

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

ULISSES ALVES DO RÊGO

**Redução do Oxigênio Molecular por  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]/\text{C}$ : influência do suporte e do tratamento térmico na atividade catalítica**

São Luís

2011



**ULISSES ALVES DO RÊGO**

**Redução do Oxigênio Molecular por  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]/\text{C}$ : influência do suporte e do tratamento térmico na atividade catalítica**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Rêgo, Ulisses Alves do.

Redução do Oxigênio Molecular por  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]/\text{C}$ : influência do suporte e do tratamento térmico na atividade catalítica / Ulisses Alves do Rêgo - 2011.

60p.

Orientador: Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Redução do oxigênio molecular. 2. Eletrocatalise. 3. Célula a combustível. I. Título CDU543

## **Redução do Oxigênio Molecular por [Fe(Bipy)<sub>3</sub>]/C: influência do suporte e do tratamento térmico na atividade catalítica**

Dissertação de Mestrado defendida por Ulisses Alves do Rêgo e aprovada em 25 de Janeiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

---

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra (Orientador)

- DEQUI/UFMA -

---

Prof. Dr. rer. nat. Adriano Bof de Oliveira

- UFS -

---

Prof. Dr. Edmar Pereira de Oliveira

- DEQUI/FMA -

*Dedico este trabalho a minha esposa, Ana  
Ester, minha filha Rafaela Moraes. Aos meus  
pais Barroso e Antônia. E meus irmãos  
Mônica e Ribamar, com todo meu amor.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao Deus da minha vida, que proporcionou a graça de cursar o mestrado.

Agradeço a Maria Santíssima, minha mãe, meu refúgio, minha Rainha.

Em especial quero agradecer ao professor Dr. Cicero W. B. Bezerra, pela sua orientação, aconselhamento e amizade. Que em determinadas horas foi pai, irmão e orientador para vida. Meu eterno agradecimento.

Aos demais membros do grupo de pesquisa do LPQIA-UFMA (Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica), Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Sirlane Aparecida Abreu Santana, Prof. Dr. Hildo Antônio dos Santos Silva e alunos (Carlos, Janilson, Adriana, Regina, Joubert, Tâmara, Marcos, Ediane, Alana).

Ao professor Dr. Edmar e sua esposa professora Dr<sup>a</sup>. Aldaléa, por todo suporte dado no trabalho, no uso do laboratório para realização deste. Ao mestrando Wendell Mesquita por todo suporte nas análises eletroquímicas e os demais alunos no LPQA. A Central Analítica na pessoa da mestre Raimunda.

Ao professor Dr. William de Araújo Paschoal do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e de Infravermelho (LEII) e ao mestrando Rafael Mendonça pelo tratamento térmico dos catalisadores.

A CNPq, pela bolsa de mestrado.

Aos amigos da UFMA, pelos momentos de descontração.

A minha esposa Ana Ester e minha linda filha Rafaela Morais pelo apoio, amor, carinho e força.

Aos meus pais José de Ribamar Barroso do Rêgo e Antônio Alves do Rêgo, aos quais devo minha vida, tudo que tenho e principalmente, tudo o que sou. Aos meus irmãos, Mônica Beatriz e Ribamar. Com todo meu Amor e admiração!

*“A água será o carvão do futuro”*

*Júlio Verne (A Ilha Misteriosa)*

## RESUMO

Este trabalho consistiu na preparação e estudos de atividade de catalisadores para redução do oxigênio molecular (ROM) à base de compostos de coordenação com ligantes nitrogenados, impregnados em nanosuportes de carbono e tratados termicamente (nanotubos – NTC; e nanopartículas – Vulcan). Os íons complexos sintetizados e caracterizados em solução por espectrofotometria eletrônica na região Uv-vis, voltametria cíclica, foram:  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  e  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$  (2,2'-bipiridina e 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina). Os seguintes materiais foram preparados C1: Fe(10%)-Bipy/NTC; C2: Fe(5%)-Bipy/NTC; C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan e C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan. A comparação entre os materiais C1 e C2, e entre C2 e C3 permitiu verificar, respectivamente, o efeito da carga do metal e da natureza do suporte de carbono na eficiência catalítica dos materiais. A comparação de todos com o C4 (já relatado na literatura) permitiu a verificação da metodologia experimental empregada. O efeito da temperatura na eficiência eletrocatalítica foi verificado para o C1, empregando-se as temperaturas de pirólise de 600 – 1000 °C. Os resultados mostraram que o suporte e a concentração do metal influenciam na capacidade catalítica dos materiais. A melhor temperatura de pirólise do C1 para a geração de sítios ativos para a ROM foi 800 °C. Os demais materiais foram tratados a esta temperatura, e a ordem de eficiência observada foi: C4 (Fe(5%)-TPTZ/Vulcan)  $\gg$  C1 (Fe(10%)-Bipy/NTC)  $>$  C2 (Fe(5%)-Bipy/NTC)  $>$  C3 (Fe(5%)-Bipy/Vulcan). Para os materiais não tratados termicamente, a ordem de atividade observada foi: C3 (Fe(5%)-Bipy/Vulcan)  $\approx$  C4 (Fe(5%)-TPTZ/Vulcan)  $>$  C1 (Fe(10%)-Bipy/NTC)  $>$  C2 (Fe(5%)-Bipy/NTC). Os catalisadores C2 e C3 apresentaram uma tendência em reduzir o oxigênio via um mecanismo de  $2e^-$ , enquanto os materiais C1 e C4 por mecanismo de  $4e^-$ . O ligante TPTZ, de algum modo, favoreceu mais a geração de sítios catalíticos eficientes nestes materiais que a Bipy.

**Palavras-chaves:** Redução de Oxigênio. Eletrocatalise. Célula a Combustível.



## ABSTRACT

This work consisted in the preparation and study of catalytic activity for reduction of molecular oxygen (ROM) based on heat-treated coordination compounds with nitrogenated ligands, impregnated on carbon nanosupports (nanotube - NTC, and nanoparticles - Vulcan). The following ions complexes  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$  (2,2'-bipyridine and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine) were synthesized and characterized in solution (electron spectroscopy in the region UV-vis, cyclic voltammetry). The following materials were prepared C1: Fe(10%)-Bipy/NTC; C2: Fe(5%) -Bipy/NTC; C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan and C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan. The comparison between C1 and C2, and between C2 and C3 materials, showed, respectively, the effect of metal loading and the nature of the carbon support on their catalytic efficiency. The comparison among all and C4 (already reported in the literature) allowed the verification of experimental methodology employed. The effect of temperature on the electrocatalytic performance was observed for C1. The following pyrolysis temperatures were used: 600-1000 °C. The results showed that metal loading and the nature of the support influence the catalytic ability of the materials. The best pyrolysis temperature observed to generate active sites in C1 for the ROM was at 800 °C. All materials were treated at this temperature, and the efficiency order observed was: C4 (Fe (5%) -TPTZ/Vulcan) >> C1 (Fe(10%)-Bipy/NTC) > C2 (Fe(5%)-Bipy/NTC) > C3 (Fe (5%) -Bipy/Vulcan). For not heat treated materials, the activity order observed was: C3 (Fe(5%)-Bipy/Vulcan)  $\approx$  C4 (Fe (5%)-TPTZ/Vulcan) > C1 (Fe (10%)-bipy/NTC) > C2 (Fe (5%) -Bipy/NTC). C2 and C3 catalysts showed a tendency to reduce the molecular oxygen according to  $2e^-$  mechanism, while C1 and C4 materials by  $4e^-$  mechanism. For some reason, the TPTZ ligand favored the generation of catalytic sites more efficient than Bipy in these materials.

**Keywords:** Oxygen Reduction. Electrocatalysis. Fuel Cells.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Estrutura molecular da 2,2'-bipiridina (Bipy) .....	05
Figura 4.1 -	Diagrama esquemático da célula eletroquímica .....	14
Figura 4.2 -	Gráfico de Randles-Sevcik. Para o eletrodo artesanal. Condições: $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com $\text{N}_2$ . $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Nanotubo de carbono: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,025, (d) 0,05, (e) 0,075 e (f) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ ; (b) Vulcan: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,025, (d) 0,05 e (e) $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .....	19
Figura 4.3 -	Gráfico de Randles-Sevcik. Para o eletrodo de disco rotatório. Condições: $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com $\text{N}_2$ . $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Nanotubo de carbono: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,015, (d) 0,020 e (e) $0,025 \text{ V s}^{-1}$ ; (b) Vulcan: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,015, (d) 0,020 e (e) 0,025 e (f) $0,030 \text{ V.s}^{-1}$ .....	20
Figura 5.1 -	Espectros eletrônicos em solução hidroalcoólica dos cátions complexos: (I) $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e (II) $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ ( $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) .....	22
Figura 5.2 -	Curva analítica em meio hidroalcoólico para o cátion complexo $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ para a estimativa da absorvidade molar $R = 0,9997$ .....	22
Figura 5.3 -	Voltamogramas cíclicos do eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , na presença de oxigênio com velocidade de varredura do potencial $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico. Eletrodo de grafite pirolítico .....	23
Figura 5.4 -	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ , $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , $C_{\text{Fe}} = 8,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de varredura do potencial $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , (a) sentido catódico e (b) sentido anódico. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrodo de grafite pirolítico .....	23
Figura 5.5 -	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ , $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , $C_{\text{Fe}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de varredura do potencial $10 \text{ mV.s}^{-1}$ (a) sentido catódico (b) sentido anódico. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrodo de grafite pirolítico .....	24
Figura 5.6 -	(a) Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ , $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , $C_{\text{Fe}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , em diferentes velocidades de varredura ( $v = 10, 50$ e $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) e (b) gráfico das correntes ( $i_{\text{pa}}$ e $i_{\text{pc}}$ ) em função de $v^{1/2}$ .....	26
Figura 5.7 -	O processo redox da redução da quinona e oxidação da hidroxiquinona ..	27
Figura 5.8 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) com oxigênio (b) desaerado com $\text{N}_2$ por 10 min. $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura do potencial $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico .....	28
Figura 5.9 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan XC 72 R: (a) com oxigênio (b) desaerado com $\text{N}_2$ por 10 min. $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura do potencial $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico .....	28
Figura 5.10 -	Voltamogramas cíclicos dos suportes com oxigênio, (a) vulcan (b) nanotubo de carbono. $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura do potencial $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico .....	30
Figura 5.11 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, (a) com	

	oxigênio, (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	31
Figura 5.12 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, (a) com oxigênio, (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio, t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	32
Figura 5.13 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, (a) com oxigênio, (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	32
Figura 5.14 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C4: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, (a) com oxigênio, (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	33
Figura 5.15 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC) com oxigênio, (a) nanotubo de carbono, (b) KCN 0,0400 g e (c) KCN 0,1100 g. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	35
Figura 5.16 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan com oxigênio (a) Vulcan, (b) KCN 0,0400 g e (c) KCN 0,1100 g. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	35
Figura 5.17 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) KCN 0,0400 g com oxigênio e (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	36
Figura 5.18 -	Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) KCN 0,1100 g com oxigênio e (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	36
Figura 5.19 -	Efeito do tratamento térmico na eficiência catalítica para C1: Fe(10%)-Bipy/NTC. A velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	37
Figura 5.20 -	Varição dos parâmetros (■) E <sub>o</sub> e (○) i <sub>d</sub> para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, em função da temperatura de pirólise. Dados extraídos da Fig. 5.19 .....	38
Figura 5.21 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) com oxigênio (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	39
Figura 5.22 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, tratado termicamente a 800 °C (a) com oxigênio (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	40
Figura 5.23 -	Voltamogramas cíclicos do catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan, tratado termicamente a 800 °C, (a) com oxigênio (b) desaerado com N <sub>2</sub> por 10 min. t = 25,0 ± 0,1 °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s <sup>-1</sup> , sentido catódico .....	40
Figura 5.24 -	Voltamogramas cíclicos para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN <sup>-</sup> (b) presença de	

- CN<sup>-</sup> 0,0400 g (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico ..... 42
- Figura 5.25 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN<sup>-</sup> (b) presença de CN<sup>-</sup> 0,0400 g (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico ..... 42
- Figura 5.26 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN<sup>-</sup> (b) presença de CN<sup>-</sup> 0,0400 g (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico ..... 43
- Figura 5.27 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN<sup>-</sup> (b) presença de CN<sup>-</sup> 0,0400 g (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico ..... 43
- Figura 5.28 - Curvas de polarização do catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 400, (e) 600, (f) 900, (g) 1600 e (h) 2000 rpm ..... 45
- Figura 5.29 - Curvas de polarização do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 200, (b) 400, (c) 600, (d) 900, (e) 1600 e (f) 2000 rpm ..... 46
- Figura 5.30 - Curvas de polarização do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 600, (e) 900, (f) 1600 e (g) 2000 rpm ..... 46
- Figura 5.31 - Curvas de polarização do catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 400, (b) 600, (c) 900, (d) 1600 e (e) 2000 rpm ..... 47
- Figura 5.32 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.28 ..... 48
- Figura 5.33 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.29 ..... 48
- Figura 5.34 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.30 ..... 49
- Figura 5.35 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.31 ..... 49
- Figura 5.36 - (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V.  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  ..... 51
- Figura 5.37 - (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>.

	Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$ .....	52
Figura 5.38 -	(a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C, em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol.L <sup>-1</sup> e na presença de íons $\text{CN}^-$ . Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$ .....	53
Figura 5.39 -	(a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C, em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol.L <sup>-1</sup> e na presença de íons $\text{CN}^-$ . Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$ .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 –	Materiais sintetizados e suportados nanotubos (NTC) e nanopartículas de carbono (Vulcan Black) e suas respectivas cargas de metal .....	16
Tabela 5.1 –	Parâmetros eletroquímicos para os íons complexos $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ . Potenciais expressos em relação ao ENH. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Dados obtidos a partir do gráficos das Figuras 5.4 e 5.5 .....	24
Tabela 5.2 –	Atividades catalíticas observadas para os suportes quanto a redução do oxigênio molecular .....	29
Tabela 5.3 -	Resumo dos potenciais ( $E_0$ e $E_p$ x ENH) relativos à redução do oxigênio molecular para catalisadores sem tratamento térmico .....	33
Tabela 5.4 -	Parâmetros eletroquímicos para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC em função da temperatura de pirólise .....	38
Tabela 5.5 -	Parâmetros eletroquímicos relativos a redução do oxigênio molecular para os diversos catalisadores preparados a temperatura ambiente e tratados termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	41
Tabela 5.6 -	Parâmetros eletroquímicos relativos a redução do oxigênio molecular para os diversos catalisadores tratados termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , na presença e ausência de íons $\text{CN}^-$ .....	44
Tabela 5.7 -	Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os catalisadores tratado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dados extraídos das Figura 5.32-5.35 .....	50
Tabela 5.8 -	Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os catalisadores tratado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e na presença de íons $\text{CN}^-$ . Dados extraídos das Figura 5.36-5.39 (b) .....	55

## LSTA DE ABREVIATURAS

A:	Área do eletrodo de trabalho
Bipy:	2,2'-bipiridina
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
C:	Suporte vulcan
C1:	Fe(10%)-Bipy/NTC
C2:	Fe(5%)-Bipy/NTC
C3:	Fe(5%)-Bipy/C
C4:	Fe(5%)-TPTZ/C
C <sub>o</sub> :	Concentração do íon complexo
Pc:	Ftalocianina
D <sub>o</sub> :	Coefficiente de difusão
E <sub>pa</sub> :	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub> :	Potencial de pico catódico
E <sub>1/2</sub> :	Potencial de meia onda
E <sub>o</sub> :	Potencial onde se tem o início da onda de redução do oxigênio
E <sub>p</sub> :	Potencial que expressa a voltagem no máximo do pico da redução
EDR:	Eletrodo de Disco Rotatório
EGP:	Eletrodo de Grafite Pirolítico
ENH:	Eletrodo Normal de Hidrogênio
F:	Constante de faraday (96487 C.mol <sup>-1</sup> )
Ac:	Acetato
Phen:	1,10-fenantrolina
TMPP:	Tetra metoxi fenil porfirina
TMPPCl:	Cloreto de tetra metoxi fenil porfirina
i <sub>pa</sub> :	Corrente de pico anódico
i <sub>pc</sub> :	Corrente de pico catódico
i <sub>d</sub> :	Densidade de corrente
i <sub>k</sub> :	Corrente cinética
i <sub>p</sub> :	Corrente de pico expresso em ampere
INP:	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
k:	Constante de velocidade

n:	Número de elétrons
NTC:	Nanotubo de carbono
PVC:	Polivinila
ROM:	Redução do Oxigênio Molecular
solv:	Solvatação
SDS:	Dodecil sulfato de sódio
TPTZ:	2,4,6-Tris(piridil)-1,3,5-Triazina
v:	Velocidade de varredura
VC:	Voltametria Cíclica
$\nu$ :	Viscosidade cinemática do eletrólito ( $1,02 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\Gamma$ :	Densidades de sítios catalíticos do material



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRAC</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1.0 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>01</b>
<b>2.0 OBJETIVOS</b> .....	<b>06</b>
<b>2.1 Objetiivo Geral</b> .....	<b>06</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>06</b>
<b>3.0 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>07</b>
<b>3.1 Catalisadores de Metais não-nobres Fe-N/C e Co-N/C</b> .....	<b>07</b>
<b>3.2 Metal Precursor, Efeito da Carga do Metal e Ligantes Nitrogenados</b> .....	<b>08</b>
<b>3.3 Suporte de Carbono</b> .....	<b>09</b>
<b>3.4 Tratamento Térmico</b> .....	<b>10</b>
<b>3.5 Estabilidade dos Catalisadores em Soluções Ácidas em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)</b> .....	<b>11</b>
<b>4.0 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>13</b>
<b>4.1 Reagentes e Soluções</b> .....	<b>13</b>
<b>4.2 Equipamentos</b> .....	<b>13</b>
<b>4.3 Preparação dos Íons Complexos</b> .....	<b>14</b>
<b>4.3.1 Síntese do <math>[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}</math></b> .....	<b>14</b>
<b>4.3.2 Síntese do <math>[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}</math></b> .....	<b>15</b>
<b>4.4 Preparação dos Catalisadores</b> .....	<b>16</b>
<b>4.4.1 Impregnação</b> .....	<b>16</b>
<b>4.4.2 Tratamento Térmico</b> .....	<b>17</b>
<b>4.5 Preparação do Eletrodo de Trabalho</b> .....	<b>17</b>
<b>4.6 Medidas Eletroquímicas</b> .....	<b>17</b>
<b>4.7 Avaliação da Área Eletroquímica Ativa dos Suportes Nanotubo de Carbono e Vulcan</b> .....	<b>18</b>
<b>5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>5.1 Espectros nas Regiões do Ultravioleta e do Visível</b> .....	<b>21</b>

<b>5.2 Estudos de Voltametria Cíclica .....</b>	<b>22</b>
<b>5.2.1 Eletrólito e Cátions Complexos .....</b>	<b>22</b>
<b>5.2.2 Nanosportes de Carbono .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.3 Catalisadores sem Tratamento Térmico .....</b>	<b>30</b>
<b>5.2.4 Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Catalítica .....</b>	<b>37</b>
<b>5.2.5 Estudos com Eletrodo de Disco Rotatório .....</b>	<b>44</b>
<b>6.0 CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS .....</b>	<b>57</b>
<b>8.0 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea, apesar dos avanços científicos e tecnológicos, enfrenta severas crises sociais, políticas e econômicas. Para os mais pessimistas, vivemos a era da agonia dos sistemas. O capitalismo, por um lado, desregrado e abusivo, convulsiona em greves, recessões, falência de multinacionais, queda das bolsas, etc, revelando a fragilidade e a turbulência pela qual passa o sistema financeiro mundial. Por outro lado, o socialismo, se não banido do planeta após a queda do socialismo soviético, sobrevive em alguns poucos países (Cuba, por exemplo), mas acusado de usar a repressão e o poder do Estado para se sustentar. Entretanto, tanto em um como em outro caso, dois fatos chamam a atenção: ambos apresentam grande parte da população nas margens da sociedade (pobreza e miséria), o que questiona a factibilidade dos sistemas, e o desenvolvimento está atrelado as formas semelhantes de produção de energia, as quais têm diversas implicações ambientais. Países ditos desenvolvidos e países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, assim como as classes mais e menos favorecidas dentro de um mesmo país, não apenas consomem quantidades diferentes de energia (os pobres consomem menos), mas também formas diferenciadas. [1-4]

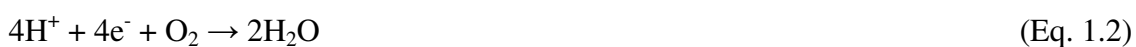
Dentre as diversas fontes de energia, aquelas apontadas como viáveis economicamente, isto é, que garantem o lucro das grandes corporações e o *status quo* da sociedade, são os combustíveis fósseis. A queima destes combustíveis (eletricidade, indústria e transportes), entretanto, é apontada como a principal causa do aquecimento global e das mudanças climáticas, além das chuvas ácidas e da poluição atmosférica (particulados, compostos orgânicos voláteis, smog, etc).

Se a falência deste modelo de desenvolvimento energético, estruturado e sustentado nos combustíveis fósseis, pode ser constatada a partir dos efeitos negativos (enchentes, secas, poluição urbana, etc) oriundos da má exploração e uso seculares deste recurso, caos maior poderá ser imaginado também a partir da esgotabilidade destas fontes, sem outras que lhes substituam. De acordo com alguns especialistas [3,4], as reservas destes combustíveis, isto é, a quantidade conhecida e que pode ser explorada comercialmente, são limitadas e problemáticas. Limitadas, por se tratarem de recursos não renováveis, cujo pico de exploração (metade das reservas) está previsto para algo em torno de 2020, e problemáticas porque estão concentradas em poucos países (monopólio) e as áreas são consideradas de conflito.

Assim, é de muito interesse o desenvolvimento de formas alternativas de energias, principalmente as baseadas em recursos renováveis, que possam ser descentralizadas e democráticas, e que primem pela conservação do meio ambiente, isto é, que sejam limpas.

Dentre as diversas formas alternativas, uma das mais promissoras é a denominada células a combustível ou células de energia. Estes sistemas são geradores eletroquímicos que promovem a conversão direta da energia química (armazenada nos reagentes) em energia elétrica. Como vantagens desta tecnologia, citam-se [5-9]: a alta eficiência, já que não apresentam as limitações impostas pelo ciclo de Carnot às máquinas térmicas; a flexibilidade de combustível, hidrogênio sendo o mais visado, mas funcionando também com álcoois e hidrocarbonetos; o funcionamento contínuo, desde que sejam mantidos os fluxos do combustível e do oxidante; alta densidade de energia e, a baixa emissão de poluentes, ou zero de emissões.

A título de exemplificação, consideraremos as células a combustível com membranas trocadoras de prótons ou com membrana de eletrólito polimérico (PEMFC – polymer electrolyte membrane fuel cell). Estes sistemas funcionam a baixa temperatura (50 – 100 °C), e geralmente empregam  $H_{2(g)}$  e  $O_{2(g)}$  (ar) como combustível e oxidante [10]. O hidrogênio é cataliticamente oxidado (Eq. 1.1) e os prótons resultantes são transportados, através da membrana polimérica, para o catodo, onde se combinarão com o oxigênio para a formação de água (Eq. 1.2).



Portanto, como reação geral, ocorre a formação de água e de calor, e tais sistemas são designados por limpos, sistemas verdes, ou ainda, ambientalmente amigáveis. Neste processo, os elétrons produzidos no anodo são conduzidos para o catodo por meio de um circuito externo e, durante este trajeto, podem ser convenientemente empregados para realização de trabalho.

Apesar das vantagens e de enormes esforços e investimentos feitos no setor, alguns problemas ainda persistem e precisam ser superados para que tais fontes de energia encontrem mercado. Dentre eles, podemos citar o elevado custo dos componentes, a durabilidade da

tecnologia, e o estabelecimento de uma infraestrutura para reabastecimento, no caso de emprego em veículos ou outras fontes móveis. [7-11]. Diretamente relacionada com os dois primeiros fatores e, portanto, crucial para a viabilidade do processo eletroquímico e a difusão da tecnologia, está a questão dos eletrocatalisadores. Infelizmente, os mais eficientes até o momento (menores sobrepotenciais, maior resistência e estabilidade em meio ácido, e maior conversão), tanto para as reações do anodo, quanto do catodo, são à base de platina (Pt), o qual é um metal nobre, de elevado custo e pouco abundante. Não há dúvidas de que esta tecnologia só estará disponível para a comercialização em larga escala quando independer deste elemento. Atualmente, com o objetivo de substituir a platina, duas abordagens têm sido aplicadas: o emprego de outro metal nobre, a exemplo do Pd e do Ru; e o emprego de catalisadores livres de platina e de outros metais nobres, os quais não são suscetíveis ao aumento demasiado do preço, sob a circunstância de alta demanda [6]. Outra abordagem do problema tem sido a minimização da quantidade de platina presente no catalisador, seja pela melhor distribuição do metal sobre o suporte ou na formação de ligas com outros metais [7-9].

Das duas semi-reações apresentadas (Eq. 1.1 e 1.2), a reação de redução do oxigênio molecular (ROM) apresenta uma maior complexidade cinética e elevado sobrepotencial [6], requerendo cuidados e atenção especiais. Por este motivo, a carga de Pt é geralmente, quatro vezes superior no catodo que no anodo.

Na prática, a ROM nem sempre acontece de acordo com a Eq. 1.2, com a formação direta da água, conforme um mecanismo por  $4e^-$ . É possível também que haja a formação do peróxido de hidrogênio (mecanismos por 2 elétrons – Eq. 1.3 e 1.4), o que é indesejável por ser menos eficiente e agredir o eletrodo [5].



Ainda que nenhum catalisador isento de platina tenha apresentado viabilidade econômica para a redução do  $O_2$ , isto é, sejam ativos e estáveis suficientes para aplicações práticas, os materiais baseados em compostos de coordenação, especificamente os de Fe e Co com ligantes nitrogenados, dispersos em nanocarbono e tratados termicamente, vêm apresentando resultados promissores [7,9,12-29]. Estes catalisadores costumam ser bastante ativos, de baixo custo e, ao contrário da platina, tolerantes quanto à presença de alcoóis, o que é um aspecto positivo para células cujo combustível é o metanol ou etanol. Além do mais,

muitos deles são capazes de promover a redução do oxigênio molecular por um mecanismo de  $4e^-$  [7,12,14,18,21,25], isto é, sem a formação do peróxido, o que aumenta a eficiência da célula e a durabilidade do catalisador. Esses fatos são motivadores para que se continuem as pesquisas com esses materiais. Infelizmente, são instáveis em meio ácido e a durabilidade é baixa.

Diversos fatores influenciam na atividade catalítica e estabilidade destes materiais. Dentre eles, destacam-se: o tipo de suporte empregado [7-9,20-21,23-24,26-27], a presença de ligantes nitrogenados [7,9,14,20,21,22,26-27,29], a natureza do centro metálico [7,9,18,20,21 ], e o tratamento térmico [7-9,14,18,20-23,26-28].

A escolha do suporte é crítica e é reconhecida a necessidade do estabelecimento de suportes que permitam uma melhor e maior distribuição das espécies ativas em sua superfície, assim como uma resistência maior a corrosão química e eletroquímica. Além do mais, devem apresentar uma alta condutividade elétrica e molhabilidade (hidrofílico) [30]. Compostos nitrogenados e íons de metais de transição, notadamente Fe e Co, têm sido apontados como indispensáveis na geração de sítios catalíticos ativos à reação de redução do oxigênio molecular [9]. O tratamento térmico produz sítios que são mais estáveis em meio ácido que o complexo apenas suportado no carbono. Até o momento, não se sabe ao certo qual a natureza desse sítio catalítico, e a literatura discute ainda se o metal faz ou não parte da estrutura deste sítio. Entretanto, é patente a importância da presença de todos eles para a geração de sítios ativos e, por conseguinte, é importante também o estudo de novas formas de modificar o suporte aumentando, por exemplo, a quantidade de grupos nitrogenados na sua superfície. Acredita-se que se a natureza, estrutura e o mecanismo de reação dos sítios catalíticos forem identificados, novos procedimentos experimentais podem ser projetados e implementados para desenvolver catalisadores mais ativos e duráveis para aplicações de células de combustível. [9]

Deste modo, este trabalho se propõe a preparar materiais não nobres, à base de Fe com ligantes nitrogenados, impregnados em nanopartículas de carbono, e avaliar a capacidade eletrocatalítica quanto a reação de redução de oxigênio molecular.

O íon de metal escolhido foi o Fe(II), por ser um dos mais ativos quanto à reação de interesse deste trabalho [9]. O ligante escolhido foi a bipyridina (Bipy), ver Figura 1.1, basicamente por dois motivos: i) apresentar elevada afinidade pelos íons Fe(II); ii) não ter sido encontrado na literatura nenhum estudo sobre a eficiência do sistema Fe-Bipy/C, tratado termicamente, como eletrocatalisador para ROM. A razão primeira da escolha do ligante

poderia ter relação direta com a estabilidade do sítio formado. Assim, se estudos anteriores mostraram como ativos os catalisadores à base de Fe-TPTZ [7,13,14], o equivalente complexo com a Bipy apresentando maior constante de formação [31], poderia ter alguma influência positiva na geração de sítios catalíticos. Ademais, o presente trabalho também se justifica por não terem sido ainda relatados na literatura catalisadores do tipo M-Bipy/C.

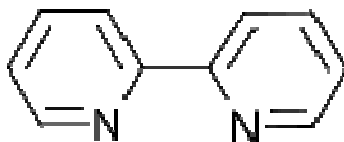


Figura 1.1- Estrutura molecular da 2,2'-bipiridina (Bipy).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral:

Preparar catalisadores e avaliar a atividade electrocatalítica do sistema Fe-Bipy/C, tratado termicamente, quanto a redução do oxigênio molecular.

### 2.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar e caracterizar o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}_{(\text{SolV})}$ ;
- Impregnar o íon complexo em nanopartículas (Carbon Black Vulcan XC 72R) e nanotubos de carbono;
- Efetuar o tratamento térmico dos materiais obtidos (600 – 1000 °C);
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais tratados termicamente;
- Verificar o efeito da quantidade de metal (5 e 10%) na atividade catalítica;
- Comparar as atividades dos materiais obtidos com a do sistema Fe-TPTZ/C (Vulcan).



### 3.0 REVISÃO DA LITERATURA

Há várias décadas que a célula a combustível, provável substituto dos combustíveis fósseis, devido suas vantagens como: alta conversão de energia, flexibilidade de combustíveis, baixa ou zero de emissões de poluentes, vem sendo estudada [7,9,12,13]. A Reação de Redução do Oxigênio Molecular (ROM) é considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua função em conversores eletroquímicos de energia e em vários processos industriais. Essa reação é um desafio para eletroquímicos devido a sua complexidade cinética e a necessidade de melhores catalisadores [5].

#### 3.1 Catalisadores de metais não-nobres Fe-N/C e Co-N/C

Catalisador a base de metal não-nobre, com ligantes nitrogenados, suportado em carbono e tratado termicamente, nos últimos anos tem gerado um grande número de investigações no desenvolvimento de eletrocatalisadores catódicos para reação de redução do oxigênio molecular (ROM). Esse interesse ocorre por causa de sua razoável atividade, notável seletividade e além de muitos desses catalisadores poderem catalisar o oxigênio formando água num processo de quatro elétrons ( $4e^-$ ) sem produção significativa de peróxido de hidrogênio [7,9,12]. Especificamente, macrociclos nitrogenados (N), com metal (Fe e Co), apresenta bom rendimento em sua atividade, estabilidade e seletividade. Estão diretamente ligados à estrutura do catalisador, que varia de acordo com as condições de preparo, a síntese do método, estrutura do ligante, o suporte de carbono e o tratamento térmico [9].

Bezerra *et al.* [9], em sua revisão de literatura mostra muito bem a evolução desses catalisadores até os dias atuais. No início com Jasinski [9,25], o metal era coordenado ao ligantes, posteriormente, novos estudos mostraram que esses complexos são instáveis em meio ácido, portanto, inadequado para uso em células a combustível. Anos depois, a descoberta do tratamento pirolítico em atmosfera inerte provoca aumento significativo da atividade e estabilidade dos complexos. Logo após, Gupta *et al.* [9,17] precursor preparou um catalisador com ligante nitrogenado (macrociclos- $N_4$ ) para a reação de redução do oxigênio molecular (ROM). Após isso, os cientistas vêm tentando preparar catalisadores mais estáveis e ativos, usando um grande aparato de tecnologias para descobrir a essência dos sítios ativos. Porém, hoje já se sabe que existem quatro parâmetros importantes como: o metal precursor, o ligante, o suporte de carbono e o tratamento térmico.

### 3.2 Metal precursor, efeito da carga do metal e Ligantes Nitrogenados

Vários eletrocatalisadores já foram preparados usando metais como Fe e Co ligados a compostos nitrogenados suportados em carbonos e tratados termicamente (Fe-N/C e Co-N/C) como: organometálico (ferroceno) ou quelatos de metal-N<sub>4</sub> (Fe ou CoPc, FePhen), ou sais simples, tais como o sulfato ou acetato entre outros [7,9,15]. Sabe-se que a natureza do centro metálico no precursor desempenha um papel fundamental na melhoria da atividade após tratamento térmico e que o Co e Fe apresentam os melhores resultados, sendo que o Fe inicia em potenciais mais positivos que o Co em meio ácido e ambos apresentam resultados equivalentes em meios alcalino [9].

Dodelet *et al.* [15,16,20,21,22,32-34] confirma que a presença do nitrogênio é um componente necessário para gerar sítios ativos no catalisador. As fontes mais comuns são amônia, acetonitrila, pirrol, polímeros contendo N e compostos de carbono modificado com N [7,9].

Outro fator importantíssimo na atividade catalítica é a carga do metal utilizado, sendo este dependente do precursor metálico, do tipo de ligante nitrogenado, do suporte utilizado (propriedades superficiais) e as condições do tratamento térmico. Podemos destacar três partes: no início, a atividade aumenta com o aumento da carga, saturado (meio), é a melhor atividade (otimização da carga do metal) e por fim o excesso de carga de metal, o potencial é muito baixo (o excesso de metal foi transformado em clusters metálico, que são grafitizados não possuem atividade para ROM) [9]. Bron *et al.* [9,18] encontraram 2% em peso para otimização do [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Já Lefèvre *et al.* [9,22] observaram um percentual semelhante usando FeTMPPCl, mas apenas 0,2% em peso quando o precursor utilizado foi FeAc. Bezerra *et al.* [9] atribuiu a diferença nos valores de carregamento para otimização do metal observado quando são utilizados vários precursores à diferença em afinidades dos precursores e os seus graus de dispersão em suportes.

Têm sido proposto a presença de dois sítios possíveis nos catalisadores FeN<sub>4</sub>/C e FeN<sub>2</sub>/C, o último é o local mais ativo ROM [7,9,14]. A correlação entre abundância FeN<sub>2</sub>/C, a voltagem máxima no pico de redução (E<sub>p</sub>), o número de elétrons (n), o percentual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e a carga de metal para FeTMPP/C são parâmetros dependentes da carga do metal [9]. O Metal carregado também pode afetar o grau em que a superfície do suporte de carbono é coberta, resultando em uma mudança na área específica de superfície do suporte [9,32]. Através da técnica de BET (Brunauer-Emmett-Teller), pode detectar que a área superficial diminui

linearmente com o aumento da carga do Fe. Utilizando o tratamento pirolítico para FeTMPPCI/C, foi levantado a hipótese de que tanto as partículas metálicas poderiam obstruir os poros do suporte, ou o quelato de metal ou de seus fragmentos pode interferir quimicamente para a superfície do suporte [9].

### 3.3 Suporte de Carbono

O suporte de carbono é outro parâmetro importante que afeta a atividade e estabilidade do tratamento térmico dos macrociclos de metais. Podemos citar alguns suportes mais utilizados da literatura: Negro de carbono (Carbon Black), Vulcan XC 72R (mais usado) [15,18,19,22,29,35], Black Pearls, também bastante usado [7,12,14,19], Acetylene Black, KetjenBlack, Printex XE-2 [19], SRC; Carbono ativo (Active carbon), Norit SX Ultra [27,28], P33, RB carbon e Grafite (Graphite): HS 300, KS6. Bezerra *et al.* [9] apresenta uma tabela mais detalhada sobre os catalisadores mais usados, sendo que o primeiro é o carbon Black (Vulcan > Pearls > Acetylene). O segundo tipo de suporte mais usados são os carbonos ativos e por fim os grafites. As propriedades da superfície do suporte de carbono têm efeito significativo sobre o grau de dispersão do catalisador, superfícies de carbonos heterogêneos tiveram maior área superficial que as homogêneas. Foi reconhecido também que diferentes materiais de carbono apresentam diferentes propriedades, como área superficial, porosidade, ordenação (cristalinidade), condutividade elétrica e atividade para ROM [9]. A superfície contendo N varia de um suporte para outro, provavelmente resultantes de diferentes atividades ROM. Xin *et al.* [36] empregaram nanotubos de carbono (NTCs) ao invés de Vulcan, para os catalisadores de platina. Em comparação, catalisadores suportados em NTC foram mais ativos na ROM, o que foi atribuído exclusivamente a estrutura e propriedades elétricas, bem como o elevado grau de pureza dos nanotubos de carbono. Além disso, os NTCs são mecanicamente estável e altamente resistentes à maioria dos produtos químicos corrosivos. Foi observado também que o teor de N na superfície do carbono suporte parece ser um fator chave para a preparação de eletrocatalisadores ativos para ROM [9,20,33]. Sabe-se que o tratamento térmico dos suportes de carbonos íons metálicos na presença de precursores contendo N pode efetivamente produzir sítios catalíticos ativos [7,9,15,19]. Alguns estudos [9,37,38] com suporte de carbono foram pré-tratados com HNO<sub>3</sub> antes do tratamento térmico na presença de um precursor contendo N. Quando essa medida foi tomada, maior atividade para ROM foi observada. Foi explicado que o carbono oxidado na superfície tem mais oxigênio baseado em

funcionalidades, tais grupos como quinona. Estes grupos favorecem a adsorção de aminas e aumentam a polaridade do suporte de carbono. Isto leva a uma melhor dispersão de íons metálicos sobre a superfície, resultando em maior atividade catalítica para ROM [9].

Em síntese, pode-se reconhecer que o suporte de carbono desempenha um papel fundamental na obtenção de catalisadores altamente ativos para ROM. Contudo, todos os parâmetros relacionados com as características de carbono, o mais importante parece ser o teor de N na superfície do catalisador suportado. Quanto maior o teor de N, maior será a concentração do sítio catalítico. Essa alta na concentração do sítio catalítico sobre a superfície do catalisador leva à maior atividade ROM [9].

### 3.4 Tratamento Térmico

Sabe-se que o tratamento térmico possui efeitos benéficos sobre a atividade e estabilidade dos catalisadores. Porém, apesar de décadas de pesquisa, a identificação dos sítios ativos, ainda não são totalmente compreendidos, havendo quatro modelos para explicar o efeito [9].

- (1) melhorar a dispersão do quelato no suporte;
- (2) catalisar a formação de um tipo especial de carbono, o qual será ativo na formação do sítio catalítico;
- (3) gerar a espécie  $M-N_x$ , e
- (4) promover uma reação entre a espécie  $M-N_x$  e o suporte.

Alguns trabalhos favorecem uma explicação combinando modelos (3) e (4), com a hipótese de que a destruição parcial dos complexos de metais durante a pirólise e a formação das estruturas secundárias contendo  $M-N/C$  é responsável pela a atividade catalítica [9]. Outros favorecem o modelo (2), que afirma que o átomo de metal não faz parte do sítio ativo, embora seja essencial para a geração de tais estruturas ativas [9]. Aqueles modelos do suporte (1) especularam que adsorvido as formas macrocíclos, várias ligações com o suporte durante o tratamento térmico, podem melhorar a estabilidade do catalisador (destruição oxidativa e hidrólise). A principal causa para o aumento da atividade é a polimerização de quelatos durante o tratamento térmico, o qual facilita a transferência de elétrons do carbono suporte para  $O_2$ . Assim, os sítios ativos devem ser unidades de  $M-N_4$  e  $M-N_2$ , dependendo da temperatura do tratamento térmico [9]. O grupamento  $MN_4/C$  é mais abundante em baixas temperaturas de pirólise (abaixo de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), e favorecendo a redução do oxigênio molecular

para  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já os grupamentos  $\text{MN}_2/\text{C}$  podem ser formados a temperaturas cerca de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e tem tanto a atividade catalítica como a seletividade para o caminho do mecanismo  $4e^-$  para a produção de água. Muitos autores concordam que a temperaturas mais elevadas, as partículas de metal podem ser formadas no interior do carbono, mostrando insignificante atividade catalítica ROM [9]. Os sítios catalíticos pós o tratamento térmico são semelhantes, não importando o precursor, sendo evidenciada por varias técnicas como a Voltametria Cíclica (VC) e Eletrodo de Disco Rotatório (EDR) [9]. Existe ainda a possibilidade de um terceiro sítio catalítico, óxido metálico, que mostrou menor atividade catalítica [9,20]. Ainda existe dúvida de que o metal seja um componente do sítio ativo, podendo atuar como participante secundário ou agente catalisador do crescimento na formação de carbono ativo [9].

Atualmente já se sabe que o tratamento térmico é um passo primordial para que esses catalisadores (M-N/C) sejam viáveis, pois aumenta de forma significativa sua atividade e estabilidade.

### **3.5 Estabilidade dos catalisadores em soluções ácidas em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)**

Um catalisador catódico favorável para ROM da célula combustível deve ser capaz de catalisar um processo direto de quatro elétrons ( $4e^-$ ). Catalisadores não-nobres tratados termicamente podem gerar um mecanismo ROM via, de quase, quatro elétrons. Além de sua estabilidade catalítica aumentar significativamente. A maior estabilidade depende fortemente da temperatura do tratamento térmico [9]. O aumento da estabilidade com o aumento da temperatura é normalmente atribuída à formação de uma camada de carbono em torno das partículas de metal [9].

No entanto, comparando com catalisadores Pt/C, a estabilidade dos catalisadores tratados termicamente ainda é baixa, particularmente aplicadas em células a combustível. Muitos esforços estão sendo feitos para melhorar a estabilidade. Estudos mostraram que foram preparados vários catalisadores baseados em Fe para testes de estabilidade dos catalisadores. Mesmo o melhor catalisador, que produzia peróxido de apenas uma pequena quantidade de 3% (em 0.5 V, vs x ENH), que é comparável ao que é produzido pela Pt/C (~2%), mostraram significativa instabilidade [9]. Catalisadores mais estáveis (~300 h), utilizando ferroceno de polivinila (PVC), produziu atividade catalítica pobre quando comparado com catalisadores a base de Pt. Hoje alguns catalisadores ultrapassaram mais de 1000 horas com potencial significativos, é o caso do ligante 2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-

Triazina (TPTZ), tendo como suporte Black Pearls e como metais precursores Co e Fe e tratados termicamente, formando Fe-TPTZ/C (0,88 V, 800 °C e 10-30 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Co-TPTZ/C (0,90 V, 700 °C e 5-20 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a estabilidade foi superior a 3000 horas) [7,12,14].

## 4.0 - PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6·H<sub>2</sub>O, 2,2'-bipiridina, 2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-Triazina, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) foram de grau analítico (Merck, Aldrich) e empregados sem nenhum tratamento prévio.

As soluções foram preparadas com água ultra purificada pelo sistema Nanopure modelo 04741, da Barnstead.

Os suportes de carbono empregados foram dos tipos: nanotubos e nanopartícula (Carbon Black Vulcan XC 72R). Os nanotubos de carbono (NTC) foram sintetizados e gentilmente cedidos pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) [39], e o carbon Black (CB), da CABOT, foi fornecido pelo *Institute for Fuel Cell Innovation* (IFCI), Vancouver-CAN.

O gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), com pureza de 99,999%, foi adquirido da White Martins e empregado nos experimentos eletroquímicos.

Teste preliminares foram realizados com os suportes de carbono, pré-tratados, sob refluxo, com solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e tentativas de modificação com compostos nitrogenados (a exemplo do cristal violeta). Entretanto, comparando as performances destes materiais com os não tratados quanto a ROM, nenhuma alteração significativa foi observada. Portanto, os trabalhos foram conduzidos com os suportes sem tratamentos prévios.

### 4.2 Equipamentos

Os espectros eletrônicos foram registrados em um Espectrofotômetro UV-visível da Varian, modelo Cary 50, em células de quartzo de caminho óptico igual a 1.0 cm.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato modelo CV-50W da Bioanalytical Systems, empregando-se uma célula eletroquímica convencional de vidro, conforme mostrado na Figura 4.1, com compartimentos para (1) eletrodo de trabalho, eletrodo de grafite pirolítico (EGP) artesanal; (2) eletrodo de referência: eletrodo de prata, cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado com KCl 3,0 mol.L<sup>-1</sup> da Bioanalytical Systems; (3) contra-eletrodo: um fio de platina (Pt) com comprimento de 4,0 cm; (4) entrada para gás e (5) tampa de teflon. Todas as medidas foram realizadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> [7,12], sob atmosfera ambiente de oxigênio (1,1 x 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) [40] ou sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>, desaerado por 10 min).

Os ensaios com eletrodo de disco rotatório (EDR) foram conduzidos com o mesmo equipamento eletroquímico acoplado com um sistema rotatório, modelo RDE-1 também da Bioanalytical Systems, Inc. O eletrodo de trabalho, no caso, eletrodo de grafite pirolítico (EGP) da Bioanalytical Systems, Inc;

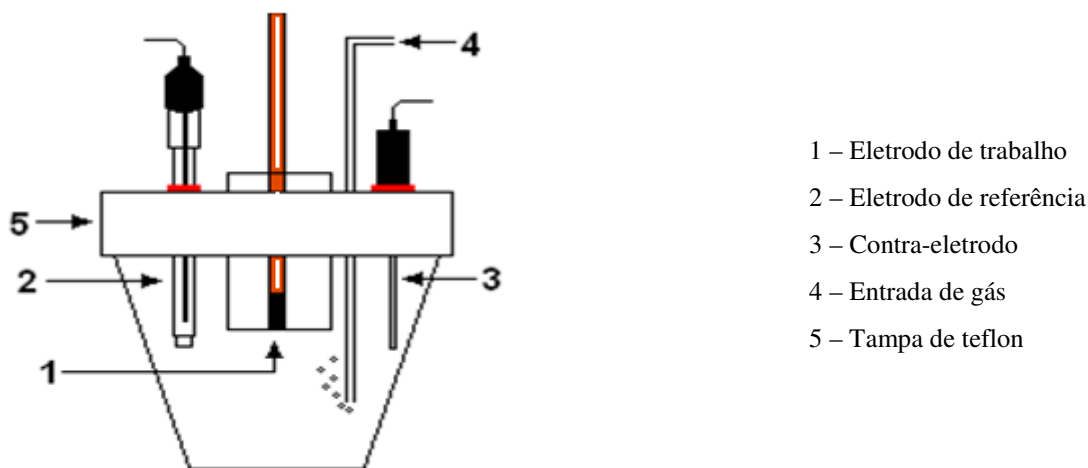


Figura 4.1- Diagrama esquemático da célula eletroquímica.

Para assegurar a agitação constante durante a impregnação dos complexos sobre os suportes de carbono, foi empregada uma bandeja de agitação de marca Schttelsrtuenz, modelo Thys2.

Na secagem dos catalisadores foi empregada uma estufa da Quimis, modelo Q-317 B.

Para o tratamento térmico dos catalisadores, utilizou-se o equipamento Forno da EDG, modelo 10P-S.

### 4.3 Preparação dos Íons Complexos

#### 4.3.1 Síntese do $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$

O íon complexo foi sintetizado de acordo com a literatura [41], mas com pequenas alterações visando facilitar posterior contato do íon complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ , com o suporte durante a etapa da impregnação. A metodologia empregada não requer a precipitação do complexo, o que poderia ser facilmente conseguida pela adição de hexafluorofosfato de sódio.



Em linhas gerais, o procedimento empregado consistiu nas seguintes etapas: (i) solubilização do ligante; (ii) solubilização do metal precursor, e (iii) transferência da solução contendo o íon de metal para a solução contendo o ligante.

Com o objetivo de impregnar 1,0000 g dos suportes com diferentes cargas de metal (5 e 10%), as sínteses foram realizadas envolvendo quantidades distintas dos precursores, mas sempre na mesma proporção M:L (1:3,1).

Em um procedimento típico (carga do metal 10%), uma massa do ligante (867,0 mg; 5,55 mmols da Bipy) é solubilizada em 25,0 mL de solução hidroalcoólica 60%. Em outro recipiente, uma massa correspondente do sal do metal precursor,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (702,2 mg; 1,79 mmol) é dissolvida em 50,0 mL da mesma solução hidroalcoólica. A solução contendo o íon de metal é lentamente transferida, sob agitação, para a solução contendo o ligante, e o sistema permanece sob agitação por 2 h.

Durante a transferência da solução contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  para a solução do ligante, observa-se imediata alteração da cor (incolor para coloração avermelhada), indicando a formação do íon complexo. O período de 2 h estipulado para a agitação após a mistura do ligante com o metal, não é um tempo necessário para a síntese do íon complexo. Entretanto, durante este período e em outro recipiente, o suporte de carbono que receberá esta carga do íon complexo está em contato com solução hidroalcoólica para ambientação e melhor molhabilidade.

#### 4.3.2 Síntese do $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$

O procedimento experimental foi semelhante ao apresentado anteriormente para o íon  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  e de acordo com orientação da literatura quanto a proporção M:L de 1:2,1 [30].

Para exemplificar o procedimento de síntese, consideremos as quantidades necessárias para a impregnação de 1,0000 g de suporte com 5% do metal. Neste caso, 587,2 mg (1,8801 mmol) de TPTZ foram solubilizadas em aproximadamente 3,0 mL de HCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, e diluídos para 20,0 mL com solução hidroalcoólica 60%. Em outro recipiente, 351,2 mg (0,8955 mmol) do sal precursor  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram solubilizados em 50,0 mL de água. Em seguida, sob agitação, a solução contendo o metal foi lentamente transferida para a solução contendo o ligante, permanecendo por 2 h. Durante o contato das soluções, observou-se a mudança de coloração (incolor para azulada), indicativa da formação do íon complexo.

Os íons complexos sintetizados foram caracterizados por espectrofotometria eletrônica Uv-vis.

## 4.4 Preparação dos Catalisadores

### 4.4.1 Impregnação

Os catalisadores foram preparados por impregnação dos íons complexos nos suportes (nanotubos e nanopartículas de carbono) de acordo com a literatura [7,12,14,37].

Notadamente, 1,0000 g do suporte foi colocado em contato, por 24 h e sob agitação constante, com soluções contendo os íons complexos nas concentrações previamente definidas (itens 4.3.1 e 4.3.2), de modo que a carga do metal no catalisador fosse 5 ou 10%.

Anterior à transferência da solução do íon complexo para o meio contendo o suporte, este permaneceu por 2 h em contato com 50,0 mL de uma solução hidroalcoólica. Esta ambientação objetivava facilitar a penetração do solvente nos poros do suporte e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da adsorção do íon na superfície do sólido. Com este mesmo objetivo, isto é, de facilitar o contato da solução com o suporte, e sendo o carvão um material hidrofóbico, foi empregada uma solução etanólica a 60% v/v. a presença da água foi necessária unicamente devido à solubilidade dos materiais em solvente orgânico.

Após o tempo de contato, a suspensão foi mantida em estufa, a 90 °C, para completa evaporação do solvente e deposição dos sais nos suportes [7,12,14].

Os sólidos obtidos estão apresentados resumidamente na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Materiais sintetizados e suportados nanotubos (NTC) e nanopartículas de carbono Vulcan e suas respectivas cargas de metal.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal de Fe (%)</b>
<b>C1:</b> Fe-Bipy/NTC	10
<b>C2:</b> Fe-Bipy/NTC	5
<b>C3:</b> Fe-Bipy/Vulcan	5
<b>C4:</b> Fe-TPTZ/Vulcan	5

#### 4.4.2 Tratamento Térmico

O efeito da temperatura na atividade eletrocatalítica foi investigado para o catalisador Fe(10%)-Bipy/NTC. Este material foi tratado termicamente a temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio, e por um período de 2 h. Inicialmente, o sistema foi desaerado por fluxo de N<sub>2</sub> durante 10 min e, em seguida, a temperatura do forno foi elevada a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> até a o valor desejado. O abaixamento da temperatura foi realizado a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura ambiente, e o material assim tratado foi armazenado em dessecador.

Esse mesmo procedimento foi estendido aos demais sólidos suportados, todavia o tratamento térmico limitou-se unicamente a temperatura de 800 °C, a qual se mostrou mais eficiente para o catalisador Fe(10%)-Bipy/NTC.

#### 4.5 Preparação do Eletrodo de Trabalho

A preparação do ink (tinta catalítica), suspensão do catalisador a ser depositada no eletrodo de trabalho, foi efetuada da seguinte forma: a 5,0 mg do material (suporte, ou catalisador) foram adicionados 1,4 mL de água, 1,0 mL de etanol e 100 µL de náfon. O sistema foi colocado em ultrassom, por 30 min, para homogeneização. Em seguida, 20 µL deste material foram distribuídos na superfície do eletrodo de trabalho, o qual ficou em dessecador até completa secura.

#### 4.6 Medidas Eletroquímicas

Os valores de potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol.L<sup>-1</sup>), entretanto, para fins comparativos, os resultados estão reportados em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Para a conversão dos valores utilizou-se a seguinte equação [42]:

$$E_{h(\text{ENH})} = E_{h(\text{medido})} + 209 - 0,7 (t - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ mV} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde, 209 mV é o potencial de conversão do eletrodo de referência Ag/AgCl em ENH, 0,7 é um fator de correção da temperatura, e  $t$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) em que a medida foi efetuada. Neste trabalho, como as medidas foram efetuadas a  $25 \pm 0,1$   $^{\circ}\text{C}$ , não se utilizou este fator de correção nos cálculos de conversão de unidades.

Os parâmetros eletroquímicos (corrente de pico anódico -  $i_{pa}$ , corrente de pico catódico -  $i_{pc}$ , potencial de pico anódico -  $E_{pa}$ , potencial de pico catódico -  $E_{pc}$ , e potencial de meia-onda -  $E_{1/2}$ ) foram obtidos diretamente dos voltamogramas.

Os experimentos com eletrodo de disco rotatório (EDR) foram realizados nas velocidades de rotação de 50 a 2.000 rpm.

#### 4.7 Avaliação da Área Eletroquímica Ativa dos Suportes Nanotubo de Carbono e o Vulcan

As áreas ativas dos suportes foram avaliadas para os eletrodos de trabalho da Voltametria Cíclica (VC) e para os de Disco Rotatório (EDR), após deposição dos inks contendo os suportes. Em todos os experimentos, empregou-se uma solução desaeada do hexacianoferrato(III) de potássio,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , na concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$   $\text{mol.L}^{-1}$  e em meio  $0,5$   $\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

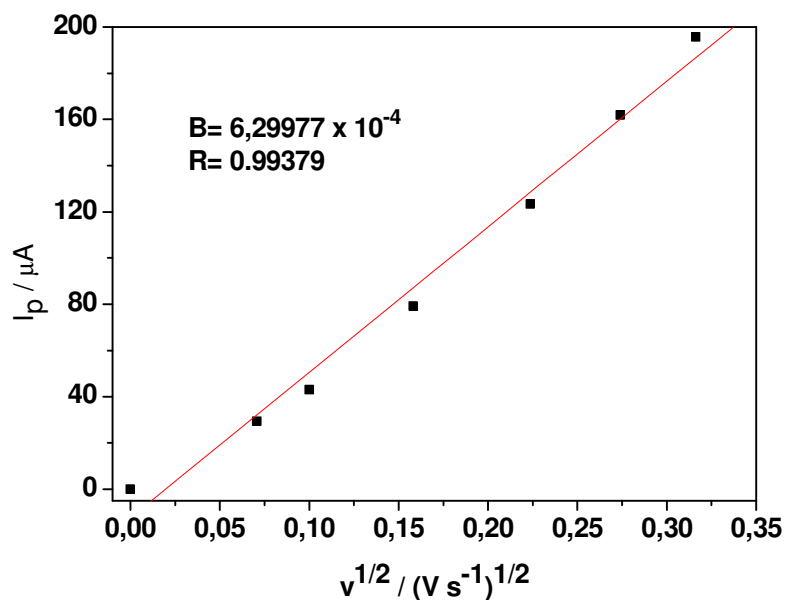
As áreas foram estimadas de acordo com o gráfico de Randles-Sevcik ( $i_p \times v^{1/2}$ ), em diversas velocidades de varredura, de acordo com a Eq. 4.1. [43,44]:

$$i_p = (2,687 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

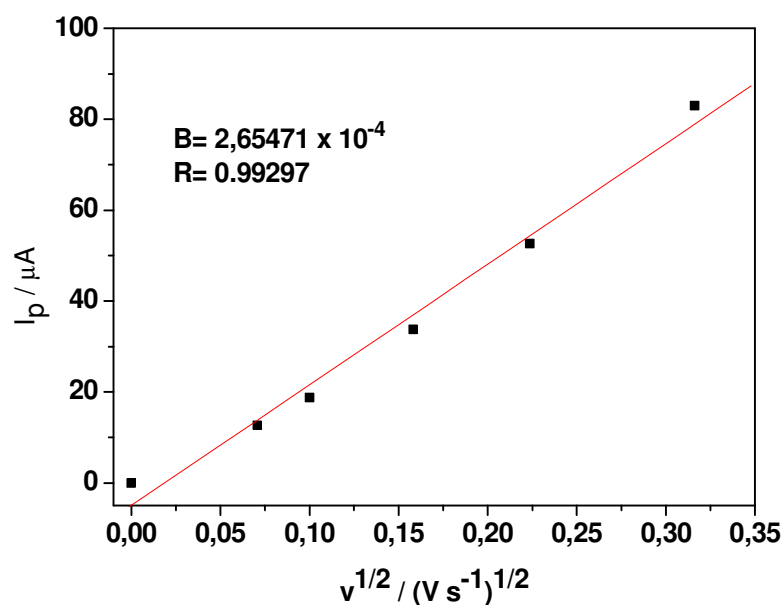
onde:  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo ( $n = 1$ ),  $i_p$  é a corrente de pico expressa em ampere,  $A$  é a área do eletrodo a ser determinada ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  é o coeficiente de difusão ( $6,32 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ) e  $C_0^*$  é a concentração do íon complexo na solução ( $1 \times 10^{-6}$   $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ ) [45].

Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.2 (a) e (b) para o eletrodo artesanal (suportes nanotubo de carbono e o vulcan, respectivamente) e Figura 4.3 (a) e (b) para o eletrodo de disco rotatório (suportes nanotubo de carbono e o vulcan, respectivamente). Com os valores dos coeficientes angulares obtido por regressão linear foi possível estimar as áreas dos suportes, já que os demais parâmetros são conhecidos. Por este modo, os valores obtidos para áreas dos suportes foram: eletrodos empregados nos estudos de VC, 0,932 e 0,393  $\text{cm}^2$

para o nanotubo de carbono e Vulcan, respectivamente; eletrodos empregados nos estudos de EDR, 0,184 e 0,158 cm<sup>2</sup>. Estas áreas foram empregadas nos cálculos das densidades de correntes nos experimentos voltamétricos.

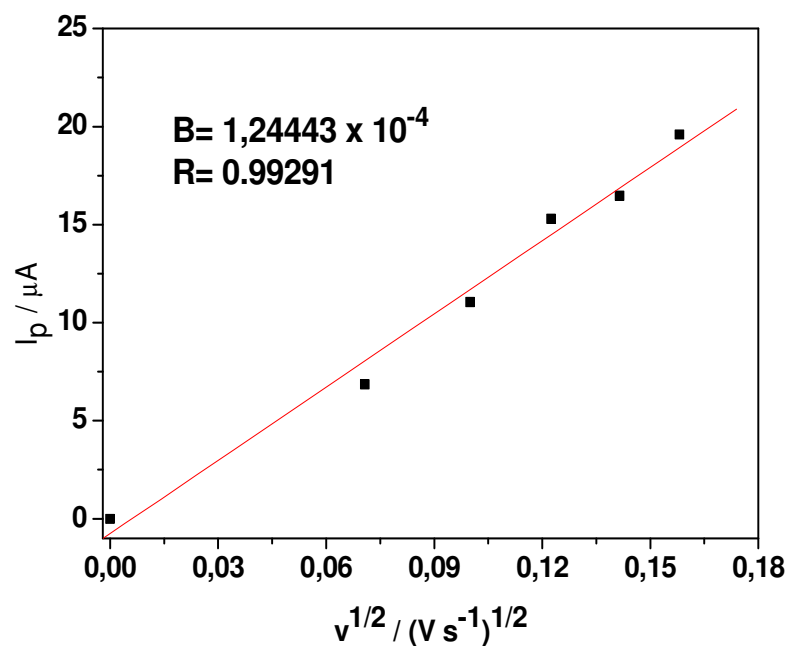


(a)

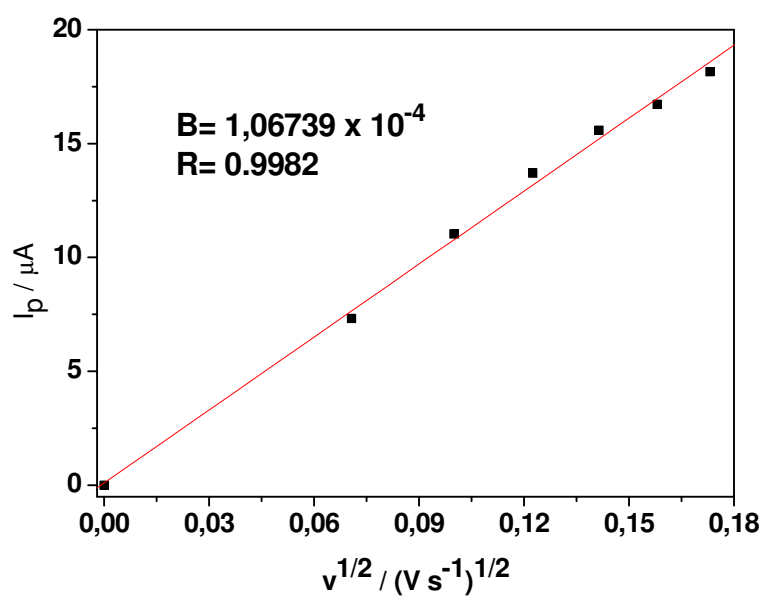


(b)

Figura 4.2 – Gráfico de Randles-Sevcik. Para o eletrodo artesanal. Condições:  $C = 1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; 0,5 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturada com N<sub>2</sub>.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. (a) Nanotubo de carbono: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,025, (d) 0,05, (e) 0,075 e (f) 0,1 V s<sup>-1</sup>; (b) Vulcan: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,025, (d) 0,05 e (e) 0,1 e V s<sup>-1</sup>.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Gráfico de Randles-Sevcik. Para o eletrodo de disco rotatório. Condições:  $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com  $\text{N}_2$ .  $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Nanotubo de carbono: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,015, (d) 0,020 e (e) 0,025  $\text{V s}^{-1}$ ; (b) Vulcan: Velocidades de varredura: (a) 0,005 (b) 0,01, (c) 0,015, (d) 0,020 e (e) 0,025 e (f) 0,030  $\text{V s}^{-1}$ .

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espectros nas Regiões do Ultravioleta e do Visível

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e do visível dos cátions complexos  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$  e  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}_{(\text{aq})}$  estão caracterizados na literatura [35,46-48]. Para ambos, há uma transição bem definida na região do visível, a qual tem sido caracterizada como um processo de transferência de carga metal ligante.

O íon complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$ , conforme literatura e quando em solução aquosa [46], apresenta um máximo em 524 nm, com um valor para a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $8,3 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Para o cátion  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}_{(\text{aq})}$ , estes parâmetros estão reportados, respectivamente, em: 593 nm e  $2,26 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [47]. Existe ainda um segundo pico em 493 nm para o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$ , e um ombro em 525 nm para o cátion  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}_{(\text{aq})}$ , o qual tem sido atribuído a uma interação de natureza vibrônica [46].

Neste trabalho, ambos complexos foram sintetizados em meio hidroalcoólico, e não puramente aquoso. Os seus espectros estão apresentados na Figura 5.1. Assim, é possível alguma alteração nos parâmetros dos espectros eletrônicos, já que o processo de interesse é uma transferência de carga do tipo  $\text{M} \rightarrow \text{L}$ .

Para o  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}_{(\text{solv})}$ , por ser de maior interesse, foram preparadas diversas soluções a partir dos precursores e estimado o coeficiente de absorvidade molar (Figura 5.2). Os dados obtidos para este cátion complexo foram:  $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$  ( $1,15 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e um segundo pico em 490 nm. Como pode ser verificado, bastante próximo aos valores relatados na literatura. Entretanto, para o cátion  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}_{(\text{solv})}$  observou-se uma alteração maior, em relação aos dados da literatura, para os parâmetros espectrais  $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{sh}} = 555 \text{ nm}$ , e  $\epsilon = 1,7 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Estas diferenças podem ser justificadas em função da natureza do solvente.

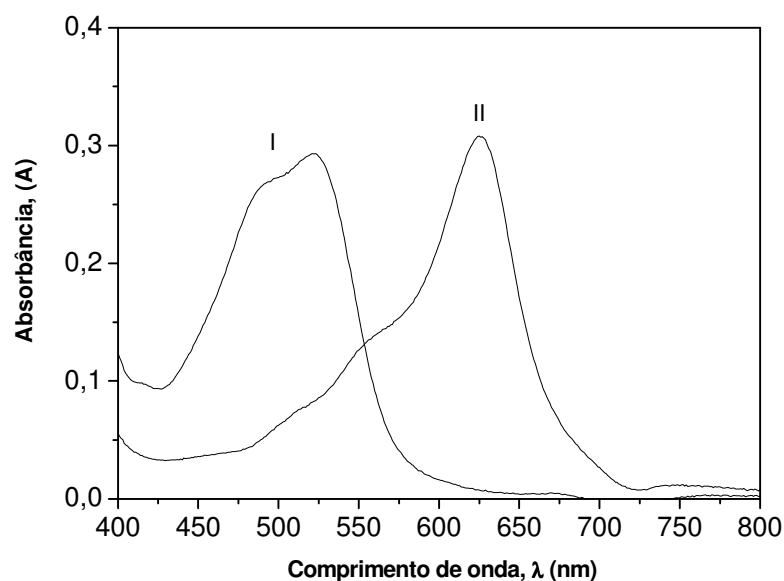


Figura 5.1 - Espectros eletrônicos em solução hidroalcoólica dos cátions complexos: (I)  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  ( $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e (II)  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$  ( $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

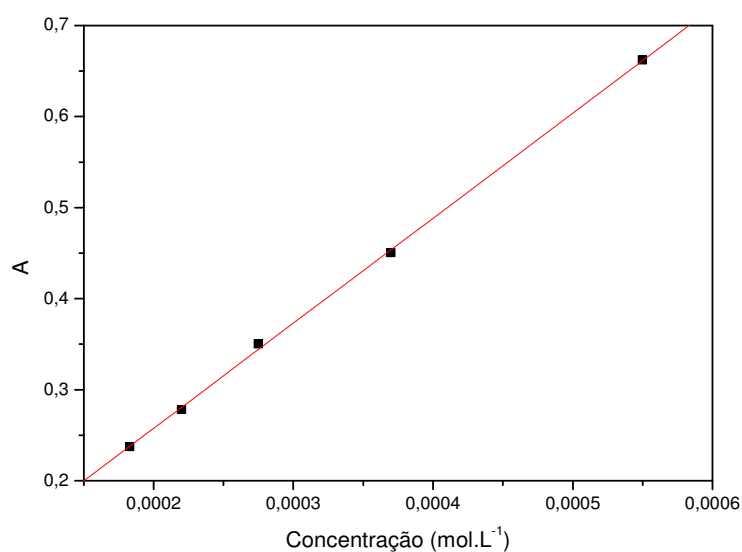


Figura 5.2 - Curva analítica em meio hidroalcoólico para o cátion complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  para a estimativa da absorvidade molar  $R = 0,9997$ .

## 5.2 Estudos de Voltametria Cíclica

### 5.2.1 Eletrólito e Cátions Complexos

O eletrólito empregado em todos os ensaios eletroquímicos foi o  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , a semelhança de outros trabalhos na literatura [7,12,49-52]. Na janela de potencial empregada, nenhum processo redox foi observado, conforme ilustra a Figura 5.3.



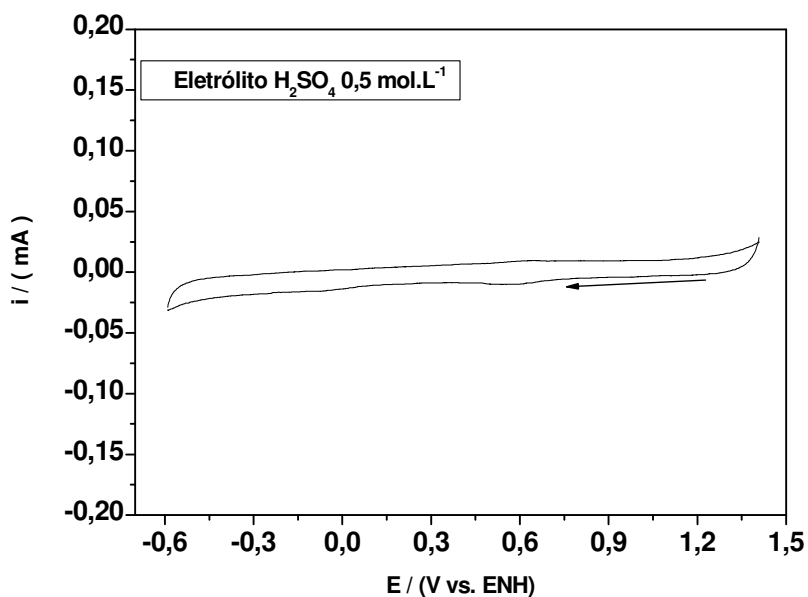


Figura 5.3 - Voltamogramas cíclicos do eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , na presença de oxigênio com velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico. Eletrodo de grafite pirolítico.

Os voltamogramas das soluções dos cátions complexos investigados estão apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5. Alguns parâmetros eletroquímicos estão resumidos na Tabela 5.1.

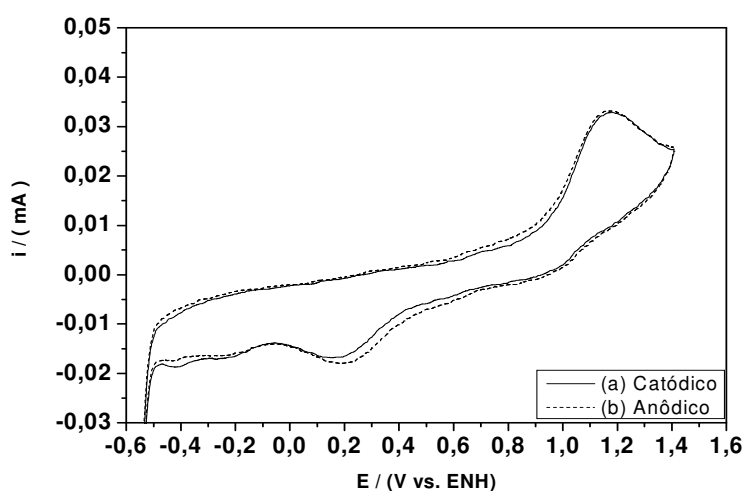


Figura 5.4 - Voltamogramas cíclicos do cátion complexo  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ ,  $t = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{Fe}} = 8,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , Velocidade de varredura do potencial  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , (a) sentido catódico e (b) sentido anódico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrodo de grafite pirolítico.

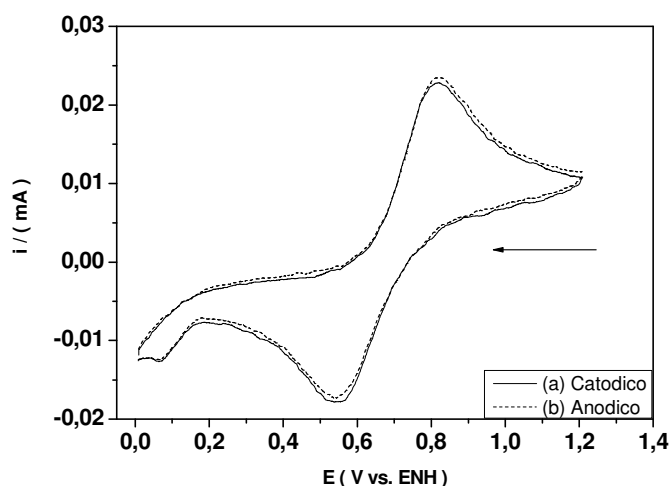


Figura 5.5 - Voltamogramas cíclicos do cátion complexo  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ ,  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C,  $C_{\text{Fe}} = 1,8 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, Velocidade de varredura do potencial 50 mV.s<sup>-1</sup>, (a) sentido catódico e (b) sentido anódico. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Eletrodo de grafite pirolítico.

Tabela 5.1 – Parâmetros eletroquímicos para os íons complexos  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$  e  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ . Potenciais expressos em relação ao ENH. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Dados obtidos a partir dos gráficos das Figuras 5.4 e 5.5.

Íon complexo	$E_{\text{pa}}$ (V)	$E_{\text{pc}}$ (V)	$\Delta E_{\text{p}}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$i_{\text{pa}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{pc}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
$[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{2+}$	1,17	0,96	0,21	1,06	33,2	0,38	87,3
		0,19				17,7	
		-0,23				16,3	
		-0,42				17,3	
$[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$	0,81	0,54	0,27	0,67	22,8	17,8	1,2

De acordo com os resultados obtidos, a resposta eletroquímica para o sistema  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{3+/2+}$ , nas condições empregadas, pode ser classificada como não reversível. Esta observação está de acordo com as informações obtidas na literatura. Ko *et al.* [49], por exemplo, estudaram este mesmo sistema em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol.L<sup>-1</sup>), na ausência e presença de um surfactante (SDS). Sem o SDS, o potencial formal de meia onda,  $E_{1/2}$ , foi calculado em 1,041 V (x ENH) e o processo eletroquímico foi considerado *quasi reversível*, a julgar pela razão das correntes ( $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ ). Entretanto, na presença do surfactante, alguns efeitos observados (deslocamento de potenciais, forte dependência do  $\Delta E_{\text{p}}$  com a concentração do

surfactante, etc) sugerem a instabilidade do cátion complexo e a interação da forma reduzida com o surfactante. Mais significativa para este trabalho, é a observação feita por Schilt [50], quanto da medida dos potenciais formais de meia onda para uma série de complexos, dentre eles o  $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]^{3+/2+}$ , em uma ampla faixa de concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01 – 12 mol.L<sup>-1</sup>). De acordo com o autor, este íon complexo sofre dissociação em meio ácido, sendo apreciável a velocidade de dissociação em concentrações de ácido sulfúrico superior 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Nenhum valor de potencial foi relatado para as concentrações de ácido sulfúrico 0,05, 0,5 (concentração empregada nos presente trabalho) e 12 mol.L<sup>-1</sup>. Para as concentrações de ácido 0,01 e 0,11 mol.L<sup>-1</sup>, os valores observados ( $V_x$  ENH) foram 1,069 e 1,062, respectivamente.

Em acetonitrila e em meio aquoso neutro ou levemente ácido ( $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$ , por exemplo), o processo é considerado reversível e o potencial de meia onda para este sistema (Eq. 5.1) tem sido reportado em 1,22 V [53] e 1,00 V [54], respectivamente. Em acetonitrila [50], os seguintes processos foram observados:



Os valores dos potenciais de meia onda para as reações 5.2 e 5.3 foram relatados em -1,014 V e -1,323 V, respectivamente, região não explorada neste trabalho.

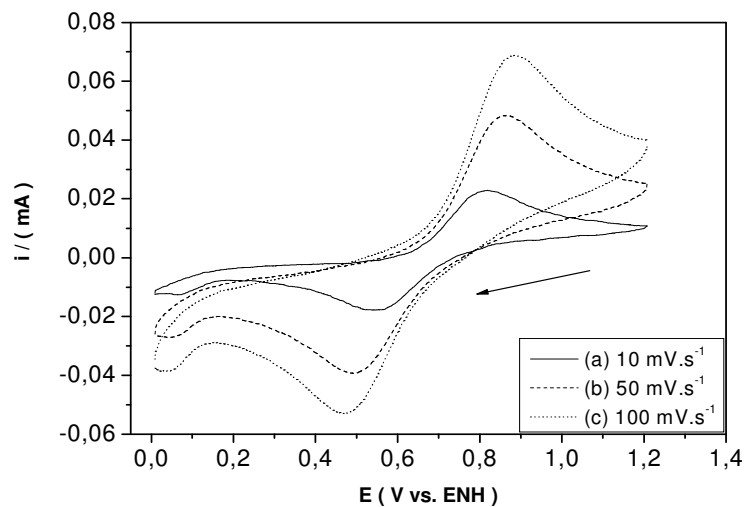
Desta forma, para a Figura 5.4 atribuímos aos picos em 1,17 V e 0,96 V, como sendo referentes, respectivamente, aos potenciais de oxidação e a redução deste cátion complexo. O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ), tomado como a média do  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ , foi calculado em 1,06 V. Como nem o ligante [49,50,53,55], nem o eletrólito, apresentam nenhum processo redox nesta faixa de potencial, os demais picos de redução devem corresponder às diversas formas de  $\text{Fe}^{n+}$  presentes em solução.

Com relação à Figura 5.5, e a julgar pelos parâmetros de reversibilidade (igualdade entre os módulos das correntes de pico anódica e catódica e a dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, Fig. 5.6), o cátion complexo  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ , nas condições empregadas, apresentou um comportamento *quasi reversível*, para o seguinte par redox:

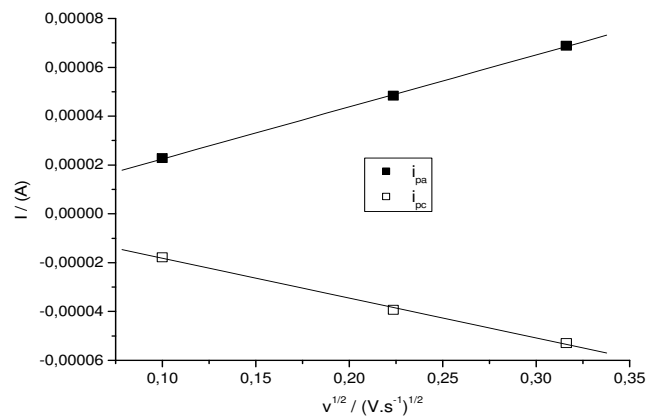


Como pode ser observado, a razão  $i_{pa}/i_{pc}$  ficou levemente acima da unidade (1,2) e se observou uma ótima correlação entre as correntes de pico anódica ( $R = 0,9998$ ) e catódica ( $R = 0,9989$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (Eq. 4.1).

O potencial de meia onda citado na literatura para este sistema é de aproximadamente 0,7 V (x ENH) [56,57], o que está de acordo com o obtido neste trabalho (0,67 V, ver Tab. 5.1).



(a)



(b)

Figura 5.6 - (a) Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ ,  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C,  $C_{\text{Fe}} = 1,8 \times 10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ , em diferentes velocidades de varredura ( $v = 10, 50$  e  $100$  mV.s $^{-1}$ ); (b) gráfico das correntes ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ) em função de  $v^{1/2}$ .

## 5.2.2 Nanosuportes de Carbono

Com vistas a aplicação em células a combustível, os suportes devem apresentar, além de boa capacidade de condução de elétrons, resistência à corrosão (química e eletroquímica) e capacidade de adsorção ou de dispersão do catalisador (hidrofílicidade, elevada área superficial, porosidade adequada, etc) [8,9]. No caso do eletrocatalisador ser do tipo M-N/C, ou seja íons complexos com ligantes nitrogenados impregnados em suportes de carbono, o suporte participará também da geração do sítio catalítico, sendo importante a sua avaliação prévia quanto a redução do oxigênio molecular.

Assim, foi realizado um estudo para avaliar o nível ou a influência da superfície livre do suporte na redução do oxigênio. Os ensaios foram conduzidos por voltametria cíclica, na presença e ausência de  $O_{2(aq)}$ . A atividade dos materiais foi expressa em termos dos potenciais  $E_o$  e  $E_p$ . O primeiro é aqui definido como o potencial em que começa a onda de redução do  $O_2$  na curva corrente-voltagem [8,9], enquanto que o segundo,  $E_p$ , é o potencial do eletrodo em que esta onda catódica apresenta o máximo valor para o módulo da corrente, em condições estáticas (0 rpm) [32]. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, e apresentados na Tabela 5.2.

O processo redox observado em, aproximadamente, 0,62 V ( $E_{1/2}$ ) nas Figuras 5.8 (b) e 5.9 (b) foi atribuído a redução da quinona e oxidação da hidroxiquinona, grupos existentes na superfície dos materiais [16,58,59]. Esse processo é dependente do pH e, simplificado, pode ser representado pela Figura 5.7:

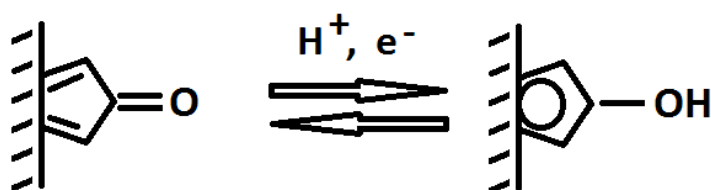


Figura 5.7 – O processo redox da redução da quinona e oxidação da hidroxiquinona.

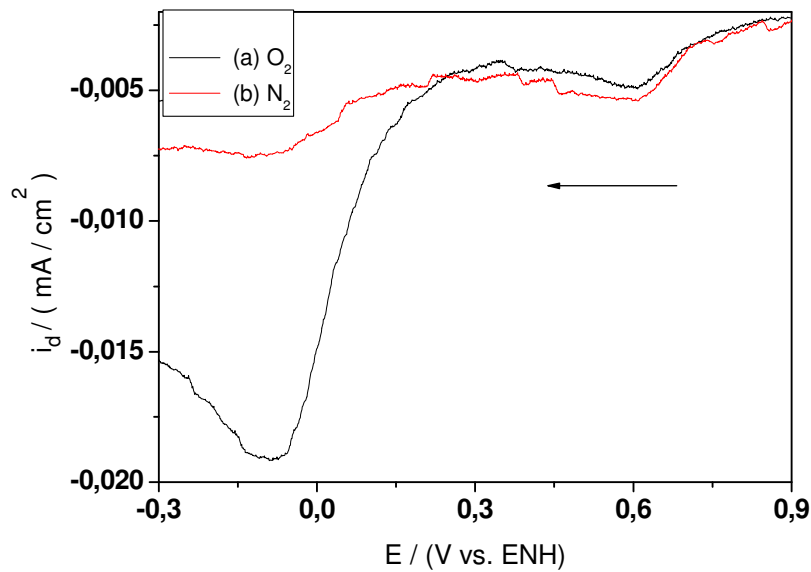


Figura 5.8 - Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) com oxigênio e (b) desaerado com  $\text{N}_2$  por 10 min.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

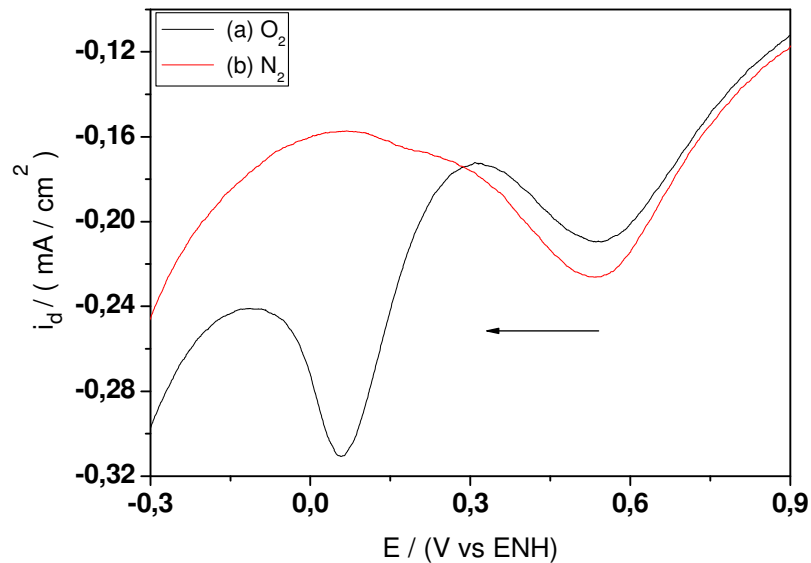


Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan XC 72 R: (a) com oxigênio e (b) desaerado com  $\text{N}_2$  por 10 min.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

Os voltamogramas mostram que os dois suportes são ativos quanto a redução do oxigênio. A onda catalítica, ausente nos ensaios em meio desaerado, é bastante nítida para ambos sólidos (Figuras 5.8 (a) e 5.9 (a)). Devido a condições experimentais diferentes (pH, eletrólitos, tratamentos prévios, formação do ink e preparação do eletrodo, etc), não é possível

uma perfeita comparação entre os resultados obtidos e os já relatados na literatura. Ainda que não completamente entendido, parece haver também uma correlação entre a microporosidade do material e a eficiência catalítica destes materiais [33]. Em todo caso, parece que os aspectos estruturais (funcionalidade) são mais relevantes [9,37]. Entretanto, a título de ilustração, a Tabela 5.2 contem valores dos potenciais  $E_o$  e  $E_p$  para alguns outros suportes de carbono descritos na literatura.

Tabela 5.2 – Atividades catalíticas observadas para os suportes quanto a redução do oxigênio molecular.

Suporte	Potencial (V x ENH)		Ref.
	$E_o$	$E_p$	
NTC	0,345	-0,096	Este trabalho
Vulcan	0,274	0,060	Este trabalho
Vulcan/HNO <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> /600 °C)	/	0,350	16
Vulcan/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	/	-0,220	21
NTC/Fe(1%)	0,15		23
Vulcan	0,030	/	54
Vulcan (900 °C)	0,240		54

Para um sistema totalmente reversível, o que não é o caso, os parâmetros  $E_o$  e  $E_p$  são iguais. O primeiro,  $E_o$ , difícil de precisar o valor, indica o momento em que o processo de redução se inicia. Quanto mais positivo, mais fácil a transferência de elétrons pela superfície e, portanto, mais adequado o catalisador. Por este parâmetro, o NTC seria o mais indicado. Pela falta de critérios de se estabelecer o  $E_o$ , alguns trabalhos reportam o parâmetro  $E_p$ , que expressa a voltagem no máximo do pico de redução. Valores positivos indicam uma melhor performance do material. Por este critério, dos materiais aqui estudados, o Vulcan é levemente superior ao NTC, mas ambos são superados por suportes tratados termicamente na presença de compostos nitrogenados.

Comparando os dois eletrodos em termos de resistividade, ver Figura 5.10, nota-se que o NTC apresentou menor corrente capacitiva, a qual é resultante da carga ou descarga da capacitância da dupla camada, não envolvendo, portanto, ocorrência de nenhuma reação química. Devido a seu melhor desempenho, o nanotubo de carbono foi o suporte escolhido para o estudo do efeito da carga do metal na atividade catalítica.

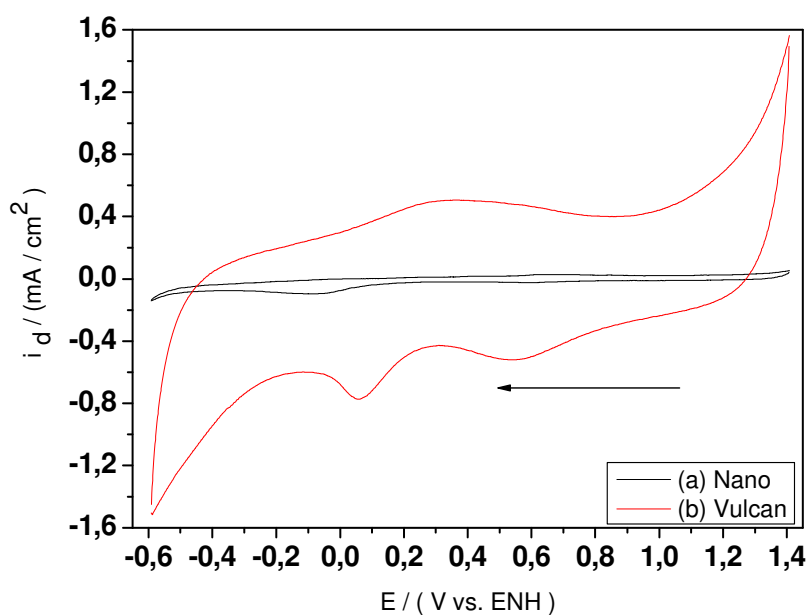


Figura 5.10 - Voltamogramas cíclicos dos suportes com oxigênio, (a) vulcan e (b) nanotubo de carbono.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

### 5.2.3 Catalisadores sem Tratamento Térmico

Como descrito na parte experimental (Tab. 4.1), foram preparados os seguintes catalisadores: (C1) - Fe(10%)-Bipy/NTC, (C2) - Fe(5%)-Bipy/NTC, (C3) - Fe(5%)-Bipy/Vulcan e (C4) - Fe(5%)-TPTZ/Vulcan. Este último, já descrito na literatura [7], foi preparado para fins de comparação.

Os voltamogramas cíclicos, na presença e ausência de oxigênio, para todos estes materiais estão apresentados nas Figuras 5.11 a 5.14. Para os materiais novos (C1 – C3) foi possível constatar o processo redox que ocorre no centro metálico do complexo suportado e a onda catódica para a redução do oxigênio. A Tabela 5.3 sumariza alguns parâmetros relevantes.

O sistema Fe-Bipy mostrou um comportamento eletroquímico reversível quando adsorvido, ao contrário do íon complexo em solução. Para o C4, o processo redox do centro metálico não está completamente atribuído, embora haja evidências ( $E_{1/2}$  do complexo e a razão das correntes de pico - comparar dados das Tabs. 5.1 e 5.3) que corresponda ao processo em  $0,62 \text{ V}$  (xENH), como apontado por Bezerra *et al.* [7]. Entretanto, neste mesmo potencial é esperado ocorrer a oxi-redução da quinona/hidroxiquinona, conforme descrito



anteriormente. Para o NTC o processo mostrou-se reversível ( $i_{pa}/i_{pc} = 1,08$ ) e com  $E_{1/2}$  de 0,62 V, ainda que para o Vulcan apenas a onda catódica (0,53 V) foi bem definida, sugerindo um processo não reversível.

A comparação dos valores obtidos para os  $E_{1/2}$  dos centros metálicos dos complexos adsorvidos e em solução sugere pouca interação entre a superfície e o íon. Isto reflete na estabilidade dos materiais. Em meio aquoso, o complexo adsorvido tende a passar para solução, já que não interage fortemente com a superfície. Isto pode ser observado nos voltamogramas dos materiais (exceção C4, pela falta de evidência do centro metálico). Para todos os casos, o procedimento adotado foi seguinte: primeira varredura na presença do oxigênio em solução, seguido de borbulhamento com  $N_2$  por 10 min, e nova varredura com pressão positiva de  $N_2$  no meio. Na região do potencial centro metálico, observa-se que as correntes são superiores para a primeira varredura que para a segunda, indicando que o complexo migra da superfície para a solução. Esta instabilidade torna o material não tratado termicamente inadequado para aplicações catalíticas de redução do  $O_2$  em meio aquoso.

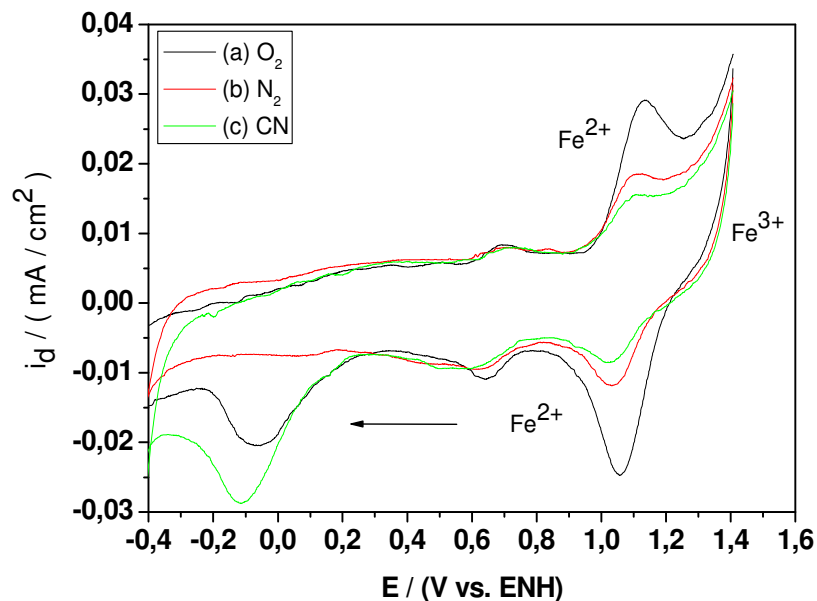


Figura 5.11 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, (a) com oxigênio, (b) desaerado com  $N_2$  por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , sentido catódico.

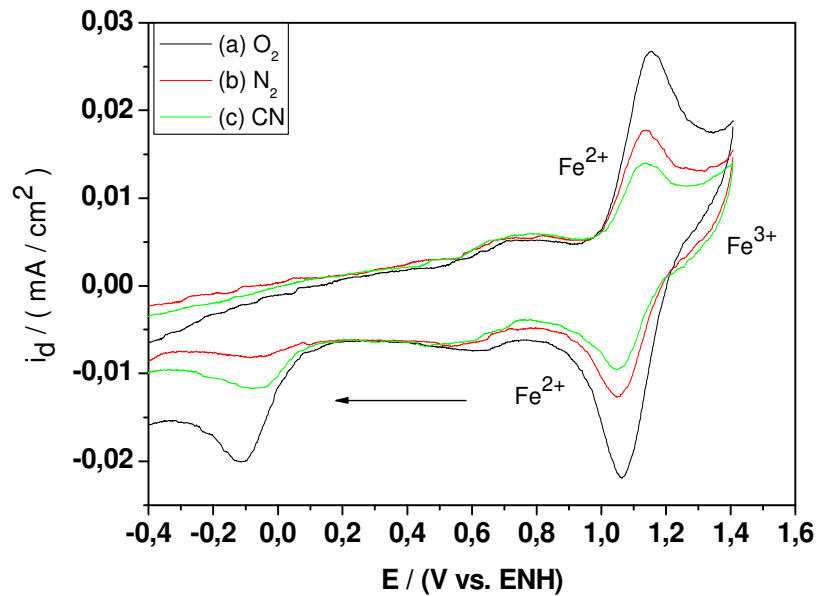


Figura 5.12 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, (a) com oxigênio, (b) desaerado com  $N_2$  por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio,  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

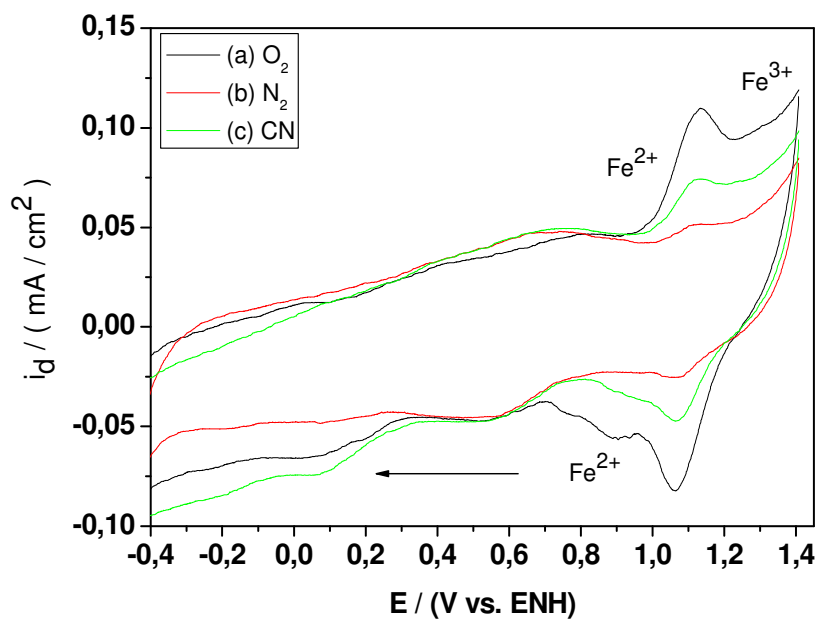


Figura 5.13 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, (a) com oxigênio, (b) desaerado com  $N_2$  por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

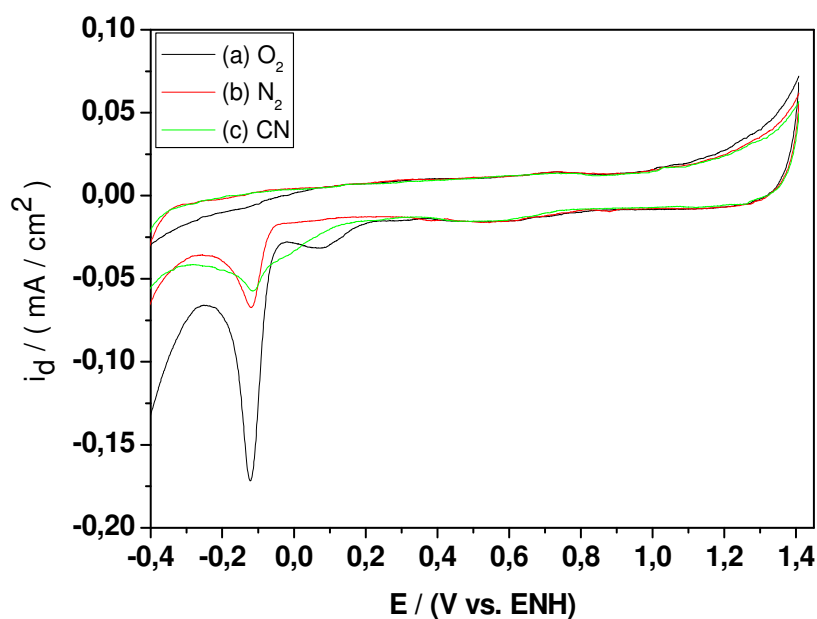


Figura 5.14 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan, (a) com oxigênio, (b) desaerado com N<sub>2</sub> por 10 min e (c) KCN 0,0400 g com oxigênio.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

Tabela 5.3 - Resumo dos potenciais ( $E_o$  e  $E_p$  x ENH) relativos à redução do oxigênio molecular para catalisadores sem tratamento térmico.

Catalisador	Fe <sup>3+/2+</sup>		Redução de O <sub>2</sub>					
	E <sub>1/2</sub> (V)	i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub>	Sem CN <sup>-</sup>			Com CN <sup>-</sup> (0,040g)		
			E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
C1	1,10	1,22	0,236	-0,067	-0,019	0,240	-0,118	0,029
C2	1,11	1,23	0,100	-0,114	-0,019	0,102	-0,064	-0,011
C3	1,09	1,33	0,333	0,059	-0,026	0,340	0,079	-0,073
C4	/	/	0,323	0,073	-0,014	0,200	/	/

C1 = Fe(10%)-Bipy/NTC; C2 = Fe(5%)-Bipy/NTC; C3 = Fe(5%)-Bipy/Vulcan; C4 = Fe(5%)-TPTZ/Vulcan

Comparando o desempenho dos suportes quanto a redução do oxigênio, antes e após a impregnação (Tabs. 5.2 e 5.3) dos complexos, observa-se que para o NTC, em termos de  $E_o$ , houve uma perda da eficiência. De 0,345 V, o sistema muda para 0,236 e 0,100 V conforme a carga metálica de 10 e 5%, respectivamente. Para estas mesmas cargas de metal e respectivamente, o potencial  $E_p$  altera de -0,096 para um valor levemente mais positivo

(-0,067) e um outro mais negativo (-0,114). O Vulcan apresentou melhor resposta catalítica após a impregnação De 0,274 V ( $E_o$ ) passou para 0,333 V e 0,323 V quando impregnado com Fe(5%)-Bipy e Fe(5%)-TPTZ, respectivamente. Mesma consideração pode ser feita quanto ao parâmetro  $E_p$ . Bezerra *et al.* [7] encontraram um valor de 0,38 V (xENH) para este mesmo sólido, em condições similares.

Os voltamogramas sugerem que os sítios de redução continuam sendo grupos previamente existentes na superfície dos suportes. Caso os íons  $Fe^{2+}_{(ads)}$  fossem os centros promotores da redução do oxigênio molecular, era natural que a onda catalítica se deslocasse para região de potenciais mais positivos e ocorresse imediata, ou quase imediata, a formação destas espécies na superfície, o que não aconteceu para os sólidos C1-C3. Mesmo para o Vulcan, a impregnação do complexo poderia unicamente ter aumentado a condutibilidade do material e facilitado etapas de transferência de carga. Assim, aos sistemas, foram então adicionados KCN na expectativa que os íons  $CN^-$  se coordenassem aos íons  $Fe^{2+}$  e inibissem, portanto, a reação de ROM. O sal foi adicionado sempre após a varredura em atmosfera inerte, e os voltamogramas registrados estão ilustrados nos gráficos (c) das Figs. 5.11 – 5.14.

De fato ocorre uma diminuição na quantidade de íons Fe oxidados e reduzidos, embora esta redução possa também ser devida a dessorção destes íons. Os resultados corroboram para o fato da redução do  $O_2$  independe das espécies de Fe presentes no suporte. Em todos os casos, após a adição do sal há ainda a onda catalítica (o que era esperado já que o suporte catalisa o processo), mas para os sólidos C1 e C3 o processo é favorecido pela adição do sal.

Com suportes não impregnados também foram realizados experimentos na presença de íons  $CN^-$ , em duas concentrações diferentes, e na ausência e presença de  $O_2$ . Os resultados estão apresentados nas Figs. 5.15 - 5.18). O efeito da concentração dos íons  $CN^-$  na reação de ROM pode ser verificado a partir das Figs. 5.15 e 5.16 e, para ambos sólidos, o aumento da concentração de  $CN^-$  não favorece a redução do oxigênio.

Importante ressaltar que, mesmo em condições de ausência do oxigênio (sistema desaerado por 10 min com  $N_2$  e medidas sob pressão positiva deste gás) foi possível detectar um processo de redução na mesma região do  $O_2$  (Figs. 5.17 e 5.18), o qual precisa ser melhor caracterizado. Eliminada a possibilidade de bolhas, o processo pode ser devida a redução do próprio íon cianeto, entretanto, como este não é o objetivo central do trabalho, estudos posteriores precisarão ser conduzidos para conclusões mais acertadas.

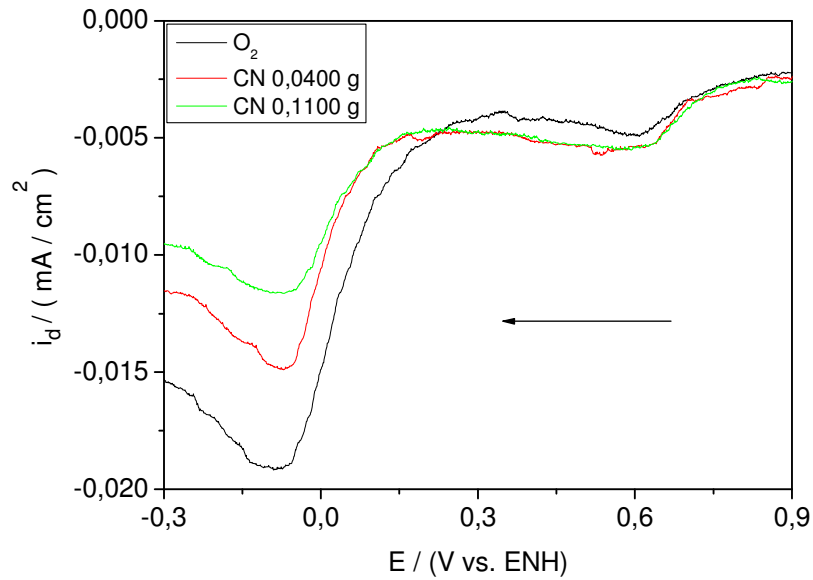


Figura 5.15 - Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC) com oxigênio, (a) nanotubo de carbono, (b) KCN 0,0400 g e (c) KCN 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

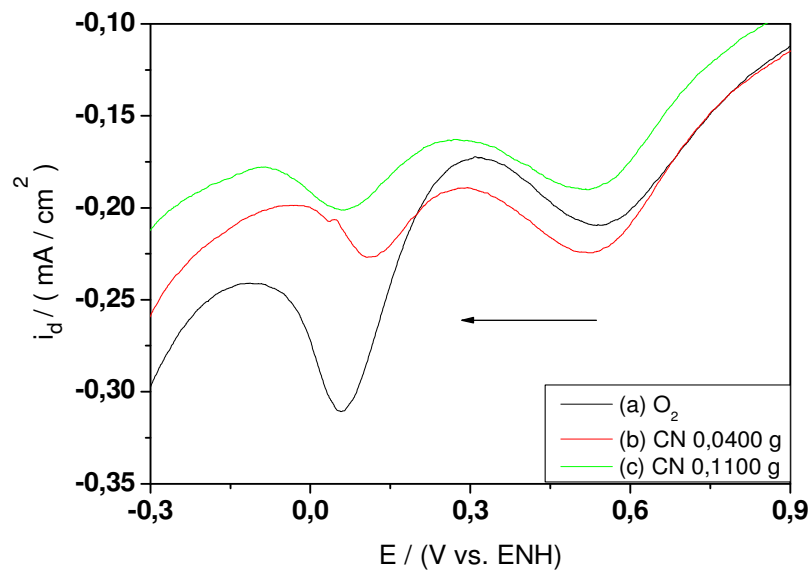


Figura 5.16 - Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan com oxigênio (a) Vulcan, (b) KCN 0,0400 g e (c) KCN 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

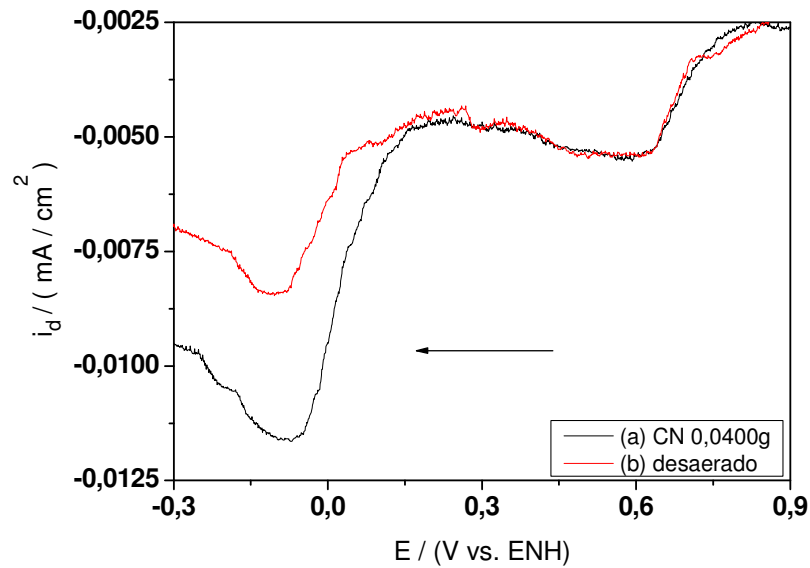


Figura 5.17 - Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) KCN 0,0400 g com oxigênio e (b) desaerado.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

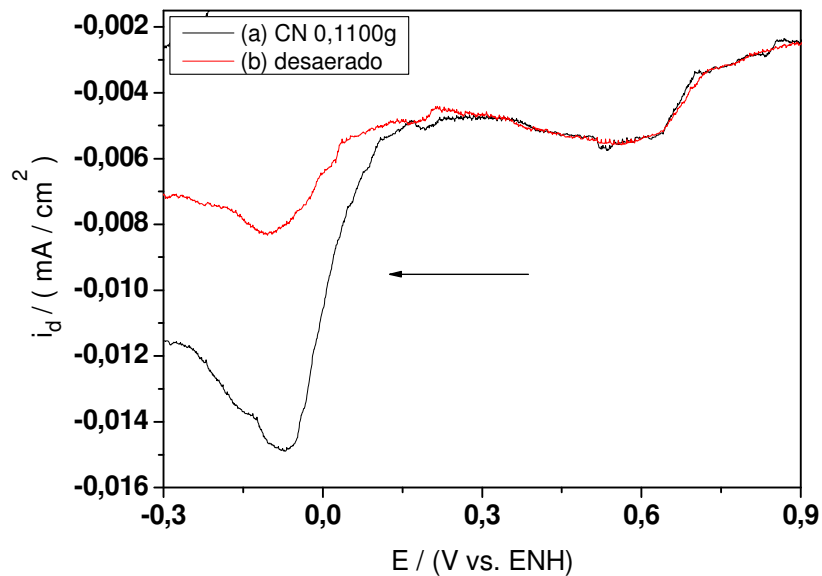


Figura 5.18 - Voltamogramas cíclicos do suporte Nanotubo de Carbono (NTC), (a) KCN 0,1100g com oxigênio e (b) desaerado.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

São poucos os trabalhos na literatura que adotam esta abordagem, a de tentar inibir o centro metálico com ligantes de alta afinidade, a exemplo do CN<sup>-</sup>. Strmcnik *et al.* [60]

apresentaram um estudo da eficiência de um catalisador a base de Pt para ROM, em células a combustível de ácido fosfórico. A adição deste íon, entretanto, otimizou o processo catalítico, ao invés de inibi-lo. Os autores acreditam que a adição de íons  $\text{CN}^-$ , devido a adsorção deste íon na superfície do catodo metálico, bloqueou eficientemente os sítios para a adsorção de outras espécies espectadoras, permitindo que ocorresse sem impedimentos a redução do oxigênio.

#### 5.2.4 Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Catalítica

O efeito do tratamento térmico na eficiência catalítica foi verificado para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, o qual foi submetido a pirólise, em atmosfera inerte, em diferentes temperaturas: 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.19 e Tabela 5.4.

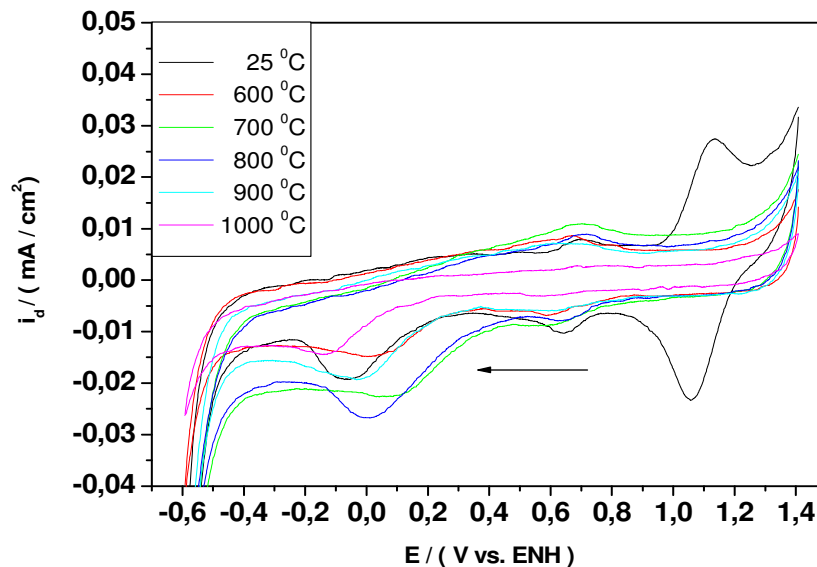


Figura 5.19 – Efeito do tratamento térmico na eficiência catalítica para C1: Fe(10%)-Bipy/NTC. A velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

Tabela 5.4 – Parâmetros eletroquímicos para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC em função da temperatura de pirólise.

Cat - t °C	Fe <sup>3+/2+</sup>		Redução O <sub>2</sub>		
	E <sub>1/2</sub> (V)	i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub>	E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
C1 – 25	1,10	1,17	0,236	-0,067	-0,019
C1 – 600	/	/	0,310	0,043	-0,015
C1 – 700	/	/	0,451	0,120	-0,023
C1 – 800	/	/	0,487	0,025	-0,026
C1 – 900	/	/	0,341	-0,016	-0,020
C1 – 1.000	/	/	0,294	-0,136	-0,015

C1 = Fe(10%)-Bipy/NTC.

Os resultados mostram que a eficiência dos materiais em catalisar a redução do oxigênio é dependente do tratamento térmico. Considerando os parâmetros E<sub>o</sub> e i<sub>d</sub> à temperatura de 800 °C foram formados sítios catalíticos mais ativos com relação a reação de ROM. Este fato pode ser melhor observado a partir da Figura 5.20. Bezerra *et al.* [7] também observaram que a temperatura de 800 °C produziu eletrocatalisador mais eficiente para o sistema Fe-TPTZ/Vulcan.

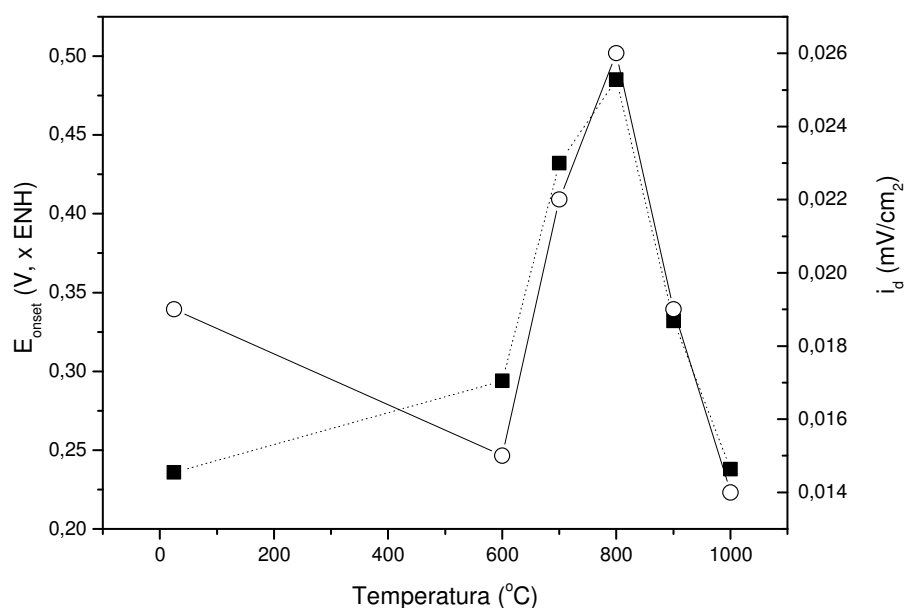


Figura 5.20 – Variação dos parâmetros (■) E<sub>o</sub> e (○) i<sub>d</sub> para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, em função da temperatura de pirólise. Dados extraídos da Fig. 5.19.



Portanto, os demais electrocatalisadores (C2 – C4) foram tratados termicamente a temperatura de 800 °C. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.21 – 5.23, e resumidos na Tab. 5.5. Claramente se observa o efeito positivo da pirólise na atividade electrocatalítica dos materiais. Para todos os casos, houve um deslocamento significativo dos potenciais  $E_0$  e  $E_p$  e da densidade de corrente  $i_d$ .

Para o material C4, previamente preparado e já relatado na literatura [7], o valor do potencial  $E_0$  observado diferiu ligeiramente do valor reportado (0,88 V x ENH), ou pela imprecisão na determinação deste parâmetro, ou por variações naturais da composição do suporte, que acarretaram na formação de um maior número de sítios catalíticos, ou sítios mais eficientes. Entretanto, o valor observado permaneceu bastante elevado para catalisadores deste tipo [9].

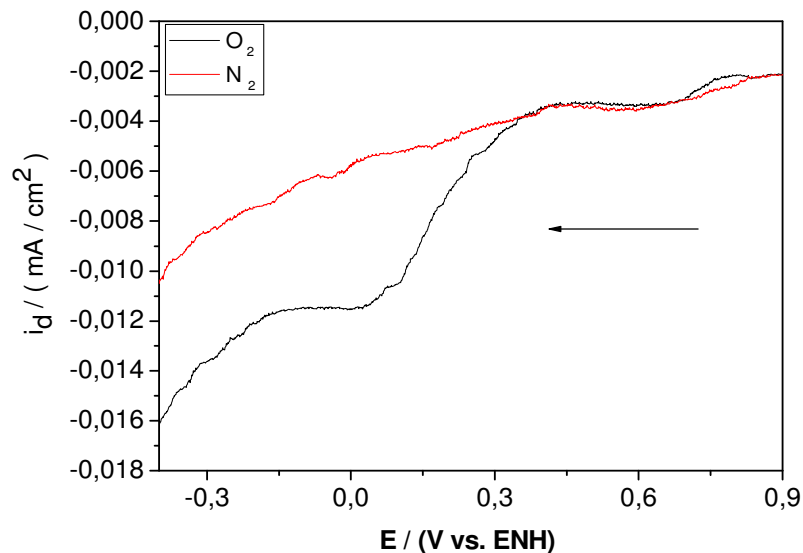


Figura 5.21 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) com oxigênio e (b) desaerado com  $N_2$  por 10 min.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

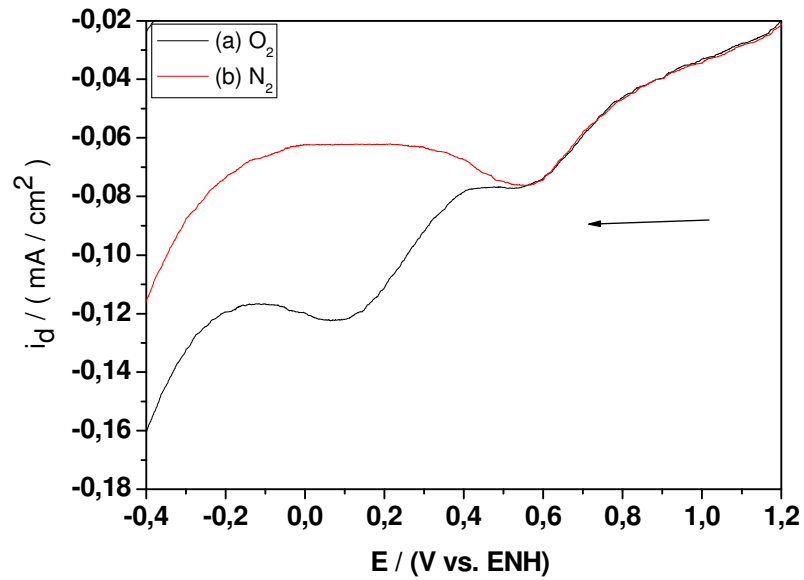


Figura 5.22 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, tratado termicamente a 800 °C (a) com oxigênio e (b) desaerado com  $\text{N}_2$  por 10 min.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

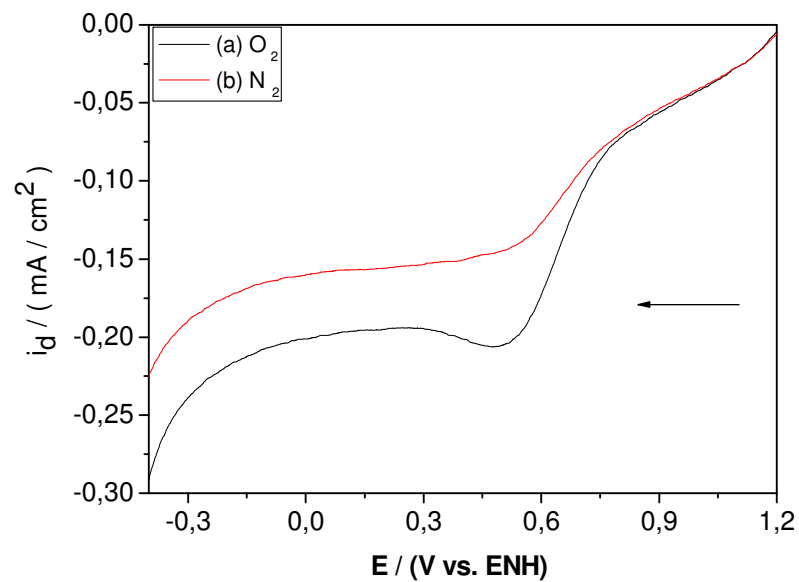


Figura 5.23 - Voltamogramas cíclicos do catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado termicamente a 800 °C, (a) com oxigênio e (b) desaerado com  $\text{N}_2$  por 10 min.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

Tabela 5.5 – Parâmetros eletroquímicos relativos a redução do oxigênio molecular para os diversos catalisadores preparados a temperatura ambiente e tratados termicamente a 800 °C.

Catalisadores	25 °C			800 °C		
	$E_o$	$E_p$	$i_d$	$E_o$	$E_p$	$i_d$
	(V)	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(V)	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )
C1: Fe(10%)-Bipy/NTC	0,236	-0,067	-0,019	0,487	0,015	-0,026
C2: Fe(5%)-Bipy/NTC	0,100	-0,114	-0,019	0,406	0,037	-0,011
C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan	0,333	0,059	-0,065	0,396	0,115	-0,121
C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan	0,323	0,073	-0,031	0,767	0,522	-0,203

A menor variação observada foi para o catalisador C2, demonstrando que a carga do metal (comparar os materiais C1 e C2) influencia na eficiência do mesmo. Portanto, para o sistema Bipy/NTC, a carga de 10% do metal mostrou-se mais eficiente que 5%. Para o sistema Fe-TPTZ/Vulcan, o melhor resultado catalítico foi observado para uma carga de 5% do metal [14]. Ao que tudo indica, para cada sistema deve haver um valor ótimo das quantidades de metal, nitrogênio e suporte para que ocorra a formação dos sítios catalíticos.

É ainda discussão na literatura se o metal é parte deste sítio catalítico, ou se é um precursor necessário a formação deste ambiente onde ocorrerá a redução do oxigênio [7,9]. De fato, a partir dos voltamogramas das Figs. 5.19, 5.21-23, parece não haver íons  $Fe^{n+}$  nos materiais tratados termicamente. Entretanto, há a possibilidade de que durante a pirólise o ligante orgânico tenha formado um esqueleto carbonáceo com o suporte e encoberto o metal. De qualquer modo, condições experimentais precisam ser melhor estabelecidas para a geração de superfícies com densidade elevadas de sítios catalíticos [14].

A natureza do suporte também influencia na performance do catalisador. Comparando os valores obtidos para os catalisadores C2 e C3, observa-se que a redução do oxigênio molecular ocorre mais facilmente (potencial ligeiramente mais positivo) no C2, entretanto uma maior densidade de corrente foi verificada para o C3.

Na intenção de saber um pouco mais sobre a natureza dos sítios catalíticos, a estes sistemas foram adicionados íons  $CN^-$ , em duas concentrações distintas. A hipótese aqui é que se o  $O_2$  fosse reduzido via ligação com íons  $Fe^{2+}$  na superfície do metal, os íons  $CN^-$  inibiriam este sítio, prejudicando o processo de redução, e este efeito seria função da concentração do inibidor. Os resultados são mostrados nas Figs. 5.24-5.27 e resumidos na Tab. 5.6.

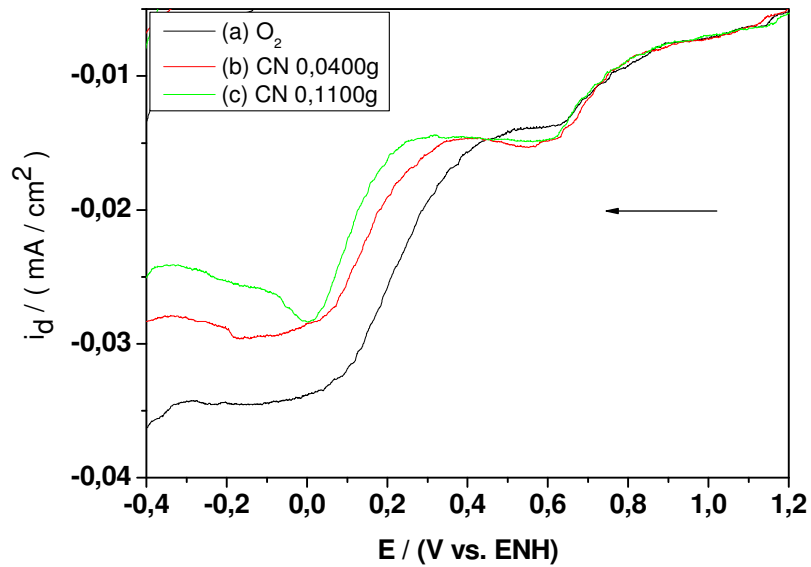


Figura 5.24 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN<sup>-</sup> (b) presença de CN<sup>-</sup> 0,0400 g e (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s<sup>-1</sup>, sentido catódico.

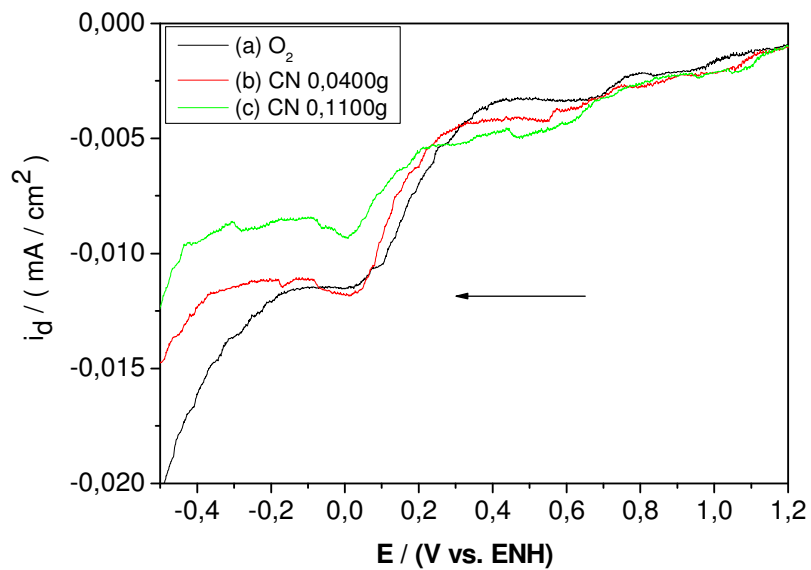


Figura 5.25 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, tratado termicamente a 800 °C, (a) ausência de íons CN<sup>-</sup> (b) presença de CN<sup>-</sup> 0,0400 g e (c) presença de CN<sup>-</sup> 0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1$  °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s<sup>-1</sup>, sentido catódico.

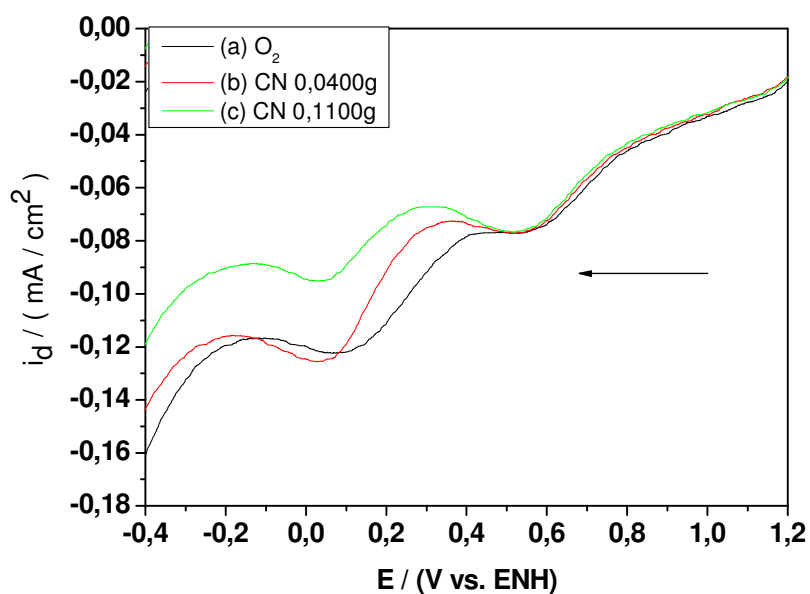


Figura 5.26 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan, tratado termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (a) ausência de íons  $\text{CN}^-$  (b) presença de  $\text{CN}^-$  0,0400 g e (c) presença de  $\text{CN}^-$  0,1100 g.  $t = 25,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura do potencial  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

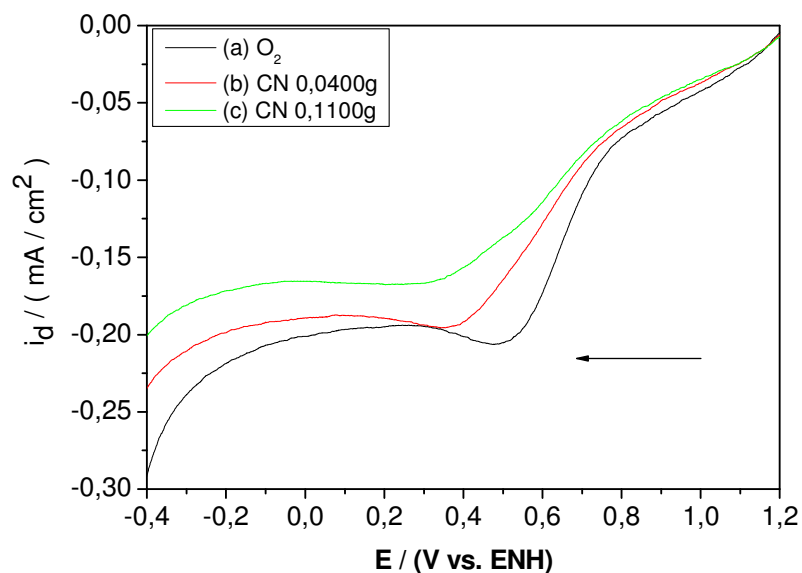


Figura 5.27 - Voltamogramas cíclicos para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan, tratado termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (a) ausência de íons  $\text{CN}^-$  (b) presença de  $\text{CN}^-$  0,0400g e (c) presença de  $\text{CN}^-$  0,1100g.  $t = 25,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura do potencial  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sentido catódico.

Tabela 5.6 – Parâmetros eletroquímicos relativos a redução do oxigênio molecular para os diversos catalisadores tratados termicamente a 800 °C, na presença e ausência de íons CN<sup>-</sup>.

	Sem CN <sup>-</sup>			CN <sup>-</sup> (0,0400 g)			CN <sup>-</sup> (0,1100 g)		
	E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>o</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>d</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
C1	0,487	0,015	-0,026	0,343	0,010	-0,228	0,254	0,020	-0,028
C2	0,406	0,037	-0,011	0,294	0,033	-0,012	0,211	0,006	-0,009
C3	0,396	0,115	-0,121	0,318	0,061	-0,124	0,254	0,060	-0,094
C4	0,767	0,522	-0,203	0,731	0,374	-0,194	0,725	0,363	-0,161

Embora os resultados não sejam conclusivos, a adição sucessiva de íons CN<sup>-</sup> inibiu progressivamente a reação de redução do oxigênio molecular, e esta redução é maior para quantidades maiores deste íon. Assim, há a possibilidade do íon Fe<sup>2+</sup> fazer parte da composição do sítio catalítico e de que o íon CN<sup>-</sup>, ao se coordenar com este metal, envenene ou iniba o catalisador.

### 5.2.5 Estudos com Eletrodo de Disco Rotatório

Esta técnica é amplamente empregada em estudos cinéticos e mecanísticos de processos eletroquímicos. Em um experimento de EDR, a corrente medida (catódica ou anódica) pode ser limitada, basicamente, por dois fenômenos: o de transporte de massas da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, o qual define a corrente de difusão (i<sub>d</sub>); e o da transferência de elétrons entre a superfície e a espécie eletroativa, o qual define a corrente cinética (i<sub>k</sub>). Em termos matemáticos, esta observação pode ser representada pela equação de Koutecky-Levich:

$$1/i = 1/i_d + 1/i_k \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Estas correntes podem ser expressas pelas Equações 5.6 e 5.7, respectivamente [7]:

$$i_d = 0,20 n F A D^{2/3} C^* \gamma^{-1/6} f^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$i_k = n F A k \Gamma C \quad (\text{Eq. 5.7})$$

onde  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\nu$  é a viscosidade cinemática do eletrólito ( $1,02 \times 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [61],  $f$  é a velocidade de rotação angular do eletrodo (rpm),  $k$  é a constante de velocidade de transferência de elétrons ( $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) e  $\Gamma$  é a densidade de sítios catalíticos no material ( $\text{mol}.\text{cm}^{-2}$ ). Os demais parâmetros foram definidos previamente (item 4.7). A inserção das expressões 5.6 e 5.7 na Eq. 5.5, leva a obtenção da expressão 5.8, em que  $B = 0,20 n F A D^{2/3} C^* \nu^{1/6}$ .

$$1/i = (1/B)1/f^{1/2} + 1/i_k \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Assim, o gráfico  $i^{-1} \times f^{1/2}$ , gráfico de Koutecky-Levich, originará uma reta, cujo valor do coeficiente angular ( $1/B$ ) permitirá a estimativa do número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico, a um dado potencial.

A exemplo de outros trabalhos [7,9,62], dois gráficos foram gerados para cada electrocatalisador preparado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ : as curvas de corrente-voltagem, as quais estão apresentadas nas Figuras 5.28 – 5.31, e os respectivos gráficos de Koutecky-Levich para diversos potenciais, Figuras 5.32 – 5.35.

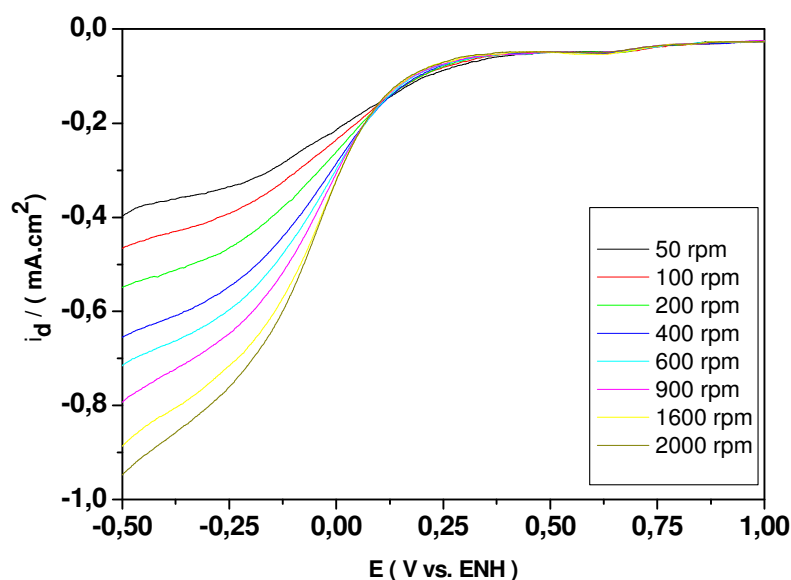


Figura 5.28 - Curvas de polarização do catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\nu = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 400, (e) 600, (f) 900, (g) 1600 e (h) 2000 rpm.

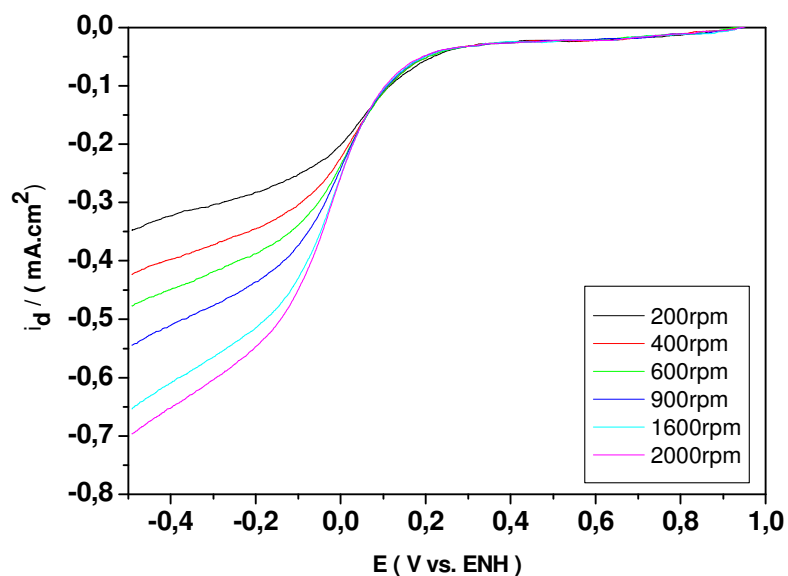


Figura 5.29 - Curvas de polarização do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 200, (b) 400, (c) 600, (d) 900, (e) 1600 e (f) 2000 rpm.

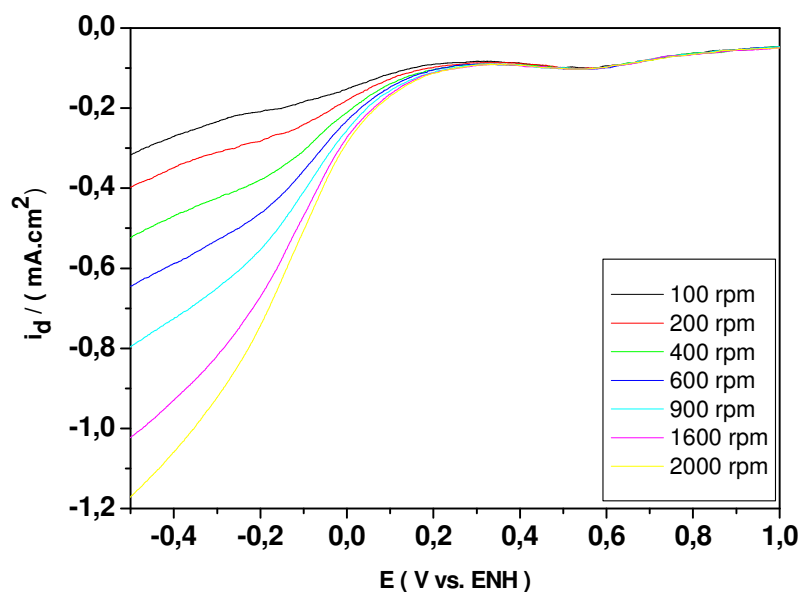


Figura 5.30 - Curvas de polarização do catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 600, (e) 900, (f) 1600 e (g) 2000 rpm.



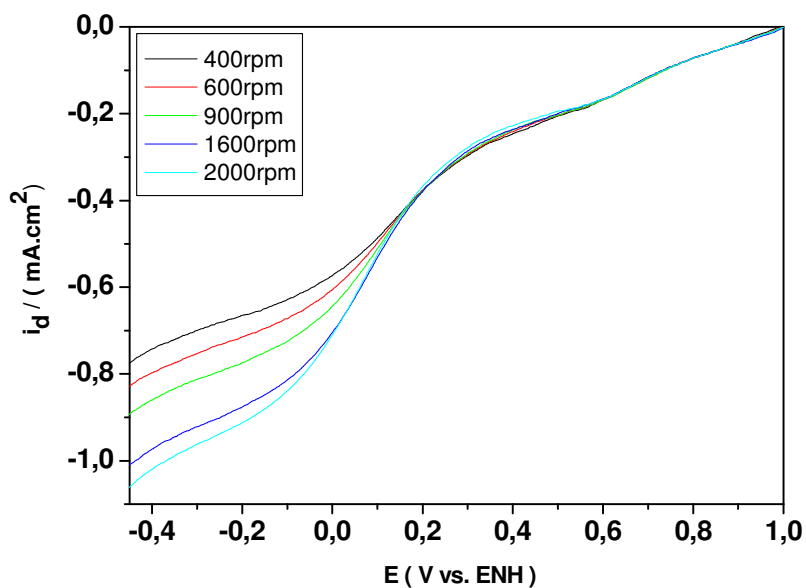


Figura 5.31 - Curvas de polarização do catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e  $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$  com diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 400, (b) 600, (c) 900, (d) 1600 e (e) 2000 rpm.

Similar a outros resultados da literatura [7,9,17], as curvas obtidas não mostraram patamares bem definidos de correntes limites ( $i_d$ ), particularmente para os maiores valores de velocidade de rotação.

A reação de redução do oxigênio é um processo irreversível, e a dependência da corrente com a velocidade de rotação é função de fenômenos de transporte de massa (regiões do platô e intermediária) e da cinética de transferência de elétrons (região superior do gráfico e zona intermediária) [63]. Assim, o cálculo da estimativa do número de elétrons envolvidos no processo de redução foi realizado para diversos valores de potencial.

As Figuras 5.32-5,35 mostram os gráficos de Koutecky-Levich para os catalisadores C1: Fe(10%)-Bipy/NTC, C2: Fe(5%)-Bipy/NTC, C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan e C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan em diversos potenciais (-0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V). Os resultados estão sumarizados na Tabela 5.7.

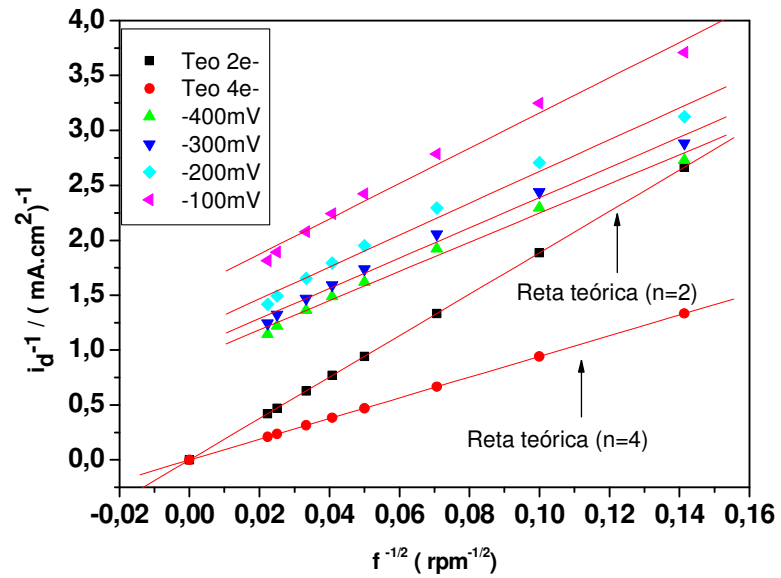


Figura 5.32 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.28.

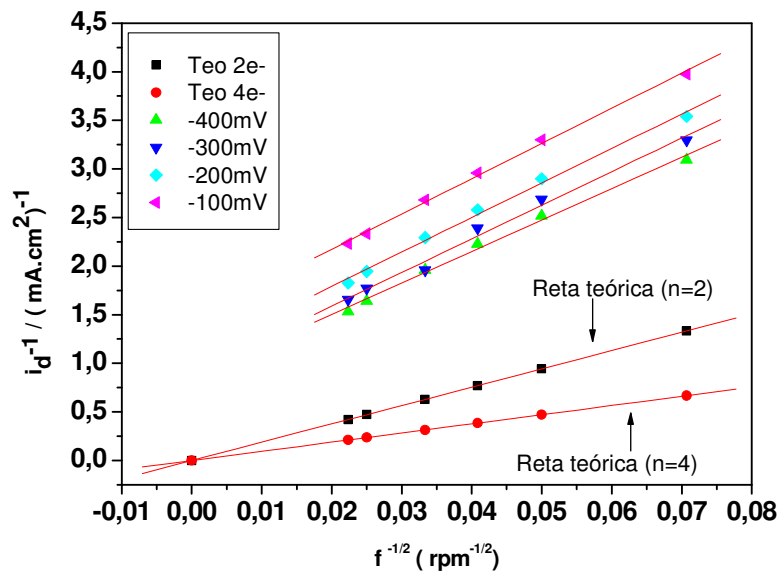


Figura 5.33 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.29.

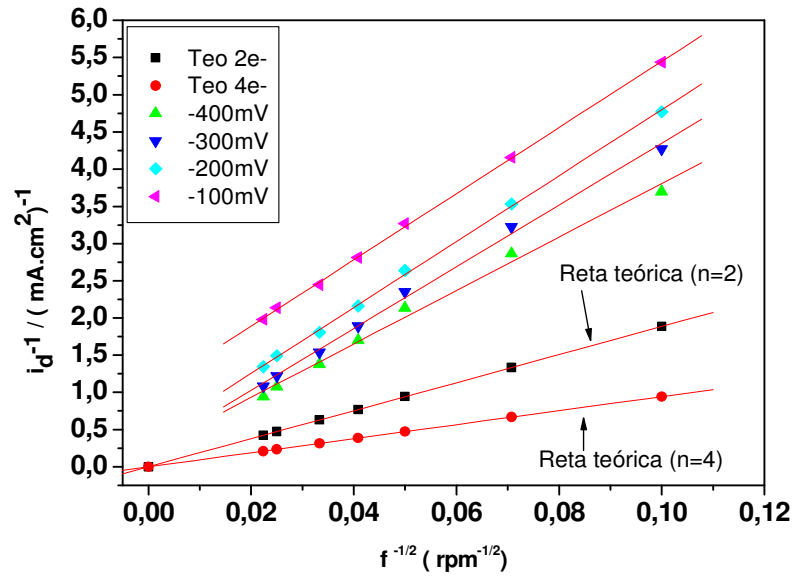


Figura 5.34 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.30.

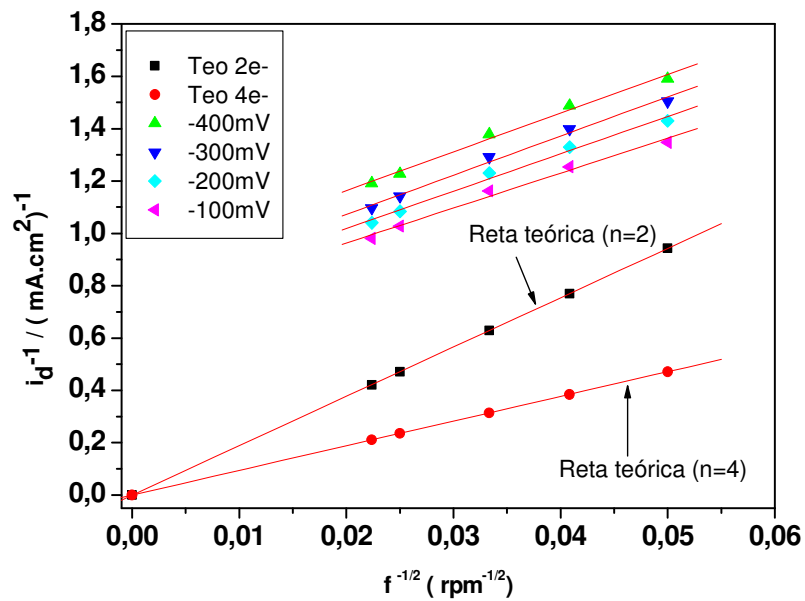


Figura 5.35 - Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V. Dados extraídos da Figura 5.31.

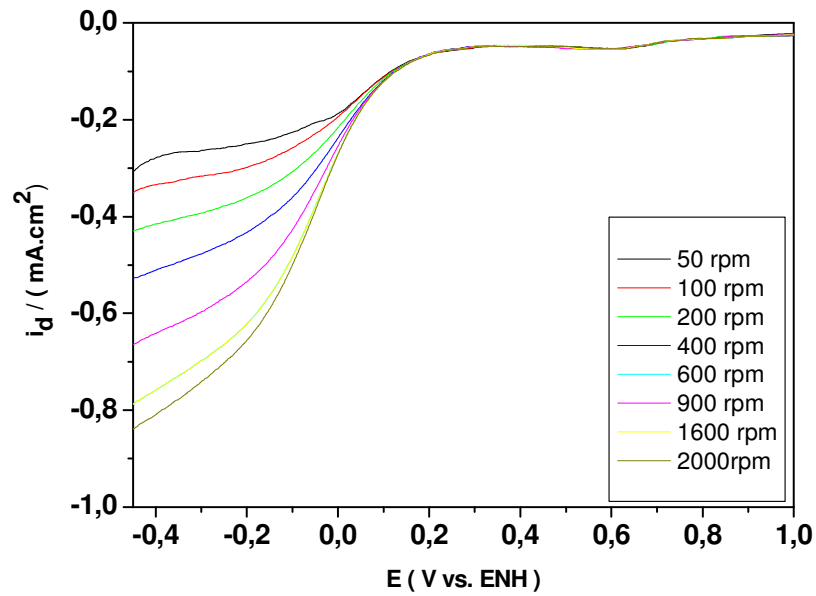
Tabela 5.7 – Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os catalisadores tratados a 800 °C. Dados extraídos das Figura 5.32-5.35.

	C1			C2			C3			C4		
	1/B (x10 <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>	n	1/B (x10 <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>	n	1/B (x10 <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>	n	1/B (x10 <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>	n
Teo 2e <sup>-</sup>	18,85	1	2	18,85	1	2	18,85	1	2	18,85	1	2
Teo 4e <sup>-</sup>	9,424	1	4	9,424	1	4	9,424	1	4	9,424	1	4
-400mV	13,28	0,9956	4,17	32,32	0,9970	1,72	35,95	0,9961	1,54	14,79	0,9955	3,74
-300mV	13,76	0,9954	4,02	34,57	0,9946	1,60	41,57	0,9985	1,33	14,95	0,9956	3,70
-200mV	14,48	0,9927	3,82	35,47	0,9974	1,56	44,31	0,9996	1,25	14,62	0,9948	3,88
-100mV	16,07	0,9922	3,44	36,24	0,9987	1,53	44,49	0,9998	1,23	13,34	0,9940	4,15

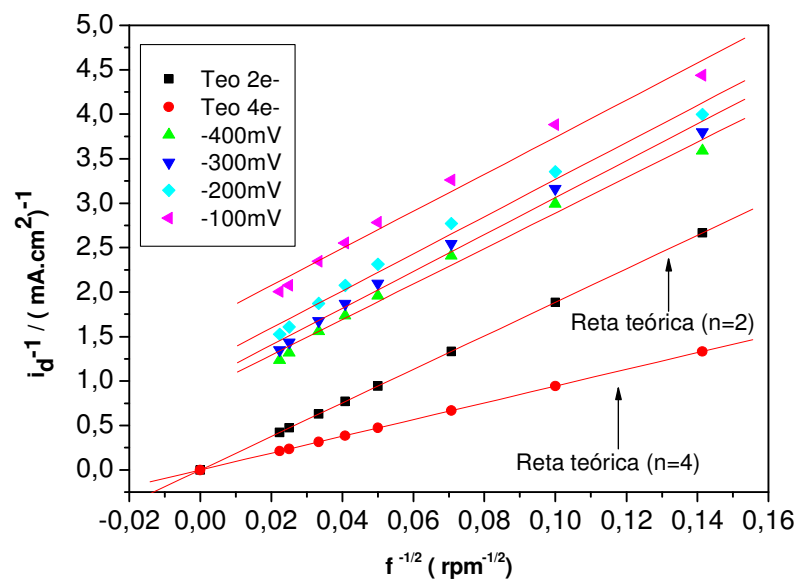
C1 = Fe(10%)-Bipy/NTC; C2 = Fe(5%)-Bipy/NTC; C3 = Fe(5%)-Bipy/Vulcan; C4 = Fe(5%)-TPTZ/Vulcan

Para os diversos potenciais analisados, mas especialmente para -0,3 V, o sistema para o catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC apresentou boa linearidade com a reta teórica prevista para um processo de redução por quatro elétrons (4e<sup>-</sup>). Este fato sugere que a reação ocorra via mecanismo de 4e<sup>-</sup> conforme a Eq. 1.2. Esta mesma observação pode ser estendida ao catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan. Os catalisadores C2: Fe(5%)-Bipy/NTC e C3: Fe(5%)-Bipy/vulcan foram os que mais tenderam a catalisar o processo via 2e<sup>-</sup>, Eq. 1.3, mesmo para uma ampla faixa de potencial investigado (-0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V).

Aos sistemas foram adicionados íons CN<sup>-</sup>, na proporção de aproximadamente, 2 mg.mL<sup>-1</sup>. Os resultados estão mostrados nas Figuras 5.36 a 5.39. O catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC e C2: Fe(5%)-Bipy/NTC foram os que mais tenderam a catalisar o processo via um mecanismo de 2e<sup>-</sup>, segundo a Eq. 1.3. Já para os catalisadores C3: Fe(5%)-Bipy/vulcan e C4: Fe(5%)-TPTZ/vulcan foram observada a tendência para um mecanismo de 4e<sup>-</sup>. Os resultados estão sumarizados na Tabela 5.8.

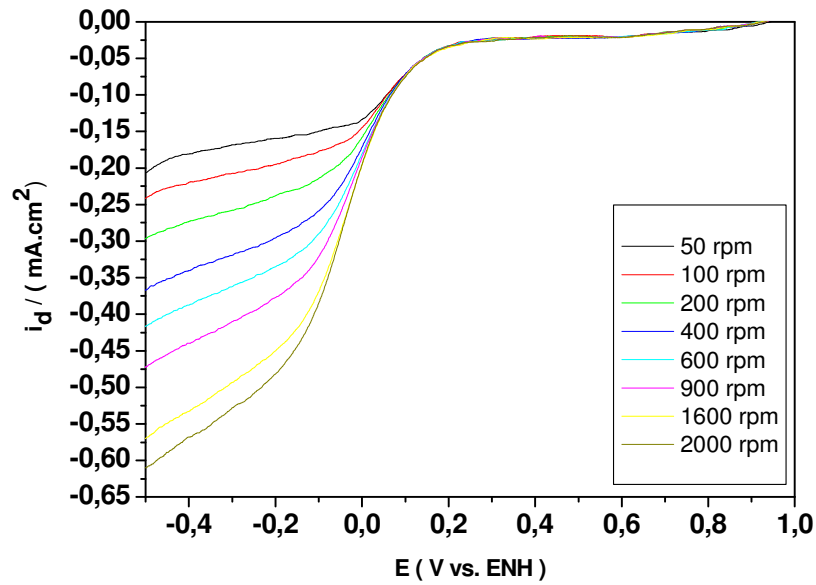


(a)

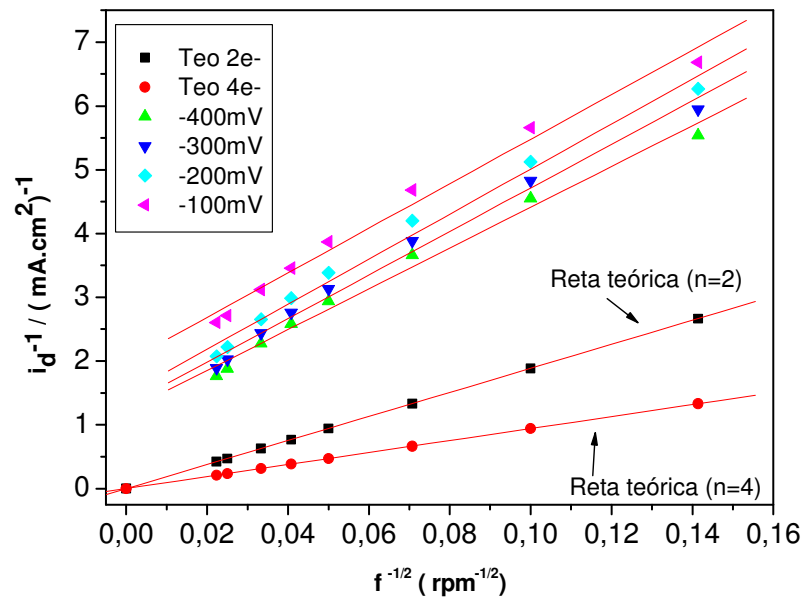


(b)

Figura 5.36 – (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para catalisador C1: Fe(10%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V.  $v = 0,01$  V.s<sup>-1</sup>

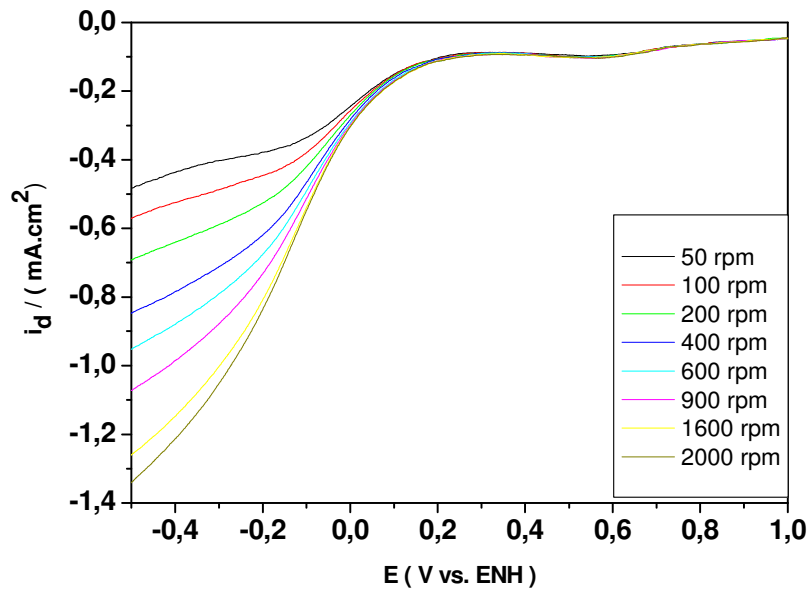


(a)

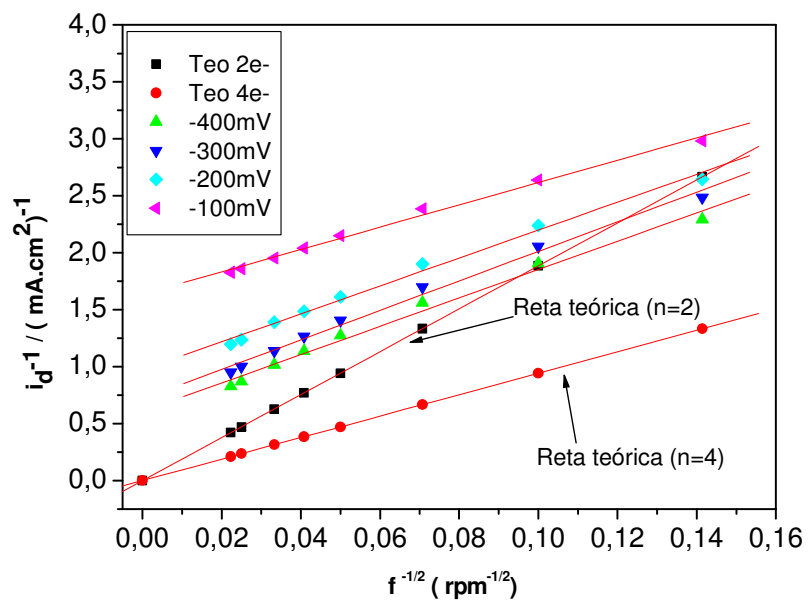


(b)

Figura 5.37 – (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para do catalisador C2: Fe(5%)-Bipy/NTC tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V.  $v = 0,01$  V.s<sup>-1</sup>.

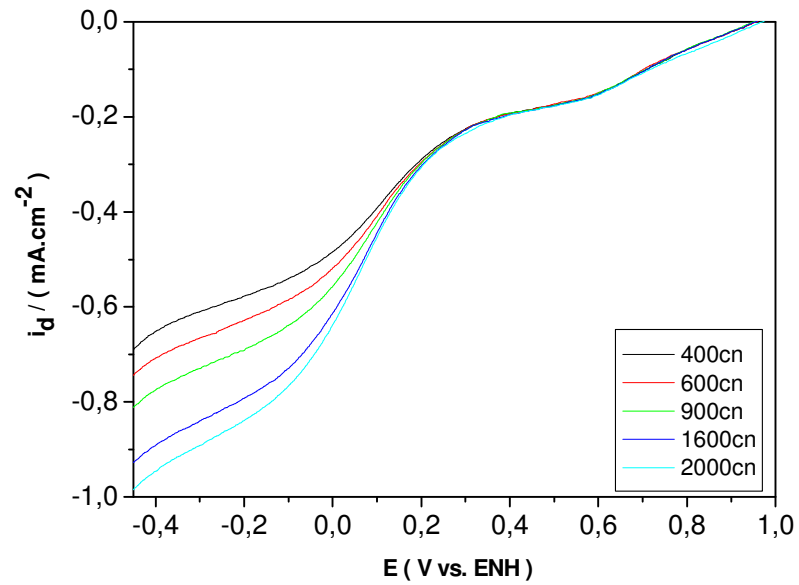


(a)

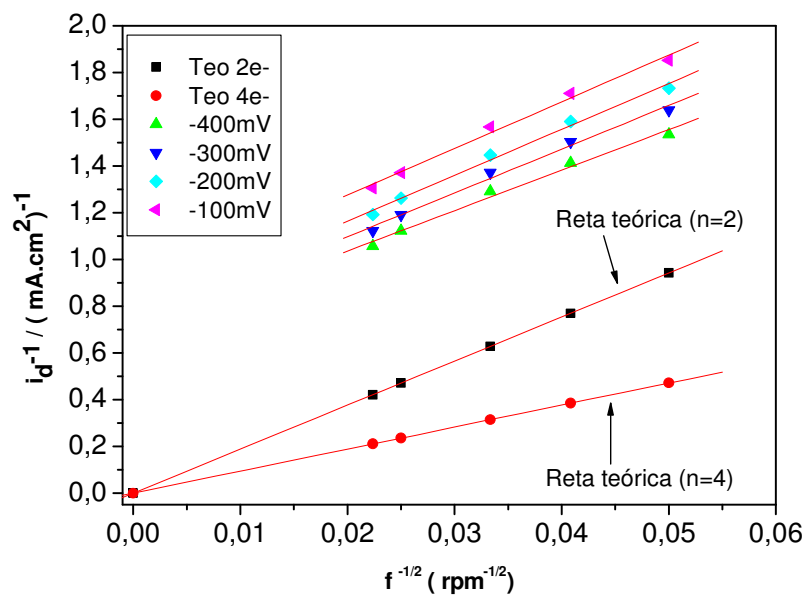


(b)

Figura 5.38 - (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C3: Fe(5%)-Bipy/Vulcan tratado a 800 °C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V.  $v = 0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .



(a)



(b)

Figura 5.39 - (a) Curvas de polarização e (b) gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para o catalisador C4: Fe(5%)-TPTZ/Vulcan tratado a 800 °C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e na presença de íons CN<sup>-</sup>. Potenciais -0,4; -0,3; -0,2 e -0,1 V.  $\nu = 0,01$  V.s<sup>-1</sup>



Tabela 5.8 – Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os catalisadores tratado a 800 °C e na presença de íons  $\text{CN}^-$ . Dados extraídos das Figura 5.36-5.39 (b).

	<b>C1 + <math>\text{CN}^-</math></b>			<b>C2 + <math>\text{CN}^-</math></b>			<b>C3 + <math>\text{CN}^-</math></b>			<b>C4 + <math>\text{CN}^-</math></b>		
	<b>1/B (<math>\times 10^3</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>N</b>	<b>1/B (<math>\times 10^3</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>	<b>1/B (<math>\times 10^3</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>	<b>1/B (<math>\times 10^3</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>
Teo 2e <sup>-</sup>	18,85	1	2	18,85	1	2	18,85	1	2	18,85	1	2
Teo 4e <sup>-</sup>	9,424	1	4	9,424	1	4	9,424	1	4	9,424	1	4
-400mV	19,93	0,9938	2,77	31,98	0,9936	1,73	12,44	0,9940	4,45	17,33	0,9948	3,19
-300mV	20,80	0,9949	2,66	34,15	0,9951	1,62	12,96	0,9958	4,27	12,73	0,9956	2,95
-200mV	20,98	0,9936	1,85	35,31	0,9939	1,57	12,25	0,9961	4,51	19,65	0,9963	2,82
-100mV	20,80	0,9906	2,66	34,91	0,9931	1,58	9,80	0,9970	5,64	19,95	0,9957	2,77

C1 = Fe(10%)-Bipy/NTC; C2 = Fe(5%)-Bipy/NTC; C3 = Fe(5%)-Bipy/Vulcan; C4 = Fe(5%)-TPTZ/Vulcan

## 6.0 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos até o presente momento permitem concluir que:

- A natureza do suporte, carga de metal e temperatura de pirólise destes materiais influenciam na capacidade de catalisarem a redução do oxigênio molecular;
- Dos dois suportes investigados, a julgar pelos valores de  $E_0$ , o nanotubo (0,345 V) catalisou melhor a reação que o Vulcan (nanoparticulado) (0,274V);
- Entre os materiais impregnados e não tratados termicamente, a eficiência de redução observada ( $E_0$ ) foi: C3 (Fe(5%)-Bipy/Vulcan)  $\approx$  C4 (Fe(5%)-TPTZ/Vulcan) > C1 (Fe(10%)-Bipy/NTC) > C2 (Fe(5%)-Bipy/NTC). Esta ordem revela que a impregnação altera as propriedades do suporte como eletrocatalisador, o qual também é dependente da natureza e teor do complexo impregnado;
- O tratamento térmico alterou as propriedades catalíticas dos materiais, e para um mesmo sólido (C1), a eficiência catalítica variou da seguinte forma: 800 °C > 700 °C > 900 °C > 600 °C > 1000 °C > 25 °C;
- Entre os catalisadores preparados a 800 °C, a ordem de eficiência observada foi: C4 (Fe(5%)-TPTZ/Vulcan)  $\gg$  C1 (Fe(10%)-Bipy/NTC) > C2 (Fe(5%)-Bipy/NTC) > C3 (Fe(5%)-Bipy/Vulcan). Esta ordem não apresenta correlação alguma com a observada para os materiais não tratados termicamente, mostrando que a natureza e quantidade dos sítios catalíticos são diversas para ambos os materiais;
- Os catalisadores C2 e C3 apresentam uma tendência em reduzir o oxigênio via um mecanismo de  $2e^-$ . Já os catalisadores C1 e C4 parecem catalisar a redução de oxigênio via o mecanismo de  $4e^-$ .
- O ligante TPTZ, de algum modo, favorece mais a geração de sítios catalíticos eficientes que a Bipy;
- A adição de íons  $CN^-$ , a julgar pelos resultados voltamétricos, altera o perfil da onda catódica relativa a redução do oxigênio. Para os catalisadores tratados termicamente, há uma diminuição na eficiência catalítica à medida que se aumenta a adição destes íons.

## 7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS

- Preparar novos catalisadores com novos ligantes nitrogenados;
- Fazer pré-tratamentos nos suportes com compostos nitrogenados tipo:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}$ ;
- Preparar catalisadores utilizando nanotubo de carbono com TPTZ, variando a carga do metal;
- Preparar também eletrocatalisadores com ligas metálicas de Fe e Co;

## 8.0 REFERÊNCIAS

- [1] GOLDENBERG, J. **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. São Paulo, Edusp, 1998. 234 p.
- [2] HÉMERY, D.; DEBIER, J. C.; DLEÁGE, J. P. **Uma História da Energia**. Brasília, Edunb, 1986. 440p.
- [3] MELLO, M. G. (org). **Biomassa: energia dos trópicos em Minas Gerais**. Belo Horizonte, Labmídia, 2001. 268 p.
- [4] RIFKIN, J. **A Economia do Hidrogênio**. São Paulo, M. Books, 2003. 300p.
- [5] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. *Quim. Nova* 28 (2005) 664-669.
- [6] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. *Quim. Nova* 23 (2000) 538-546.
- [7] BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, SHI, H.; ZHANG, J.; SHI, Z.; A. L. B. MARQUES; WU, P. S. Wu, ZHANG, J. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7703-7710.
- [8] BEZERRA, C.W.B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. *J. Power Sources* 173 (2007) 891-908.
- [9] BEZERRA, C.W.B.; ZHANG, L.; LIU, H.; LEE, K.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; WANG, H.; ZHANG, J. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4937-4951.
- [10] LEE, J. S.; QUAN, N. D.; HWANG, J. M.; LEE, S. D.; KIM, H.; LEE, H.; KIM, H. *S. J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 175-183.
- [11] BASHYAM, R.; ZEPENAY, P. *Nature* 443 (2006) 63-66.
- [12] LI, S.; ZHANG, L.; LIU, H.; PAN, M.; ZAN, L.; ZHANG, J. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4403-4411.
- [13] ZHANG, J.; ZHANG, L.; BEZERRA, C.W.B.; LIU, H.; ZETÃO, X.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1737-1743.
- [14] ZHANG, L.; LEE, K.; BEZERRA, C. W. B.; ZHANG, J.; ZHANG, J. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6631-6636.
- [15] FAUBERT, G.; CÔTE, R.; GUAY, D.; DODELET, J. P.; DÉNÈS, G.; POLEUNIS, C.; BERTRAND, P. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1969-1984.
- [16] WANG, H.; CÔTÉ, R.; FAUBERT, G.; GUAY, D.; DODELET, J. P. *J.Phys. Chem.*103 (1999) 2042-2049.
- [17] GOJKOVIC, S. Lj.; GUPTA, S.; SAVINELL, R. F. *Journal of Electroanal. Chem.* 462 (1999) 63-72.
- [18] BRON, M.; FIECHTER, S.; HILGENDORFF, M.; BOGDANOFF, P. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 211-216.
- [19] BRON, M.; RADNIK, J.; FIEBER-ERDMANN, M.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 113-119.
- [20] JAOUEN, F.; MARCOTTE, S.; DODELET, J. P.; LINDBERGH, G. J.P. *J.Phys. Chem.*107 (2003) 1376-1386.
- [21] MÉDARD, C.; LEFÈVRE, M.; DODELET, J. P.; JAOUEN, F.; LINDBERGH, G. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3202-3213.
- [22] JAOUEN, F.; LEFÈVRE, M. DODELET, J. P.; CAI, M. J.P. *J.Phys. Chem.*110 (2006) 5553-5558.
- [23] SCHILLING, T.; BRON, M. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5379-5385.
- [24] TITOV, A.; ZAPOL, P.; KRÁL, P.; LIU, D. J.; IDDIR, H.; BAISHYA, K.; CURTISS, L. A. *J.Phys. Chem.*113 (2009) 21629-21634.
- [25] BAKER, R.; WILKINSON, D. P.; ZHANG, J. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3098-

- 3102.
- [26] SCHILLING, T.; OKUNOLA, A.; MASA, J.; SCHUHMANN, W.; BRON, M. [doi:10.1016/j.electacta.2009.11.092](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.092)
- [27] GOUÈREC, P.; SAVY, M.; RIGA, J. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 743-753.
- [28] GOUÈREC, P.; SAVY, M. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2653-2661.
- [29] YAMAZAKI, S. I.; YAMADA, Y.; LOROI, T.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 576 (2005) 253-259.
- [30] MATTER, P. H.; WANG, E.; MILLET, J. M.; OZKAN, U. S. *Phys. Chem. C* 111 (2007) 1444-1450.
- [31] RAO, G. V.; SRIDHAR, Y.; HELA, P. G.; PADHI, T.; ANIPINDI, N. R. *Trans. Metal Chem.* 24 (1999) 566-570.
- [32] LÈVEVRE, M.; DODELET, J. P. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2749-2760.
- [33] JAOUEN, F.; LEFÈVRE, M.; DODELET, J. -P.; CAI, M. *J. Phys. Chem.* 51 (2006) 3202-3213.
- [34] LALANDE, G.; CÔTÉ, R.; GUAY, D.; DODELET, J. P.; WENG, L. T.; BERTRAND, P. *J. Power Sources* 61 (1996) 227-237.
- [35] DECURTINS, S.; FELIX, F.; FERGUNSON, J.; GÜDEL, H. U.; LUDI, A. *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 4102-4106.
- [36] LI, W.; LIANG, C.; ZHOU, W.; QIU, J.; ZHOU, Z.; G, SUN.; XIN, Q. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292-6299.
- [37] MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. **O<sub>2</sub> Reduction and structure-related parameters for supported catalysts.** Capítulo 34. 502-519. In: Handbook of fuel cells – Fundamentals, technology and applications. Vielstich, W; Gasteiger, H. A.; Lamn, A. Eds. Vol. 2, John Willy & Sons, 2003.
- [38] MALDONADO, S.; STEVENSON, K.J.; *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4707-4716.
- [39] FURTADO, J. M. **Desenvolvimento de um novo catalisador nonolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Trops.** Dissertação (Doutorado). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2009.
- [40] LAPPIN, A. G. *Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry.* Ellis Horwood, Nova York, 1994.
- [41] BERRY, F. J.; HAYES, M. H. B.; JONES, S. L. *Inorg. Chim. Acta* 178 (1990) 203-208.
- [42] CAMPANER, V. P. SILVA, W.L-. *Quim. Nova* 32 (2009) 146-152.
- [43] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications;* John Wiley & Sons; New York, 2001.
- [44] D. A. SKOOG, D. M. WEST, F. J. HOLLER, S. R. CROUCH, *Fundamentos de Química Analítica – São Paulo: Pioneira Thomson Learning,* 2006.
- [45] MABBOTT, G. A. *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 697-706.
- [46] GRIFFITHS, L.; STRAUGHAN, B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1983) 305 -309.
- [47] COLLINS, P. F.; DIEHL, H.; SMITH, G. F. *Anal. Chem.* 31 (1959) 1862–1867.
- [48] COLLINS, P. F.; DIEHL, H. *Anal. Chim. Acta* 22 (1960) 125–127
- [49] KO, Y. C.; REE, J.; CHUNG, K. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* 18 (1997) 113-116.
- [50] SCHILT, A. A. *Anal. Chem.* 35 (1963) 1599-1602.
- [51] KRUSENBERG, I.; ALEXEYEVA, N.; TAMMEVESKI, K. *Carbon* 47 (2009) 651-658.
- [52] MATTER, P.H.; ZHANG, L.; OZKAN, U.O. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 83-96.
- [53] HANZLIK, J.; UGO, P.; DANIELE, S.; MAZZOCCHIN, G. -A. *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 89-97.

- [54] LAPPIN, A. G. **Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry**. Nova York, Ellis Horwood, 1994. 285 p.
- [55] MINOSO, A.; UCHIDA, Y.; HIDAI, M.; YAMAGISHI, T.; KAGEYAMA, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* 46 (1973) 2769-2771.
- [56] MORRIS, D. E.; HANCK, K. W.; De ARMOND, M. K. *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 115-130.
- [57] FERREIRA, F. Q. **Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para a determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas**. Dissertação (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009. Documento disponível online em [www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br). Captado em 25 de Julho de 2010.
- [58] TAMAKI, T.; ITO, T.; YAMAGUCHI, T. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), 10312-10319.
- [59] INCHEM. International Program on Chemistry Safety. Hydroquinone. Documento disponível online e acessado em 03/07/2010. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc157.htm>
- [60] STRMCNIK, D.; ESCRIBANO, M. -E.; KODOMA, K.; STAMENKOVIC, V. R.; CUESTA, A.; MARKOVIC, N. M. *Nature Chemistry*. doi:10.1038/nchem.771
- [61] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 57<sup>th</sup> Ed. Flórida, CRC Press **1977**.
- [62] CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA JÚNIOR, J. de J. G.; TANAKA, A. A. *Ecl. Quím.* 28 (2003) 9-20.
- [63] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Nova York, Ellis Horwood Ltda, 1985. 443p.