC-72 TQ e do Vulcan XC-72 TT/TQ apresentam linearidade e paralelismo aceitáveis, sugerindo que para uma mesma faixa de potencial, a reação se processa de acordo com uma cinética de primeira ordem em relação ao O_2 , envolvendo a troca de 2 elétrons. As retas do Vulcan XC-72 e do Vulcan XC-72 TT não apresentaram a linearidade e o paralelismo ideal, e estão abaixo da reta teórica, sugerindo que a RRO envolveu um número menor de elétrons, indicando que os mesmos não apresentaram uma boa atividade catalítica.

4.2- Nanotubo de carbono

4.2.1- Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), com e sem tratamento, foram feitas através de voltametrias cíclicas em solução de KOH 1,0 mol/L saturada com N_2 , na faixa de potencial entre -0,4 a 0,4 V vs. Hg/HgO, numa velocidade de varredura de 50mV/s. Na figura 17 tem-se os voltamogramas do eletrodo com nanotubo de carbono (com e sem tratamento).

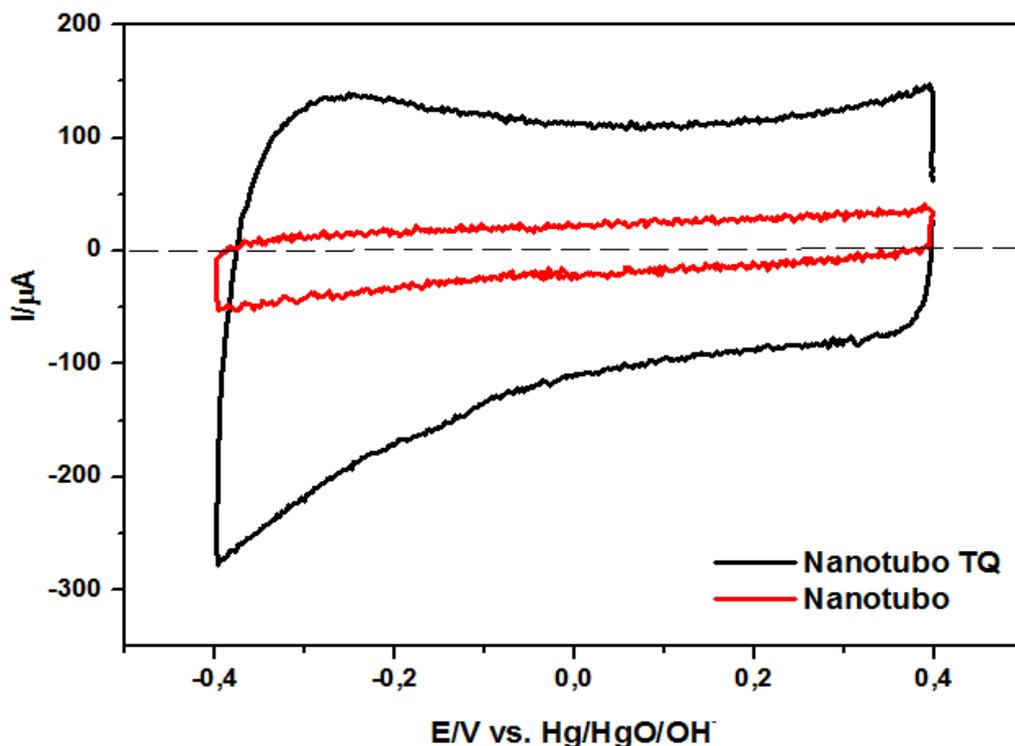


Fig.17: Voltamograma cíclico do eletrodo com nanotubo de carbono (com e sem tratamento) em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 , a 50 mV/s .

Assim como ocorreu com o carbono Vulcan, os nanotubos de carbono também apresentaram melhoria em suas propriedades após a funcionalização. Pelo voltamograma acima, observa-se claramente o significativo aumento da corrente capacitiva na região da dupla camada para o catalisador NTCPM após o tratamento químico com a mistura ácida de H_2SO_4 e HNO_3 [14], evidenciando um grande aumento da área ativa do eletrodo de carbono vítreo. É importante também notar que não ocorre a formação de picos de oxi-redução durante a varredura, o que indica que as correntes nesse caso são puramente capacitivas.

O aumento na corrente de camada dupla observada no voltamograma do NTCPM após a tratamento químico é relatado por vários autores. Schilling e Bron [42] analisaram os efeitos da funcionalização em meio ácido de nanotubos de carbono de parede simples através de voltametria cíclica. Os autores observaram que os NTC funcionalizados apresentaram um voltamograma com correntes mais elevadas na região da dupla camada, ao passo que os NTC sem tratamento apresentaram um sinal analítico com valores de corrente mais baixos nesta região. Os autores concluíram que

introdução de grupos funcionais ácidos criam meios para que haja transferência eletrônica nas paredes e extremidades dos nanotubos, favorecendo o aumento da capacitância e de sua reatividade química

4.2.2- Curvas de polarização

Para estudo dos experimentos eletroquímicos da RRO em eletrodo com Nanotubo de carbono com/sem tratamento, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário registradas a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600rpm em solução 1,0 mol/L de KOH saturada com O₂.

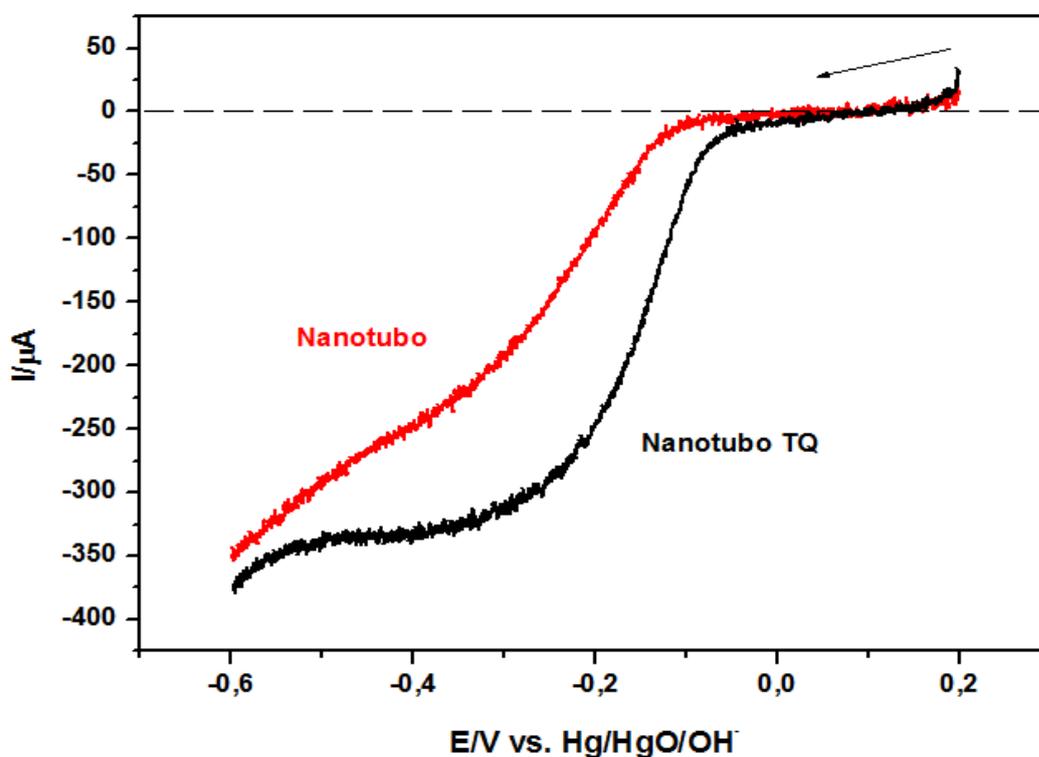


Fig.18: Curvas de polarização do eletrodo com Nanotubo de carbono (com e sem tratamento) em solução 1,0 mol.L⁻¹ de KOH, saturada com O₂ v= 5 mV s⁻¹. f= 1600 rpm.

Comparando as duas curvas, temos na figura 18 que o NTCPM sem tratamento apresentou uma curva bastante inclinada, caracterizando uma corrente com valores mais baixos, para a qual a RRO se processa de forma mais lenta na superfície do eletrodo. O NTCPM quimicamente tratado, por sua vez, apresentou resultado bem mais satisfatório. Primeiramente observa-se que o início da reação é deslocado para potenciais mais positivos. Na curva, a

região da corrente que se estende de -0,08V a -0,2V, apresenta um aspecto mais retilíneo, indicando que a RRO se processa com maior rapidez.

Comparando as duas curvas, percebe-se que o catalisador NTCPM quimicamente tratado apresentou melhor atividade catalítica para a RRO. Esse efeito se dá pelo fato de que as espécies quimiadsorvidas nas paredes do nanotubo alteram sua reatividade química, promovendo assim uma maior interação com as moléculas de O_2 , que se reduzem mais facilmente.

4.2.3- Gráfico de Levich

Novamente utilizou-se a equação de Levich para investigar a quantidade de elétron envolvidos na reação de redução de oxigênio. A partir das curvas de polarização da RRO do eletrodo com Nanotubo de carbono com e sem tratamento, em solução 1,0 mol/L de KOH, foram construídos gráficos da corrente difusional (I_d) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{-1/2}$) para um mesmo potencial (-0,4V), Figura 19.

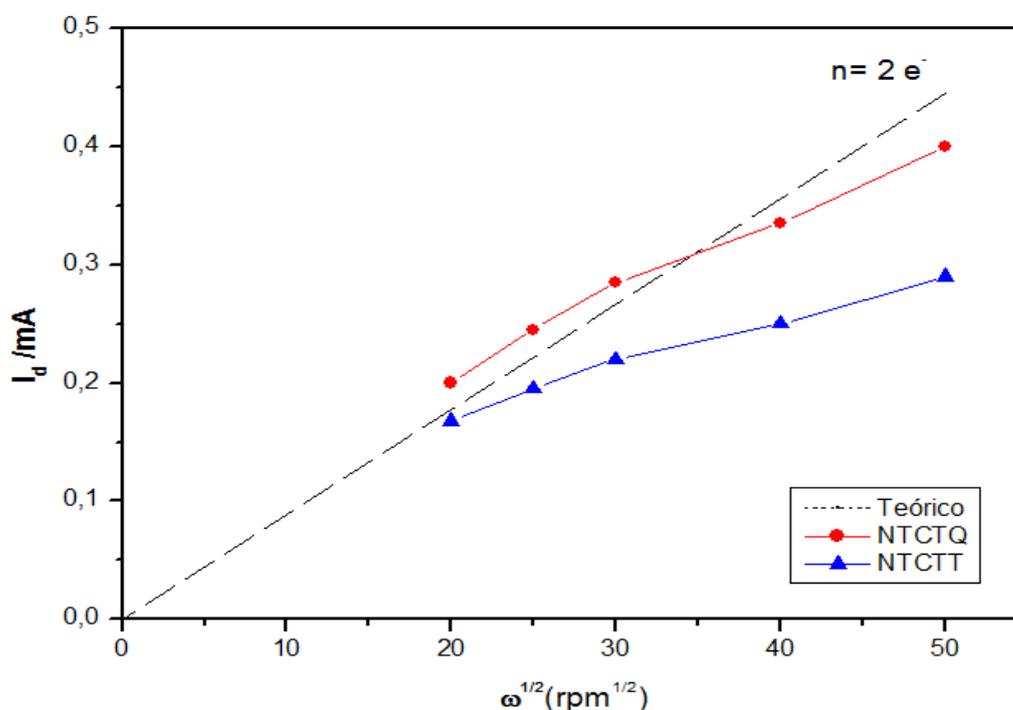


Fig.19: gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo com Nanotubos de carbono (com e sem tratamento) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Tendo como base a reta teórica para uma reação que envolve a troca de 2 elétrons, um comparativo com as retas do nanotubo com e sem tratamento indicam a falta de linearidade e de paralelismo entre elas.

O NTC sem tratamento apresentou um valor médio para o parâmetro B da ordem de $0,568 \times 10^{-2} \text{ mA (rpm)}^{-1/2}$. Este valor está bem abaixo do valor teórico $0,889 \times 10^{-2} \text{ mA (rpm)}^{-1/2}$, estimado para uma reação que obedece a equação de Levich. O NTCPM quimicamente tratado, por sua vez, apresentou um valor médio para o parâmetro B da ordem de $0,792 \times 10^{-2} \text{ mA (rpm)}^{-1/2}$. Este valor está em boa concordância com o valor teórico, sugerindo que a reação se processa por um mecanismo que envolve a troca de 2 elétrons.

4.3- Carbono Vulcan XC-72 vs. Nanotubo de Carbono

4.3-1. Voltametria Cíclica

A fig.20 mostra um comparativo dos comportamentos voltamétricos do carbono Vulcan XC-72 e do nanotubo de carbono após sofrerem o tratamento químico.

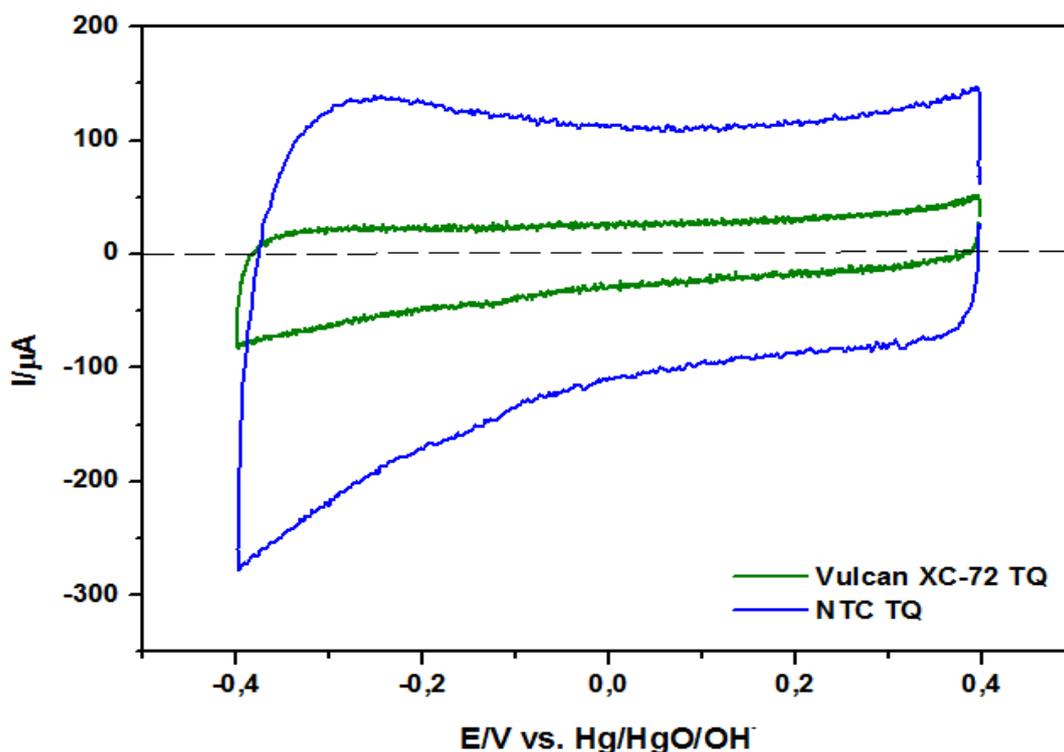


Fig.20: Voltamograma cíclico do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 e nanotubo de carbono quimicamente tratados em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 , a 50 mV.s^{-1} .

Podemos observar que o NTC possui um melhor comportamento capacitivo, fato esse evidenciado pela corrente capacitiva na região da dupla camada. Esse comportamento pode estar relacionado pelo fato de que os grupos funcionais aderidos a superfície dos nanotubos lhe garantem uma boa

estabilidade, aliado a sua elevada condutividade elétrica e ao seu caráter inerte, promovendo assim um maior acúmulo de cargas em sua superfície e o consequente aumento de sua área capacitiva.

4.3.2- Curvas de Polarização

A figura 21 mostra as curva de polarização carbono Vulcan XC-72 e do nanotubo de carbono após sofrerem o tratamento químico.

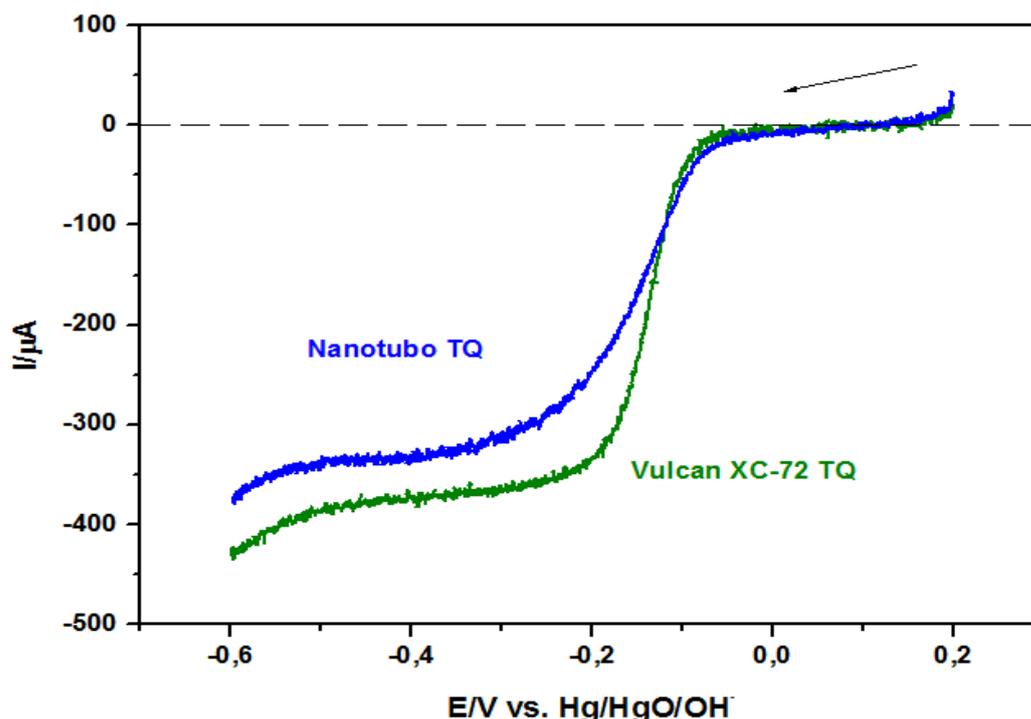


Fig.21: Curvas de polarização do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 e nanotubo de carbono quimicamente tratados em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com O_2 , $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $f = 1600 \text{ rpm}$.

Aqui a atividade catalítica do Vulcan XC-72 frente a RRO mostrou-se mais eficiente na comparação com o NTCPM, uma vez que apresentou maiores valores de corrente, bem como a reação tem início em potenciais mais positivos. Esses resultados demonstram que o carbono mostrou-se mais eficaz para a aplicação como catalisador frente a RRO, devido a sua maior área superficial, porosidade e a sua natureza química adsorvente, que facilitam a adsorção de grupos ácidos oxigenados em sua superfície, aumento ainda mais a sua atividade catalítica.

No entanto, estes resultados também apontam para a utilização de catalisadores à base de nanotubos de carbono para aplicações eletrocatalíticas, sendo necessário a sua modificação através de tratamento

químico para melhorar as suas propriedades superficiais como inércia química, estabilidade, tirando proveito de sua elevada condutividade elétrica.

Na tabela abaixo são apresentados os parâmetros eletroquímicos do carbono Vulcan XC-72 e do Nanotubo de carbono antes e depois dos tratamentos aos quais foram submetidos.

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos para RRO a partir de voltametria cíclica, curvas de polarização e gráficos de Levich em solução de KOH (1 Mol/L).

CATALISADOR	E_{RRO} [V]	I_{RRO} [mA. cm ⁻²]	$E_{início}$ [V]	$E_{1/2}$ [V]	ne^-
XC72	-0.300	1.42	-0.169	-0.230	1.50
XC72/TT	-0.281	1.44	-0.113	-0.196	1.60
XC72/TQ	-0.194	1.86	-0.072	-0.122	1.87
XC72/TQ-TT	-0.227	1.95	-0.070	-0.123	1.85
NTCPM	-0.340	1.23	-0.121	-0.210	1.30
NTCPM/TQ	-0.235	1.67	-0.065	-0.145	1.70

Parâmetros: potencial de pico (E_{RRO}), densidade de corrente (I_{RRO}), potencial de início da reação ($E_{início}$), potencial de meia onda ($E_{1/2}$), número de elétrons (ne^-).

4.4- ESTUDO DO ELETRODO MODIFICADO COM CoPc

4.4.1- Voltametria cíclica

Aqui foram estudados as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado com ftalocianina de cobalto sobre os diferentes suportes quimicamente tratados, a exceção do óxido de grafeno reduzido, que passou por um processo de síntese.

Os perfis voltamétricos do eletrodo de carbono vítreo (CV) com diferentes materiais carbonáceos foram registrados em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 , entre $0,4\text{V}$ e $-0,8\text{V}$, a uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} são mostrados abaixo.

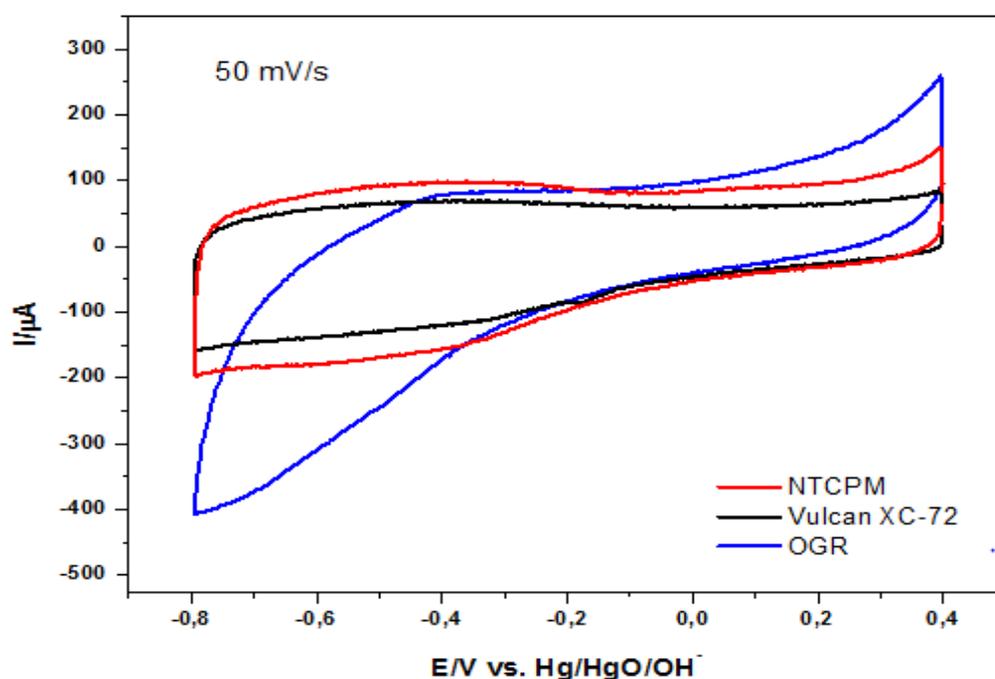


Fig.22: Voltamograma cíclico do eletrodo CV em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 .

A Figura 22 mostra os voltamogramas cíclicos registrados sobre o eletrodo CV antes da modificação com CoPc. O eletrodo CV na presença dos suportes - carbono Vulcan XC-72, Nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e Óxido de grafeno reduzido (OGR) - apresentou voltamogramas sem a presença de processos de transferência de carga, ou seja, com correntes de natureza puramente capacitivas.

O NTCPM e o Vulcan XC-72 apresentaram uma área capacitiva com aspecto mais definido, com uma ampla região de dupla camada. O voltamograma do OGR apresentou uma perfil mais inclinado, evidenciando assim um aspecto mais resistivo ao sistema. Este comportamento é decorrente da estrutura cristalina do carbono, que é composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando transferência de cargas [37].

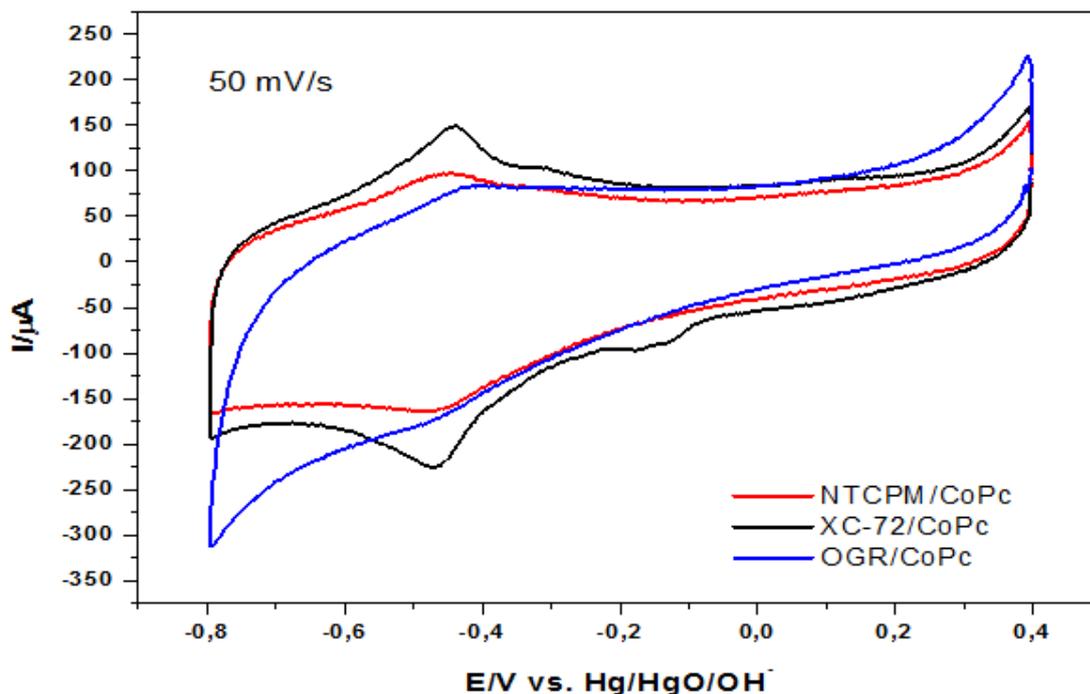


Fig.23: Voltamograma cíclico do eletrodo CV modificado com ftalocianina de cobalto em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com N_2 .

Na figura 23 são mostrados os voltamogramas do eletrodo CV após a modificação com ftalocianina de cobalto. As características voltamétricas referentes aos processos redox para cada suporte são muito semelhantes. Os três voltamogramas apresentaram dois picos voltamétricos bem definidos nas regiões anódica e catódica, na faixa de potencial entre $-0,5\text{V}$ e $-0,4\text{V}$. Segundo ZAGAL [24], esses picos são referentes ao processo redox reversível $\text{Co}(+1)/\text{Co}(+2)$ que ocorrem no centro do anel macrocíclico. No voltamograma do Vulcan XC-72/CoPc aparece um pico na faixa de potenciais entre $-0,2\text{V}$ e $-0,1\text{V}$, sendo este referente a presença de interferentes na superfície do eletrodo.

4.4.2- Curvas de Polarização

Para investigar a atividade catalítica do eletrodo antes e após a modificação com ftalocianina de cobalto, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário registradas a uma velocidade de rotação do eletrodo de 1600rpm, em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com O_2 . Os resultados são apresentados na figura 24.

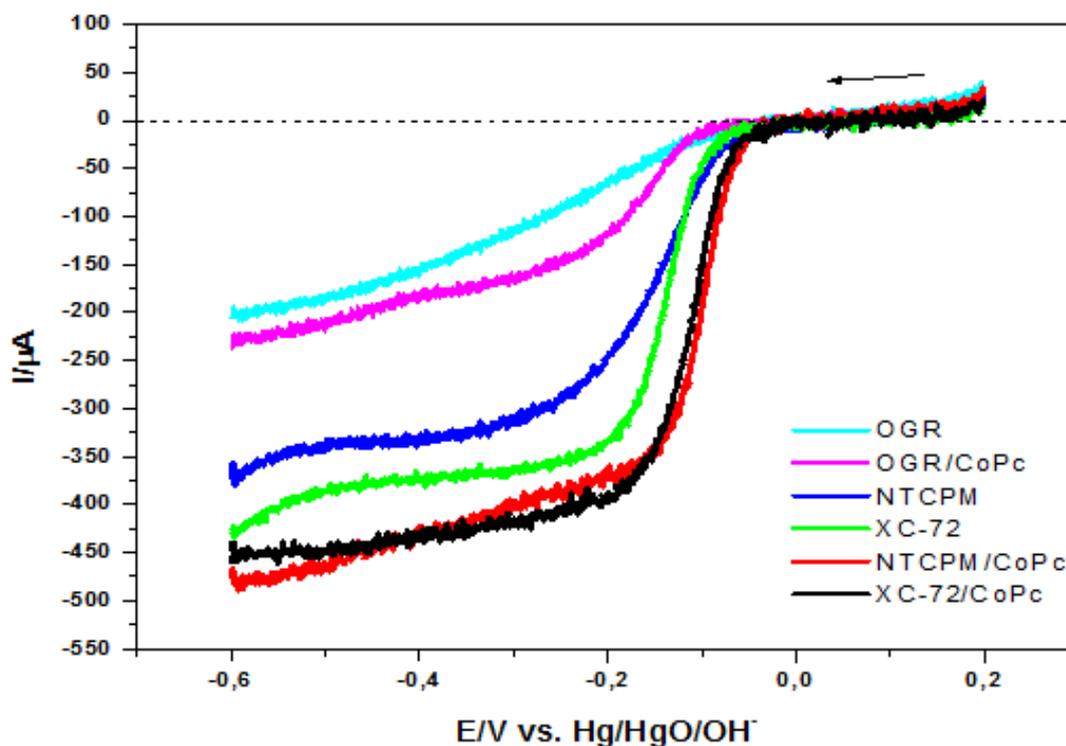


Fig.24: Curvas de polarização do eletrodo Cv modificado com ftalocianina de cobalto em solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, saturada com O_2 , $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$, $f = 1600 \text{ rpm}$.

Os catalisadores XC-72/CoPc e NTCPM/CoPc apresentaram os potenciais de início de reação mais baixos e as maiores densidades de corrente. No caso do XC-72/CoPc, o potencial de início da reação se dá em aproximadamente $0,05\text{V}$, ocorrendo assim um deslocamento de quase 30mV quando comparado com o seu similar XC-72. Resultado semelhante foi encontrado entre os catalisadores NTCPM/CoPc e NTCPM, onde o primeiro apresentou o início da reação em potenciais bem mais positivos, bem como um efetivo aumento da densidade de corrente. A dupla de catalisadores OGR e OGR/CoPc mostraram baixo desempenho frente a RRO, cujo início de reação se deu somente em $0,12\text{V}$, uma sobrepotencial de quase 70mV a mais em

relação aos catalisadores XC-72/CoPc e NTCPM/CoPc, e o aspecto inclinado da curva de polarização, juntamente com os baixos valores de corrente evidenciam a baixa atividade catalítica destes catalisadores.

Esse fraco desempenho pode ser explicado pelo fato do grafeno não ter sido submetido ao pré-tratamento químico, diferentemente do nanotubo e do carbono Vulcan XC-72, que após sofrerem o tratamento, melhoraram substancialmente suas propriedades, especialmente as propriedades catalíticas. A modificação do grafeno com ftalocianina de cobalto não foi o suficiente para que este apresentasse uma boa atividade catalítica frente a RRO, apesar de ter apresentado uma leve melhora após a modificação. Apesar de suas excelentes propriedades, o grafeno puro, sem nenhum tipo de tratamento ou agente modificante, não apresenta boa atividade catalítica [35,43]. As dificuldades encontradas em promover uma boa dispersão da tinta de grafeno também acabaram por resultar no fraco desempenho obtido para este material.

Os materiais de carbono obtiveram um melhor desempenho catalítico após a modificação com ftalocianina de cobalto. Sabe-se que o centro metálico não apenas melhora, mas também determina a atividade catalítica do complexo, uma vez que este fornece o sítio catalítico necessário para a molécula de oxigênio interagir com a ftalocianina adsorvida [24,27,34], e ao subsequente processo de transferência de elétrons.

4.4.3- Gráficos de Levich

Com base nos dados das curvas de polarização do eletrodo com diferentes catalisadores, temos na figura 25 os gráficos da corrente difusional (I_d) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\omega^{-1/2}$) para um mesmo potencial (-0,4V).

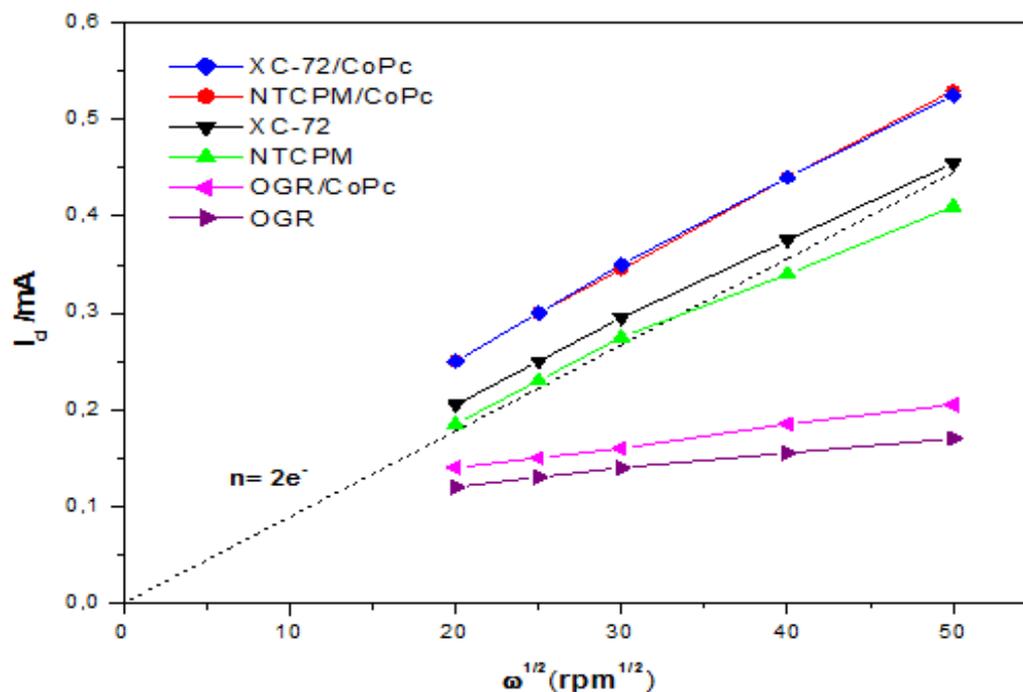


Fig.25: gráfico de Levich para RRO sobre o eletrodo CV modificado com ftalocianina de cobalto em diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Uma boa linearidade e o paralelismo entre as retas sugerem uma cinética reacional de primeira ordem em relação a concentração de O_2 dissolvido no seio da solução. A equação de Levich (eq.2) foi utilizada para estimar o número de elétrons (n) trocados por molécula de O_2 a partir do coeficiente angular destas linhas. O valor teórico do parâmetro B calculado para o eletrodo utilizado é de $B = 8,89 \times 10^{-3} \text{ mA} \cdot (\text{rpm})^{-1/2}$, assumindo que dois elétrons são trocados.

Os valores de n para os catalisadores XC-72/CoPc, NTC/CoPc, XC-72 e NTC variou de $2,10e^-$ a $1,70e^-$, indicando que na redução da molécula de O_2 se dá em duas etapas, ocorrendo a formação do íon peróxido (HO_2^-). Este resultado está de acordo com outros trabalhos, para o qual o comportamento catalítico baseado em eletrodos modificados com CoPc sugerem uma redução de O_2 num processo via $2e^-$.

Novamente os catalisadores OGR e OGR/CoPc apresentaram os mais baixos valores no número de elétrons, sendo $0,37e^-$ e $0,50e^-$ respectivamente, demonstrando que estes tiveram pouca ou quase nenhuma atividade frente a RRO.

Na tabela 3 são apresentados os parâmetros eletroquímicos dos materiais carbonáceos antes e depois da modificação com ftalocianina de cobalto.

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos para RRO após a modificação com CoPc a partir de voltametria cíclica, curvas de polarização e gráficos de Levich em solução de KOH (1 Mol/L).

CATALISADOR	E_{RRO} [V]	I_{RRO} [mA. cm ⁻²]	$E_{início}$ [V]	$E_{1/2}$ [V]	ne^-
OGR	-0.351	0.77	-0.110	-0.200	0.37
XC72	-0.190	1.86	-0.070	-0.136	1.87
NTCPM	-0.230	1.67	-0.068	-0.140	1.70
OGR/CoPc	-0.242	0.92	-0.100	-0.154	0.50
XC72/CoPc	-0.193	2.18	-0.052	-0.107	2.07
NTCPM/CoPc	-0.171	2.15	-0.045	-0.100	2.10

Parâmetros: potencial de pico (E_{RRO}), densidade de corrente (I_{RRO}), potencial de início da reação ($E_{início}$), potencial de meia onda ($E_{1/2}$), número de elétrons (ne^-).

5.0- CONCLUSÃO

Dentre os materiais estudados, carbono Vulcan XC-72 e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas mostraram uma maior atividade catalítica do que o óxido de grafeno reduzido. Como já mencionado, a principal explicação está no fato destes materiais terem passado por um tratamento químico (purificação ácida) garantindo lhes maior pureza, além da presença de espécies químicas que irão fornecer locais ativos para a adsorção da molécula de oxigênio. Dessa forma, conclui-se que a funcionalização química desempenha um papel importante sobre as propriedades catalíticas destes materiais.

Com base nos resultados encontrados, estes apontam que após a modificação com ftalocianina de cobalto, o eletrodo sempre mostrou maior atividade catalítica para a RRO, apresentando maiores densidades de correntes e valores mais baixos dos potenciais de início da reação, através de um mecanismo que envolve a troca de dois elétrons com a molécula de O₂.

A partir desses resultados, e também das várias abordagens encontradas na literatura, conclui-se que a modificação com CoPc aumenta significativamente a atividade catalítica dos materiais de carbono que agiram como suporte, e que dentre os catalisadores estudados, o NTCPM/CoPc foi o que mostrou melhor desempenho para a RRO, resultado esse encontrado também em outros trabalhos [17,27,31]. A ordem dos catalisadores que apresentaram melhor atividade foram: NTCPM/CoPc > XC-72/CoPc > XC-72 > NTCPM > OGR/CoPc > OGR.

6.0- PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o trabalho surgiram novas perspectivas de atividades futuras para dar continuidade a este trabalho como:

- a) Fazer outras modificações no eletrodo de trabalho, em busca de eletrocatalisadores que possuam maior sensibilidade e seletividade para as reações de interesse;
- b) Utilizar outros métodos de funcionalização para o material que irá atuar como suporte condutor;
- c) Utilizar outras técnicas de caracterização física para observar a estrutura dos suportes e dos catalisadores eletroquímicos

7.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PENA, Rodolfo F. Alves. "Fontes renováveis de energia"; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/fontes-renovaveis-energia.htm>>. Acesso em 26 de agosto de 2016.
- [2] TICIANELLI, E.A.; CAMARA, A.G.; SANTOS, L.G.R. de A.; Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. Química Nova. vol 28, nº 4, 2002.
- [3] VILLULLAS, H. M., TICIANELLI, E.A; GONZÁLEZ, E.R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. Química Nova na Escola, Nº 15, Maio 2002.
- [4] LINARDI, M. Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível. 1ª Ed, Artliber, São Paulo, 2010.
- [5] LINARDI, M. Introdução Tecnologia de Células a combustível. Química Nova. vol 23, nº 4, 2000
- [6] TICIANELLI, E.A, *et al.* Electrocatalysis on Noble Metal and Noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 6, 1-8 (2003).
- [7] SANTOS, L.G.R. de A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em ligas de platina em meio ácido em ligas de platina dispersas em carbono. Tese doutorado - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [8] GARCIA, A. C., TICIANELLI, E. A. Investigation of the oxygen reduction reaction on Pt–WC/C electrocatalysts in alkaline media, *Electrochimica Acta* 106 (2013) 453– 459.
- [9] ALEXEYEVA, N., TAMMEVESKI, K., FELIU, J.M., *et al.* Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 794-803.
- [10] JUSTUS, M.; SCHUHMANN, W.; *et al.* Metal-free catalysts for oxygen reduction in alkaline electrolytes: Influence of the presence of Co, Fe, Mn and Ni inclusions. *Electrochimica Acta* 128 (2014) 271–278.
- [11] YEAGER E. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochim. Acta*, v. 29, n. 11 p. 1527-1537, 1984.
- [12] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton-exchange membrane fuel cells. *J. Electro. Chem.*, v. 357, p. 201-224, 1993.

- [13] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- [14] ZHANG J.; VUKMIROVIC M. B.; XU Y.; MAVRIKAKIS M.; ADZIC R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. *Angew. Chem.*, v. 117, p. 2170-2173, 2005.
- [15] WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. *Química Nova*, v.28, n.6, p.1066-1075, 2005.
- [16] ZAGAL, J.; PÁEZ, M.; TANAKA, A.A.; SANTOS, J.R. dos. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. *J.Electro.Chemistry* 339 (1992) 13-30.
- [17] REIS, R.M., VALIM, R.B., *et al.* The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in acid medium. *Electrochimica Acta* 139 (2014) 1–6.
- [18] MOROZAN A.; CAMPIDELLI, S.; FILORAMO, A., JOUSSELME, B., PALACIN, S. Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction. *Carbon* 49 (2011) 4839.
- [19] SOUZA, Maria de Fátima Brito. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*. vol 20, nº 2, 1997.
- [20] PEREIRA, A.; SANTOS, A.S; KUBOTA, L. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações analíticas. *Química Nova.*, vol.25, p.6, 2002.
- [21] MOSES, P.R; WIER, L.; MURRAY, R.W. Chemically modified tin oxide electrode. *Analyt. Chem.*, vol.47, n.12, p.1882, 1975.
- [22] GONZALEZ, E. R.; Eletrocatalise e Poluição ambiental; *Química Nova*, 23(2), 2000.
- [23] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Eletroquímica: Princípios e aplicações; Editora da Universidade de São Paulo; São Paulo, 2005.

- [24] ZAGAL, J.H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 119 (1992) 89- 136.
- [25] ZAGAL, J.H.; RECIO, F.J.; GUTIERREZ, C.A.; ZUNIGA, C.; PAEZ, M.A.; CARO, C.A. Towards a unified way of comparing the electrocatalytic activity MN4 macrocyclic metal catalysts for O₂ reduction on the basis of the reversible potential of the reaction. *Electrochemistry Communications* 41 (2014) 24–26.
- [26] BAKER, R.; WILKINSON, D.P. Electrocatalytic activity and stability of substituted iron phthalocyanines towards oxygen reduction evaluated at different temperatures. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6906–6919.
- [27] SILVA, J.F.; GRIVEAU, S.; ZAGAL, J.H.; RICHARD, C.; BEDIQUI, F. Glassy carbon electrodes modified with single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine and nickel tetrasulfonated phthalocyanine: Highly stable new hybrids with enhanced electrocatalytic performances. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1629–1634.
- [28] XING, W.; QIAO, S.Z.; *et al.* Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons. *Carbon* 44 (2006) 216–224.
- [29] HOLADE, Y.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; TEKO, W. Enhancing the available specific surface area of carbon supports to boost the electroactivity of nanostructured Pt catalysts. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 25609.
- [30] NIAN, Y., TENG, H. Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (8) A1008-A1014 (2002).
- [31] CHEN, J.H.; LI, W.Z., *et al.* Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon* 44 (2006) 216–224.
- [32] LIU, M.; LI, J. Heating Treated Carbon Nanotubes as Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta* 106 (2013) 453– 459.
- [33] HU, H.; ZHAO, B.; ITKIS, M.E.; HADDON, R.C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13838-13842.
- [34] ORELLANA, W. Metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction: A theoretical study. *Chemical Physics Letters* 541 (2012) 81–84.

- [35] HUMMERS, W.S., OFFMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80 (1958) 1339.
- [36] QIAO, X.; SHU, T.; et al. A one-pot method to synthesize high performance multielement co-doped reduced graphene oxide catalysts for oxygen reduction. *ACS Nano*. 47 (2014) 49–53.
- [37] LIU, Y.; WU, Y.; et al. Iron(II) phthalocyanine covalently functionalized graphene as a highly efficient non-precious-metal catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta* 112 (2013) 269– 278.
- [38] HUANG, X.; YIN, Z.; et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, v. 7, p. 1876, 2011.
- [39] ALEIXO, L.M. *Voltametria: Conceitos e Técnicas*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.
- [40] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [41] QIAO, J. *et al.* Effect of KOH concentration on the oxygen reduction kinetics catalyzed by heat-treated co-pyridine/C electrocatalysts. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 1189 - 1208
- [42] SCHILLING, T., BRON, M. Oxygen reduction at Fe–N-modified multi-walled carbon nanotubes in acidic electrolyte. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5379-5385.
- [43] HUANG, X.; YIN, Z.; et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, v. 7, p. 1876, 2011.
- [44] WANG, A.; BONAKDARPOUR, A.; WILKINSON, D. P.; GYENGE, E. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, v. 66, p. 222-229, 2012.
- [45] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- [46] ZHANG, J.; YANG, Y.; ET AL. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3712-3718.