

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

Dayvid Pires Carvalho

**ELETROCATALISADORES À BASE DE Fe,Co(10% m)-N(PAR,PAN)/C(500-900 °C)
PARA A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR**

São Luís

2014

DAYVID PIRES CARVALHO

**ELETROCATALISADORES À BASE DE Fe,Co(10% m)-N(PAR,PAN)/C(500-900 °C)
PARA A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR**

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

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Carvalho, Dayvid Pires.

Eletrocatalisadores à base de Fe(10%*m*) – N(500-900 °C) para a redução do oxigênio molecular/ Dayvid Pires Carvalho – São Luís, 2014.

68f.

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra.

. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Redução de oxigênio. 2. Eletrocatalise. 3. Célula e combustível. I. Título.

CDU 543.272

**ELETROCATALISADORES À BASE DE Fe,Co(10% m)-N(PAR,PAN)/C(500-900 °C)
PARA A REDUÇÃO DO OXIGÊNIO MOLECULAR**

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra (Orientador)
- DEQUI/UFMA -

Prof. Dr Roberto Batista de Lima
- DEQUI/UFMA -

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
-Instituto de Química – UFRN-

*Dedico este trabalho a meus pais, irmãos,
esposa, filha, ao professor Cícero e a todos os
meus amigos e colegas.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, que proporcionou a oportunidade de cursar o mestrado em química na Universidade Federal do Maranhão.

Aos meus familiares: Pais (João e Patrícia), irmãos (Jean, Leandro, Evandro, Katiane e Jeane que Deus a tenha), esposa (Cléo), minha linda filha (Nicolle) e sobrinhas (Giovanna e Victória), pelo apoio, carinho, amor... dado durante o período de curso.

Ao professor Dr. Cícero Wellington não só pela orientação mas por ser um segundo pai, um sexto irmão, amigo, camarada.

Ao professor Dr. Auro Tanaka pela disponibilização do Laboratório de eletroquímica para estudos de (EDR).

Aos professores Dr. Roberto Batista e Dr. Edmar Pereira Marques pelos eletrodos concedidos.

A todos os membros do grupo de pesquisa do LPQIA-UFMA (Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica).

Aos amigos do Mestrado-UFMA em especial à turma de 2012,1 e de graduação pelas brincadeiras e descontrações.

A CAPES pela bolsa de pesquisa.

A todos, meus eternos agradecimentos.

"Eu temo o dia em que a tecnologia vai ultrapassar a interatividade humana. O mundo terá uma geração de idiotas" (Albert Einstein)

RESUMO

Com o intuito de desenvolver um novo agente redutor livre de platina para reação de redução de oxigênio (RRO), os ligantes de 1 - (2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) e 4 - (2-piridilazo)-resorcinol (PAR) foram estudados como fontes de nitrogênio complexantes com os íons Fe (II) e Co (II), suportados em nanopartículas de carbono (10% de carga de metais) e tratados termicamente a uma temperatura de 500, 700 e 900 °C. Os complexos sintetizados ($[ML_2]$; $M^{2+} = Fe, Co$, $L = PAN, PAR$) foram caracterizados por UV-Vis e espectroscopia de infravermelho antes da etapa de impregnação. Pela técnica de voltametria cíclica, verificou-se que todos os catalisadores mostraram um aumento de desempenho para a RRO após o tratamento térmico e que a maior eficiência foram alcançados por: Fe-PAN/C -700°C (0,818 V x ENH), Fe-PAN/C-900 °C (0,786V x ENH), Co-PAN/C - 500 °C (0,657V x ENH) e Co-PAN/C - 700°C (0.673 V x ENH), e Co-PAN/C - 900°C (0.612 V x ENH), Co-PAR/C - 700°C (0.588 V x ENH), Co-PAR/C - 900°C (0.623 V x ENH) e Fe-PAR/C - 700°C (0.598 V x ENH). Com os estudos de EDR, foi possível calcular, com a equação de Koutecky-Levich, o número de elétrons envolvidos na RRO para cada catalisador nos potenciais de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4V. Com exceção do CoPAR-700°C o qual o método adotado não permitiu que fosse calculado o número de elétrons, os demais catalisadores, apresentaram comportamento próximos do mecanismo via 2e- enquanto outros via 4e-.

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

ABSTRACT

In order to develop a new Pt-free reducing agents for oxygen reduction reaction (ORR), the ligands 1 - (2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) were studied as nitrogen sources complexing with Fe (II) and Co (II) ions, supported on carbon nanoparticles (10 wt. % metal loading) and heat treated at temperature of 500, 700 and 900°C. The synthesized complexes ($[ML_2]$; $M_{2+} = Fe, Co$; $L = PAN, PAR$) were characterized by UV-Vis and Infrared spectroscopies before impregnation step. By cyclic voltammetric technique it was found that all eletrocatalysts showed an increase of performance for ORR after heat treated and that the highest efficiency were reached by: Fe-PAN/C -700°C (0,818 V x ENH), Fe-PAN/C- 900 °C (0,786V x ENH), Co-PAN/C - 500 °C (0,657V x ENH) e Co-PAN/C - 700°C (0.673 V x ENH), e Co-PAN/C - 900°C (0.612 V x ENH), Co-PAR/C - 700°C (0.588 V x ENH), Co-PAR/C - 900°C (0.623 V x ENH) e Fe-PAR/C - 700°C (0.598 V x ENH). With EDR studies, it was possible to calculate, with Koutecký Levich equation, the number of electrons involved in the ORR for each catalyst at potentials of 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 V. Except COPAR-700 °C which the adopted method did not allow the the number of electrons, the other catalysts, which were calculated were nearer the behavior of a mechanism via 2 and 4e- while others saw.

Keywords: Oxygen Reduction. Electrocatalysis. Fuel Cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível do tipo PEM.	16
Figura 2 - Estrutura molecular dos ligantes: a) 1-(2-Piridilazo) -2-naftol (PAN), b) 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), adaptados de sigmaaldrich.com/catalog/product. Acesso em maio de 2014.	19
Figura 3 - Estrutura molecular do polímero sulfonado Náfon®	26
Figura 4 - Representação esquemática das células eletroquímica utilizadas nos experimentos de: (a) voltametria cíclica e (b) eletrodo de disco rotatório.	29
Figura 5 - Processo redox da redução da quinona e oxidação da hidroquinona com $E^\circ = 0,59V$	31
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para o $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de K_2SO_4 obtidos com eletrodo modificado (Vulcan/ HNO_3 . Velocidades de varredura: (05; 10; 25; 50; 75; 100) mVs^{-1} . Eletrodo de carbono vítreo.	33
Figura 7 - Gráficos de Randles-Sevcik para os eletrodos artesanais utilizados em VC e EDR. Condições: $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , saturada com N_2 . $t = 25,0 \pm 0,1$, Carbono Vulcan. Velocidades de varredura (a) 05 (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 75 e (f) $100 mVs^{-1}$	34
Figura 8 - Espectros eletrônicos do ligante e seus complexos: (a) PAR; (b) Co-PAR ₂ ; (c) Fe-PAR ₂ todos na concentração de $(2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	36
Figura 9 - Espectros eletrônicos do ligante e dos seus complexos: (a) PAN; (b) Fe-PAN ₂ ; (c) Co-PAN ₂ todos na concentração de $(5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	36
Figura 10 - Espectros de infravermelho para os ligantes livres: (a) PAN e (b) PAR. Intervalo de $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$	38
Figura 11 - Espectro de infravermelho para os complexos: (a) FePAR ₂ ; (b) CoPAR ₂ ; (c) FePAN ₂ , (d) CoPAN ₂ . Intervalo de $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$	39
Figura 12 - Proposta de coordenação dos ligantes PAN e PAR com os íons Fe(II) e Co(II) .	40
Figura 13 - Voltamograma cíclico do eletrólito H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença de oxigênio com velocidade de varredura do potencial $10 mV.s^{-1}$, sentido catódico. Eletrodo de grafite pirolítico.	41
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos para os íons complexos: CoPAN ₂ , CoPAR ₂ , FePAN ₂ e FePAR ₂ , na presença de oxigênio com velocidade de varredura de $10 mV.s^{-1}$, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.	42
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan XC 72 R: (a) Tratado com $HNO_3/0,1M$ na presença de O_2 , (b) desaerado com N_2 por 10 min e (c) Sem tratamento ácido na presença de O_2 . $t = 25,0 \pm 0,1 ^\circ C$. Velocidade de varredura do potencial $10 mV.s^{-1}$, sentido catódico.	43
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores sem tratamento térmico, todos na ausência de oxigênio. Velocidade de varredura $10 mVs^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo ..	44
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores sem tratamento térmico, todos na presença de oxigênio. Velocidade de varredura $10 mVs^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo. .	45
Figura 18 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Co-PAN ₂ /C. Velocidade de varredura, $10mVs^{-1}$, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.	46

Figura 19 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Co-PAR ₂ /C. Velocidade de varredura, 10mVs ⁻¹ , sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.....	47
Figura 20 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Fe-PAN ₂ /C. Velocidade de varredura, 10mVs ⁻¹ , sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.....	47
Figura 21 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Fe-PAR ₂ /C. Velocidade de varredura, 10mVs ⁻¹ , sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.....	48
Figura 22 - Variação dos parâmetros (■) E _o e (●) i _d para o melhor catalisador em termos de potencial de redução: (a) Co-PAN ₂ /C, (b) Co-PAR ₂ /C (c) Fe-PAN ₂ /C, (d) Fe-PAR ₂ /C, em função da temperatura de pirólise.	49
Figura 23 - Representação de um eletrodo em rotações por minuto atraindo o soluto O ₂ para a superfície do eletrodo. Figura adaptada de Helmholtz Zentrum Berlin [62].	50
Figura 24 - Fe(10%)-PAN ₂ /C tratado a 700 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 24a.	52
Figura 25 - Fe(10%)-PAN ₂ /C tratado a 900 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 25a.	53
Figura 26 - Co(10%)-PAN ₂ /C tratado a 500 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 26a.	54
Figura 27 - Co(10%)-PAN ₂ /C tratado a 700 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 27a.	55
Figura 28 - Co(10%)-PAN ₂ /C tratado a 900 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 28a	56
Figura 29 - Co(10%)-PAR ₂ /C tratado a 700 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 29a.	57
Figura 30 - Co(10%)-PAR ₂ /C tratado a 900 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 30a.	58
Figura 31 - Fe(10%)-PAR ₂ /C tratado a 900 °C, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 10 mV.s ⁻¹ : (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 31a.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial padrão para as semi-reações de mecanismos via 2 e 4 elétrons	18
Tabela 2 - Tipos de células a combustível [36]	21
Tabela 3 - Catalisadores sintetizados por impregnação com carbono Vulcan e suas respectivas cargas de metal	31
Tabela 4 - Aspectos visuais dos complexos de (Fe) e (Co) após a mistura com os ligantes PAN e PAR.	35
Tabela 5 – Máximos de absorção para os ligantes PAR e PAN e para os complexos $[M(PAR)_2]$ e $[M(PAN)_2]$, $M^{2+} = Fe, Co$	37
Tabela 6 - Dados de IV ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) extraídos das figuras 8 e 9, dos ligantes PAR e PAN e seus respectivos complexos com os íons Fe(II) e Co(II).	40
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos referente os íons complexos de Fe e Co, Potenciais do ENH. $H_2SO_4\ 0,5\text{ mol.L}^{-1}$. Dados obtidos a partir dos gráficos da Figura 12.	42
Tabela 8 - Atividade catalítica observada para os suportes, tratados e não tratados, quanto à redução do oxigênio.	44
Tabela 9 - Resumo dos potenciais (E_o e E_p) e correntes para catalisadores e suportes sem tratamento térmico.	45
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos (RRO) para os catalisadores: Co-PAN ₂ /C, Co-PAR ₂ /C, Fe-PAN ₂ /C, Fe-PAR ₂ /C, em função da temperatura de pirólise.	48
Tabela 11 – Cálculo do número de elétrons e coeficiente angular para as retas teóricas de mecanismo via 2 e 4 e-	60
Tabela 12 - Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os 8 catalisadores escolhidos. Dados extraídos das Figura 24b-31b.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

A:	Área do eletrodo de trabalho
C:	Carbono Vulcan
CaC:	Célula a combustível
C _o :	Concentração do oxigênio no seio da solução
D _o :	Coeficiente de difusão do oxigênio
E _{pa} :	Potencial de pico anódico
E _{pc} :	Potencial de pico catódico
E _{1/2} :	Potencial de meia onda
E _o :	Potencial inicial de onda de redução do oxigênio
E _p :	Potencial máximo do pico da redução
EDR:	Eletrodo de Disco Rotatório
ENH:	Eletrodo Normal de Hidrogênio
F:	Constante de faraday (96487 C.mol ⁻¹)
i _{pa} :	Corrente de pico anódico
i _{pc} :	Corrente de pico catódico
i _d :	Corrente de difusão
i _k :	Corrente cinética
PAN:	1-(2-piridilazo)-2-naftol
PAR:	4-(2-piridilazo) resorcinol
PEM:	Próton Exchange Membrane
VC:	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .	5
AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS	13
1.0 INTRODUÇÃO	16
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Tecnologias de células a combustível	21
3.2 Catalisadores do tipo Fe-N/C e Co-N/C	22
3.3 Fatores que afetam a atividade catalítica para a RRO	23
3.3.1 Ligantes nitrogenados, metal precursor e o efeito de sua carga	23
3.3.2 Suporte de carbono	24
3.3.3 Tratamento térmico	24
3.4. Estabilidade dos catalisadores em soluções ácidas em Células do tipo PEM	26
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Reagentes e Soluções	28
4.2 Equipamentos	28
4.3 Preparo dos Íons Complexos	29
4.3.1 Síntese dos complexos de (Fe e Co) – (PAR)	29
4.3.2 Síntese dos complexos de (Fe e Co) – (PAN)	30
4.4 Catalisadores	30
4.4.1 Tratamento do suporte de carbono com ácido nítrico (HNO ₃)	30
4.4.2 Impregnação	31
4.4.3 Tratamento térmico dos catalisadores	32
4.5 Eletrodo de trabalho	32
4.6 Medidas eletroquímicas	32
4.7 Avaliação da área eletroquímica ativa	33

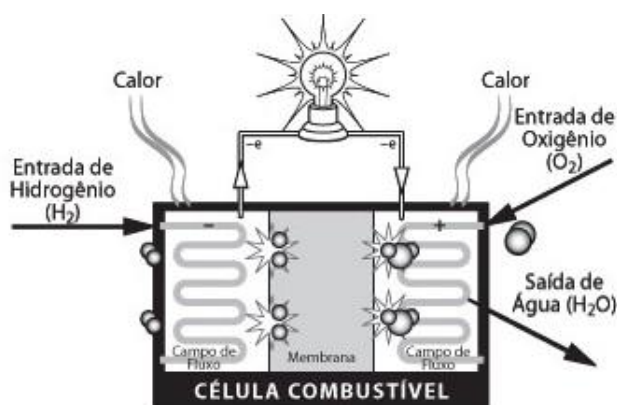
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Espectros nas Regiões do Uv-Vis e de infra vermelho (IV)	35
5.2 Estudo de voltametria cíclica (VC)	41
5.2.1 Suporte de carbono.....	43
5.2.2 Catalisadores sem tratamento térmico	44
5.2.3 Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Catalítica	46
5.3 Estudos com Eletrodo de Disco Rotatório (EDR).....	50
6.0 CONCLUSÃO.....	62
TRABALHOS FUTUROS	63
REFERENCIAS	64

1.0 INTRODUÇÃO

Eficiência energética, política ambiental e fontes alternativas de energia são temas correntes nos debates e pesquisas contemporâneos. Em nome da sobrevivência, tanto da espécie quanto de mercado (comercial e tecnológico), da preservação ambiental e do conforto, há esforços generalizados no sentido de sedimentar novas tecnologias visando um desenvolvimento energético sustentável, de custos praticáveis em nível global, de geração descentralizada e de elevados padrões de confiabilidade e de qualidade. ^[1-3]

Dentre as tecnologias possíveis de geração distribuída, as denominadas células a combustível (CaC) apresentam-se atraentes, inclusive com diversas aplicações práticas e comerciais.^[2] Na figura 1 está exemplificado um tipo de CaC, PEM (Polymer electrolyte membrane).

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível do tipo PEM.



Fonte: Sharon Thomas e Marcia Zalbowitz, Fuel Cells: Green Power, Los Alamos National Laboratory

Conforme mostra o esquema, o hidrogênio é cataliticamente oxidado e os prótons resultantes são transportados, através da membrana polimérica, para o catodo, participa da reação de redução do oxigênio (RRO). Com isso, 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.

Existem várias tecnologias disponíveis para estes conversores, as quais variam em função do tipo de eletrólito e do combustível empregados, temperatura de funcionamento e aplicações das células, e que podem ser para a geração estacionária de energia elétrica (residencial, comercial, industrial), bem como em substituição dos motores de combustão interna (transporte) e das baterias para sistemas eletroeletrônicos. ^[4,5]

Apesar das vantagens e dos esforços e investimentos já realizados neste setor, existem ainda enormes desafios a serem superados, não apenas tecnológicos, mas igualmente científicos, econômicos, logísticos, etc., antes que tais dispositivos alcancem uma comercialização em massa. Dentre tais dificuldades, podemos citar: o elevado custo dos componentes, notadamente dos catalisadores à base de platina; a durabilidade da tecnologia; a disponibilidade do combustível (no caso do $H_{2(g)}$, por exemplo); o estabelecimento de uma infraestrutura para reabastecimento no caso de emprego em veículos ou outras fontes móveis, etc. ^[6-10] De fato, as membranas catalíticas atuais mais promissoras para as CaC's são à base de platina, metal raro e de elevado custo, chegando a representar, aproximadamente, 84% do custo total da célula de combustível. ^[7,8,11,12] Nos últimos anos, com a expectativa de se encontrar soluções para a total substituição da platina, foram identificados vários compostos eletroativos para a reação de redução do oxigênio molecular (RRO). Dentre eles: complexos de metais de transição com ligantes nitrogenados ^[6-10,13-28], ligas metálicas, ^[6,12,29] compostos ternários de Chevrel (por exemplo, $Mo_4Ru_2Se_8$), ^[6,14] calcogenetos ^[6,12,30] e óxidos de metais de transição. ^[12,31] Entretanto, apesar de nenhuma destas alternativas terem trazido respostas definitivas às necessidades do setor, a pirólise de complexos metálicos com ligantes nitrogenados dispersos sobre nanoparticulados de carbono (M-N/C) tem propiciado a geração de eficientes catalisadores, com vantagens que justificam novos investimentos em pesquisas, tais como: facilidade de preparação, custos operacionais reduzidos, atividade catalítica para a RRO próxima à da Pt/C, inatividade quanto a oxidação de álcoois e mecanismo preferencial via $4e^-$ para a RRO. ^[6-9,13-28,32] Estas duas últimas vantagens merecem comentários adicionais. A insensibilidade do catalisador catódico ao efeito crossover é uma exigência para células que funcionam com álcool direto, combustível bastante atrativo devido aos apelos ambientais e de renovabilidade. A RRO, por apresentar maior complexidade cinética e elevado sobrepotencial requerendo cuidados e atenção especiais. Por este motivo, a carga de Pt é geralmente, quatro vezes superior no catodo que no anodo. ^[33] Ela pode ocorrer via mecanismos envolvendo 2 ou 4 elétrons (Equações 1 e 2), conduzindo à formação do indesejável peróxido de hidrogênio ou simplesmente água e calor, respectivamente em meio ácido. O mecanismo via $4e^-$ além de permitir que a célula opere em maior eficiência energética o produto formado também não agride o material de eletrodo. ^[5]



Para cada mecanismo via 2 ou 4 elétrons, existe um E° que corresponde ao valor padrão da reação em função do eletrodo normal de hidrogênio (ERH) a 25 °C.^[5] Na tabela a seguir podemos observar os valores de potencial padrão para cada semi-reação:

Tabela 1 - Potencial padrão para as semi-reações de mecanismos via 2 e 4 elétrons

Mecanismo	E°	Equação
2e⁻	0,670 V	(01)
4e⁻	1,229 V	(02)

Diversos fatores são responsáveis pela eficiência do sítio catalítico gerado, dentre os quais: a natureza e a carga mássica do centro metálico, os precursores do metal e do ligante, tipo do suporte de carbono, temperatura de pirólise e forma de tratamento térmico.^[13-28] Enquanto não se tem uma ideia mais acurada de como estes fatores propiciam a geração dos sítios catalíticos, ou mesmo da natureza destes sítios, diversos materiais estão sendo preparados, caracterizados quanto a composição e analisados em função da capacidade de efetuar a RRO.^[6,14,19-26]

Recentemente, Xiao *et al*^[19] prepararam vários eletrocatalisadores do tipo Fe(10 % m)-imidazol/C-(500 - 1000 °C). A temperatura de pirólise de 700 °C foi a que propiciou a geração do material mais efetivo quanto a RRO, com um potencial de redução de meia onda de 0,656V (xENH), bem como uma preferência por um mecanismo de 4e⁻.

Zhang *et al.*^[21] estudaram uma série de materiais do tipo M(10 % m)-trietilenotetramina/C-800 °C, em que M representa os íons de metais oriundos dos cloretos de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Mn, e obtiveram a seguinte ordem de eficiência (V x ENH) quanto a RRO: Fe (0,725) > Co (0,71) > Zn (0,678) > Mn (0,655).

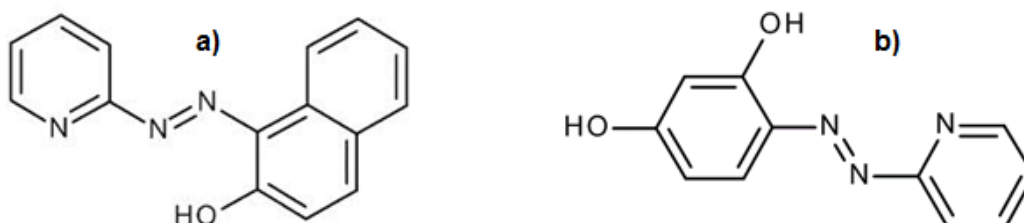
Bezerra *et al.*^[06] e Palenzuela *et al*^[24] mostraram a eficiência dos sistemas Fe(6% m)-trispíridiltriazina/C-800 °C e Fe(5% m)-tetrapíridilpirazina/C-800 °C, respectivamente, quanto a RRO, sendo as performances (0,88 V, x ENH e 0,85 V, x ENH) mais próximas que a da Pt(20 % m)/C comercial (~0,99 V, xENH), além de apresentarem mecanismos preferencial por 4e⁻.

Apesar da relativa eficiência, tais catalisadores têm-se apresentado instáveis em meio ácido provavelmente devido a solubilização do metal, o que dificulta qualquer aplicação de natureza prática. Com base no trabalho de Bezerra *et al.*^[06], Li *et al.*^[25] observaram que catalisadores à base de Co geralmente apresentam maior estabilidade que os respectivos de Fe. O grupo preparou o catalisador Co(5% m)-trispíridiltriazina/C-800 °C e observaram melhor

estabilidade com um decréscimo na voltagem de 0,778 para 0,590 V após 115h de estabilidade em relação a alguns artigos citados em seu trabalho. ^[34,35] Dodelet *et al.* ^[34] testaram a estabilidade de seu catalisador Fe(1%*m*)-Fenantrolina/C- 1050°C em uma célula de combustível PEM e observou que, depois de 100 h de operação, a densidade de corrente com uma tensão de célula de 0,4 V diminuiu para cerca de 62 % da densidade inicial. Já Bashyam *et al.* ^[35] relataram que o catalisador Co-Polipirrol/C-25°C não mostrou queda apreciável na corrente por mais de 100 h de funcionamento a 0,4 V, em uma célula combustível.

Há, portanto, a necessidade de pesquisas para a preparação e o desenvolvimento de novos catalisadores do tipo M-N/C com melhor desempenho. Neste trabalho são relatadas as sínteses e eficiências eletroquímicas dos sistemas M(10% *m*)-N/C(500 – 900 °C), em que M = Fe²⁺, Co²⁺, N = 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) e 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) (figuras 2a e 2b) e C = suporte de carbono Vulcan CX 72R utilizado na impregnação.

Figura 2 - Estrutura molecular dos ligantes: a) 1-(2-Piridilazo) -2-naftol (PAN), b) 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR), adaptados de sigmaaldrich.com/catalog/product. Acesso em maio de 2014.



Fonte: sigmaaldrich.com/catalog/product

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar novos catalisadores livres de platina para a reação de redução do oxigênio (cátodo) de células a combustível do tipo PEM. Estes materiais serão à base de compostos de Fe(II) e Co(II) com os ligantes nitrogenados (PAN) e (PAR), impregnados em nanosuportes de carbono (carbono Vulcan) e tratados termicamente em um intervalo de 500 – 900°C.

2.2 Objetivos Específicos

- ♦ Preparar e caracterizar os complexos de Fe (II) e Co (II) com os ligantes: (PAN) e (PAR).
- ♦ Estudar e estabelecer as melhores condições de impregnação dos complexos preparados no item anterior o suporte de carbono Vulcan.
- ♦ Efetuar o tratamento térmico destes materiais em atmosfera inerte ou sob vácuo em temperaturas de 500, 700 e 900°C, estabelecendo a melhor temperatura/material preparado para a eletrocatalise da RRO.
- ♦ Realizar testes da atividade eletrocatalítica para RRO através de voltametria e de eletrodo rotatório.
- ♦ Elucidar o mecanismo e a cinética associados com as eletrocatalise das RRO.
- ♦ Aplicar os catalisadores mais eficientes em célula unitária caso a resposta eletrocatalítica observada favoreça.

3.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Tecnologias de células a combustível

Como já mencionado anteriormente, as células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química armazenadas nos reagentes em energia elétrica e calor, de maneira mais ecológica e eficiente. As células combustíveis são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado ou ainda a partir da temperatura de operação (Tabela 2). Dentre estas destacam-se: célula combustível alcalina (AFC); célula combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC); célula combustível de ácido fosfórico (PAFC), as quais operam em baixas temperaturas; célula combustível de carbonatos fundidos (MCFC) e célula combustível de óxidos sólidos (SOFC), as quais por sua vez operam em altas temperaturas. [5, 36]

Tabela 2 - Tipos de células a combustível [36]

Tipo	Eletrólito (Espécie transformada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60-90	Alta eficiência (83%) teórica;	Sensível a CO ₂ ; Gases ultrapuros;	Espaçonaves; Aplicações militares;
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80-90	Alta densidade de corrente; Operação flexível;	Custo da membrana; Contaminação do catalisador com CO;	Veículos; Espaçonaves; Unidades estacionárias;
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico;	Controle da porosidade do eletrodo; Sensibilidade a CO;	Unidades estacionárias;
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ ; Eletrodos a base de Ni;	Necessidade da reciclagem de CO ₂ ; Interface trifásica de difícil controle;	Unidades estacionárias de algumas centenas de KW; Co-geração de eletricidade/calor;
Serâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800-900	Alta eficiência (cinética favorável); Reforma interna;	Problemas de materiais; Expansão térmica;	Unidades estacionárias 10 a algumas centenas de KW; Co-geração de eletricidade/calor;

Dentre todas, a mais promissora para a aplicação em veículos urbanos é a Célula Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), ver Figura 1. O seu princípio de funcionamento é bastante simples, no eletrodo negativo ou ânodo ocorre o processo de oxidação do combustível, geralmente hidrogênio, e posterior formação de prótons que migram através do eletrólito em direção ao cátodo. No eletrodo positivo ocorre a reação de redução do oxigênio do ar, gerando água e calor. No circuito externo ocorre a formação de trabalho elétrico, através da circulação de elétrons provenientes na reação de oxidação do combustível no eletrodo negativo. As reações da PEMFC são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície de eletrodos de difusão gasosa, que utilizam principalmente catalisadores a base de platina.^[37]

3.2 Catalisadores do tipo Fe-N/C e Co-N/C

Catalisadores à base de metais não-nobres, com ligantes nitrogenados, suportados em carbono e tratados termicamente, têm gerado um grande número de investigações no desenvolvimento de catalisadores para reação de redução do oxigênio (RRO). Esse interesse ocorre por causa de sua razoável atividade catalítica, 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.^[6,8,25] Especificamente, macrociclos nitrogenados (N), com metal (Fe e Co), apresentam bons rendimentos em suas atividades, 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.^[6, 8]

Os primeiros estudos de síntese de catalisadores a base de compostos de coordenação em meio ácido foram realizados por volta de 1960.^[8] Posteriormente, novos estudos mostraram que esses complexos são instáveis em meio ácido, portanto, inadequado para uso em células a combustível. Anos depois houve a descoberta que o tratamento pirolítico em atmosfera inerte provoca aumento significativo da atividade e estabilidade destes materiais. Gupta e colaboradores, segundo Bezerra *et al*^[8], foram os precursores no preparo destes materiais, tratados termicamente, e com ligantes nitrogenados (microciclos N_4). Neste mesmo trabalho de revisão, Bezerra e seus colaboradores, elaboraram um quadro-síntese das tendências na confecção destes catalisadores para a RRO, destacando os complexos de Fe e Co com ligantes nitrogenados, suportados em carbono e tratado termicamente. Os autores demonstraram que o desempenho do catalisador (estabilidade, seletividade e atividade) está diretamente relacionado

à sua estrutura, que depende do método de síntese, do metal precursor, do ligante preferencialmente nitrogenado, bem ao suporte de carbono e o tratamento térmico empregado.

3.3 Fatores que afetam a atividade catalítica para a RRO

Muitos são os fatores que podem interferir na atividade catalítica de muitos materiais porém, quando falamos em catalisadores do tipo M-N/C esse universo de fatores se resume ao tipo de ligante e metal utilizados, além do tipo de suporte de carbono e temperaturas de pirólise.

3.3.1 Ligantes nitrogenados, metal precursor e o efeito de sua carga

Muitos trabalhos já foram publicados envolvendo metais de transição Fe e Co, ligados a compostos nitrogenados, suportados em nanopartículas de carbono, submetidos a tratamento térmico e utilizados como catalisadores do tipo M-N/C. [6,15,18-20,21,22,24-26,38,39] 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 geralmente inicia em potenciais mais positivos que o Co, em meio ácido, e ambos apresentam resultados equivalentes em meios alcalino.^[8]

Outro parâmetro importante é a presença do nitrogênio como fator fundamental para produção de sítios eletroativos no catalisador. [27,28,40-43] Até o momento, as fontes mais comuns de nitrogênio são amônia, acetonitrila, pirrol, polímeros contendo N e compostos de carbono modificado com N. [6,8]

O teor ou carga de metal impregnado também vem sendo considerado na eficiência catalítica. Há uma quantidade ótima de metal (meio-saturado, otimização da carga do metal) associada ao melhor desempenho catalítico. Teores excessivos podem possibilitar formação de clusters metálicos, os quais não favorecem a atividade para RRO. Tal parâmetro está intimamente relacionado com a natureza dos precursores (metal e ligante), bem como com as propriedades do suporte e as condições do tratamento térmico. [8,24,25]

Schilling et al.^[39] encontraram 1,14% para otimização do catalisador, porém em outros trabalhos, como em Li *et al.* [25] o teor de Co excedeu 3% em peso, pois cargas acima disso podem formar óxidos metálicos de cobalto, o que não favorece a atividade catalítica do material. No trabalho de Palenzuela *et al.* [24] houve formação de óxido do metal quando a carga de metal excede 6%.

3.3.2 Suporte de carbono

As propriedades da superfície dos suportes (natureza dos grupos funcionais, área superficial, porosidade, cristalinidade, condutividade elétrica, etc.) têm efeito significativo sobre o grau de dispersão e adsorção do complexo metálico e, conseqüentemente, na geração dos sítios catalíticos durante a pirólise do material. ^[8,44] Dentre os diversos suportes, podemos citar alguns mais utilizados na literatura: Negro de carbono (Carbon Black), Vulcan XC 72R, ^[15,16,17,25,39] Black Pearls, ^[6,13,15,21,22,24,25,26,39] Acetylene Black, KetjenBlack, Printex XE-2, ^[45] SRC; Carbono ativo (Active carbon), Norit SX Ultra, ^[32] RB carbon e Grafite (Graphite): HS 300, KS6. Bezerra *et al.* ^[8] apresenta uma tabela mais detalhada sobre os catalisadores mais usados, sendo que o primeiro é o carbon Black (Vulcan > Pearls > Acetylene).

Com relação a área superficial, a qual afeta o grau de dispersão do catalisador, superfícies de carbonos heterogêneos tiveram maior área superficial que as homogêneas. A quantidade de nitrogênio presente na superfície do suporte de carbono, o qual varia de um suporte para outro, parece importante na definição dos sítios catalíticos. Sabe-se que o tratamento térmico dos suportes de carbonos com íons metálicos e presença de precursores contendo N, pode efetivamente produzir sítios catalíticos ativos. ^[6,8,40,45] Em alguns estudos, suportes de carbono foram pré-tratados com HNO₃ antes da pirólise na presença de um precursor contendo N. Quando essa medida foi tomada, maior atividade para RRO foi observada. ^[8,47] Foi explicado que o a superfície do carbono oxidado apresenta grupos tais como, a quinona. Grupos como estes 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 a RRO. ^[6,8]

Com isso, pode-se reconhecer que o suporte de carbono desempenha um papel fundamental na obtenção de catalisadores altamente ativos para RRO. Contudo, de 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 RRO. ^[8,19,39]

3.3.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico dos catalisadores é outro fator de grande interesse para o aumento da atividade catalítica. Ticianelli *et al.* ^[5] comentam a respeito do tratamento térmico em

catalisadores à base de platina. Segundo eles: o tratamento térmico é que permite controlar o tamanho de partículas e limpar a superfície dos catalisadores de impurezas. Com o aumento da temperatura ocorre aumento do tamanho das partículas e, portanto, um decréscimo da área superficial.

Alguns efeitos benéficos sobre a atividade e estabilidade dos catalisadores podem ser citados, porém, apesar de décadas de pesquisa, a identificação dos sítios ativos, ainda não é compreendida. Há quatro modelos para explicar o efeito do tratamento térmico,^[8] tais como:

- I- melhorar a dispersão do quelato no suporte;
- II- catalisar a formação de um tipo especial de carbono, o qual será ativo na formação do sítio catalítico;
- III- gerar a espécie $M-N_x$
- IV- promover uma reação entre a espécie $M-N_x$ e o suporte.

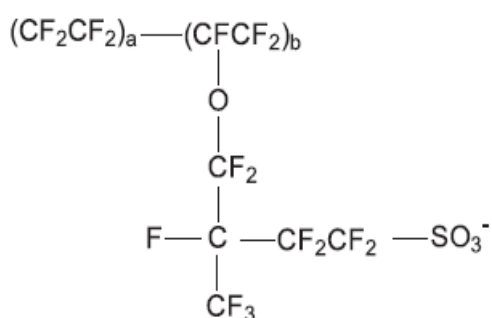
Alguns trabalhos favorecem uma explicação combinando os itens III e IV, com a hipótese de que há destruição parcial dos complexos de metais durante a pirólise e a formação das estruturas secundárias, as quais contem $M-N/C$ responsável pela a atividade catalítica. Outros trabalhos favorecem o item II, que afirma que o átomo de metal não faz parte do sítio ativo, embora seja essencial para a geração de tais estruturas ativas.^[8] O item I especula que, adsorvido as formas microciclos, 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.^[8,39] O grupamento MN_4/C é mais abundante a baixas temperaturas de pirólise (abaixo de 700 °C), e favorecendo a redução do oxigênio molecular para H_2O_2 . Já os grupamentos MN_2/C podem ser formados a temperaturas cerca de 700 °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 RRO.^[8] Os sítios catalíticos pós o tratamento térmico, são semelhantes não importando o precursor, sendo evidenciada por várias técnicas, como a Voltametria Cíclica (VC) e Eletrodo de Disco Rotatório (EDR).^[8,24-26] Existe ainda a possibilidade de um terceiro sítio catalítico, óxido metálico, que mostra menor atividade catalítica.^[8,42] Apesar destas informações, 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. [8]

3.4. Estabilidade dos catalisadores em soluções ácidas em Células do tipo PEM

As células do tipo PEM consistem além de um ânodo e um cátodo, onde o oxigênio é reduzido, respectivamente de uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, sendo mais comumente utilizada a membrana de Náfion[®] [34]. A membrana de Náfion[®] é composta por um polímero de tetrafluoretileno, onde em um de seus lados (figura 3), [44] um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico que se hidratam em contato com a água ou vapor d'água, sendo assim, responsável pela condução de prótons e água pela membrana, sobre efeito de um campo elétrico.

Figura 3 - Estrutura molecular do polímero sulfonado Náfion[®]



Fonte: Silvia Cristina Lopes Pinheiro e Ivo M. Raimundo Jr. [48]

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo do mecanismo da RRO, em soluções aquosas ácidas sobre diferentes materiais de eletrodo. [49] Os melhores catalisadores são a base de platina para a RRO, porém catalisadores não-nobres tratados termicamente podem gerar mecanismo de RRO via quatro elétrons, além de sua estabilidade catalítica aumentar significativamente. A estabilidade depende fortemente da temperatura do tratamento térmico. O aumento da estabilidade com o aumento da temperatura é normalmente atribuído à formação de uma camada de carbono em torno das partículas de metal. [8,24]

Porém, comparando esses materiais com catalisadores Pt/C, a estabilidade dos materiais tratados termicamente ainda é baixa, particularmente aplicadas em células a combustível ácida. 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.^[8] Outros trabalhos apresentam resultados importantes quanto a produção de H₂O₂. 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 H₂O₂), Co-TPTZ/C (0,90 V, 700 °C e 5-20 % de H₂O₂),^[6,13,25] e também o Fe-TPPZ^[24] suportado em black pearls , que na RRO apresenta um percentual de (~7%) de produção de H₂O₂.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados (HCl ; H_2SO_4 ; HNO_3 ; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN); 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CH_3OH), foram de grau analítico (Merck, Sigma-Aldrich) e empregados sem nenhum tratamento prévio.

O suporte de carbono empregado foi do tipo: nanopartícula (Carbon Black Vulcan XC 72R). Foi fornecido pelo *Institute for Fuel Cell Innovation* (IFCI), Vancouver-CAN.

Os gases, nitrogênio (N_2), argônio (Ar) e oxigênio (O_2), com pureza de 95 %, foram adquiridos da White Martins e empregado nos tratamentos térmicos e experimentos eletroquímicos. Teste preliminares foram realizados com os suportes de carbono, pré-tratados, sob refluxo por um período de 1h, com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 . Entretanto, comparando as performances destes materiais com não tratados quanto a RRO, algumas alterações foram observadas. Portanto, os trabalhos foram conduzidos com o suporte tratado.

4.2 Equipamentos

Os espectros vibracionais na região do infravermelho ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), bem como os eletrônicos na região Uv-Vis ($290 - 800 \text{ nm}$) dos complexos preparados, foram registrados em aparelhos da Shimadzu, modelos IR Prestige, e da Varian, Cary 50, respectivamente. Os ensaios de IR foram realizados em pastilha de KBr, e os espectros eletrônicos coletados a partir de soluções em meio aquoso e nas concentrações de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

As medidas eletroquímicas (VC) foram realizadas com um mini potenciostato da Palmsens, modelo EmStat, e as mediadas de (EDR) foram realizadas em um potenciostato modelo CV-50W da Bioanalytical Systems empregando as velocidades de rotação de (400, 625, 900, 1225, 1600 e 2025) rpm ambos acoplado a um microcomputador. Todos os ensaios foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos (figura 4), utilizando como eletrodo de referência o de hidrogênio (ENH), um contra eletrodo de platina e dois eletrodos de trabalho de carbono vítreo, com área geométrica de $\sim 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para os estudos de (VC) e área geométrica de $\sim 0,2 \text{ cm}^2$ para os estudos de (EDR). Como eletrólito, empregou-se uma solução $0,50 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 0,5M, desaerada por um período de 10 min sob fluxo de $\text{N}_{2(g)}$, e oxigenada com auxílio de uma bomba peristáltica nos sistemas (VC) e gás O_2 para o sistema de (EDR).

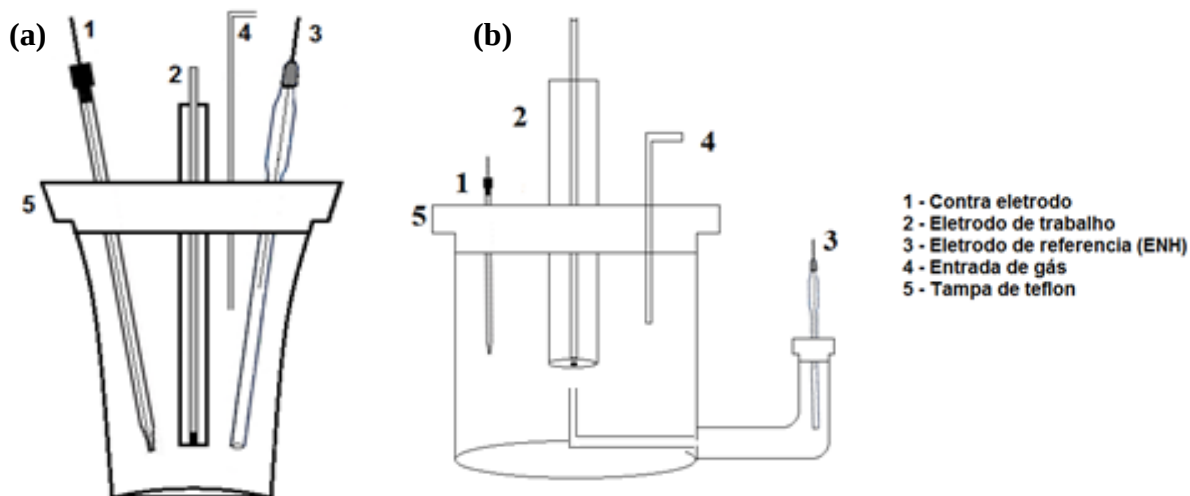


Figura 4 - Representação esquemática das células eletroquímicas utilizadas nos experimentos de: (a) voltametria cíclica e (b) eletrodo de disco rotatório.

4.3 Preparo dos Íons Complexos

4.3.1 Síntese dos complexos de (Fe e Co) – (PAR)

Os íons complexos foram sintetizados de acordo com a literatura.^[50] O procedimento empregado consistiu nas seguintes etapas: (i) solubilização do ligante; (ii) solubilização do metal precursor, e (iii) transferência da solução contendo o íon metálico para a solução contendo o ligante. A carga de metal utilizada na impregnação do suporte, foi de 10% tanto para o ferro quanto para o cobalto na proporção de 1: 2 (Metal: ligante).^[50,51]

Em um procedimento típico (carga do metal 10%), 770,6 mg e 730,2 mg de PAR, foram solubilizados em dois recipientes diferentes, cada um em 65 mL de metanol sob agitação a 50°C visando uma melhor solubilização. Em outros dois recipientes foram adicionados 702,2 mg do precursor do íon ferro ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e 403,7 mg do precursor do íon cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em seguida foram solubilizados em 25 mL de solução de HCl 10^{-4} M cada. As soluções contendo os íons metálicos foram transferidas de forma lenta e sob agitação para os recipientes contendo solução do ligante. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 2h e em seguida, foi mantido em um sistema de refluxo por um período de 1h a uma temperatura constante de 60 °C.

Durante a transferência da solução contendo íons $\text{Fe}(\text{II})$, de coloração verde claro e $\text{Co}(\text{II})$ de coloração lilás clara, para a solução do ligante PAR de coloração amarelo, observou-

se imediata alteração da coloração para marrom claro para o complexo $\text{Fe}_{(10\%)}\text{-PAR}_2$ e marrom escuro para o complexo $\text{Co}_{(10\%)}\text{-PAR}_2$, além da formação de um precipitado escuro, indicando a formação dos íons complexo. Após os refluxos os dois sistemas foram filtrados e o precipitado foi armazenado em um dessecador.

4.3.2 Síntese dos complexos de (Fe e Co) – (PAN)

Os íons complexos foram sintetizados de acordo com a literatura.^[54] O procedimento utilizado nesta síntese é o mesmo empregado no item anterior 4.3.1, incluindo a síntese com carga de metal 10% e na proporção de 1: 2 (metal: ligante).^[54,55]

Na síntese, 892,6 mg e 845,6 mg de PAN, foram solubilizados em dois recipientes diferentes, cada um em 70 ml de solução etanólica 50%, sob agitação a 50°C. Em outros dois recipientes foram adicionados 702,2 mg do precursor do íon ferro ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e 403,7 mg do precursor do íon cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em seguida foram solubilizados em 25 ml de solução de HCl 10^{-4} M cada. O mesmo procedimento que o anterior foi adotado com alteração no tempo de refluxo para 4h.

Durante a transferência da solução contendo íons Fe(II) de coloração verde claro e Co(II) de coloração lilás clara, para a solução do ligante PAN de coloração alaranjado, observou-se imediata alteração da cor para laranja escuro para o complexo $\text{Fe}_{(10\%)}\text{-PAN}_2$ e verde musgo para o complexo $\text{Co}_{(10\%)}\text{-PAN}_2$, além da formação de um precipitado escuro, indicando a formação dos íons complexo. Após os refluxos, os dois sistemas foram filtrados e armazenados em dessecador.

4.4 Catalisadores

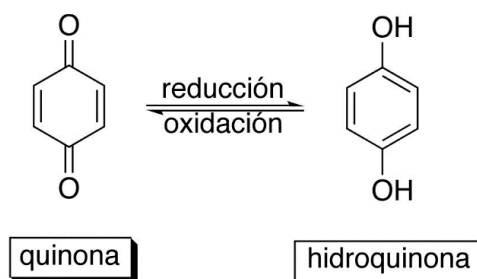
4.4.1 Tratamento do suporte de carbono com ácido nítrico (HNO_3)

Com o objetivo de aumentar a quantidade de agrupamentos oxigenados na superfície do Vulcan, o material foi submetido a um refluxo com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por um período de 1h. Após o refluxo o material obtido foi filtrado e lavado continuamente até pH próximo da água de lavagem. Posteriormente o sólido oxidado resultante foi seco em estufa a 60 °C.

Após o tratamento do carbono XC-72R foram realizadas medidas de voltametria cíclica para avaliação do processo, aplicando uma variação de potencial entre -0,5 V e 1,5 V vs ENH sobre o carbono ativado, antes e após o tratamento. O voltamograma cíclico do material tratado

apresentou um pico característico próximo a 0,6 V vs ERH, resultante da formação de óxidos na superfície devido o par redox Quinona - Hidroquinona - (Q-HQ).

Figura 5 - Processo redox da redução da quinona e oxidação da hidroquinona com $E^\circ = 0,59\text{V}$.



Fonte: fotosimágenes.org/quinona

4.4.2 Impregnação

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação dos íons complexos com o suporte de carbono do tipo nanopartícula (Carbon Black Vulcan XC 72R) de acordo com a literatura. [6,13,25] O modo de impregnação consiste em: i – ambientar o nanosupor te com o mesmo solvente do íon complexo; ii – Colocar este material junto ao íon complexo sob agitação por um período de 24h; iii – colocar o material para secar em estufa a uma temperatura constante.

Notadamente, 300 mg do suporte foram colocados em contato por um período de 2h com 50 ml do solvente o qual foi solubilizado o íon complexo, afim de facilitar a penetração do solvente nos poros do suporte e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da adsorção do íon na superfície do sólido. Em seguida o nanosupor te já ambientado foi colocado sob agitação constante por um período de 24h com as 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 de 10% m/m. Após o tempo de contato de 24h a suspensão foi mantida em uma estufa a 60°C até a completa evaporação do solvente e deposição dos sais nos suportes. A tabela 3, resume os sólidos obtidos após a impregnação com o nanosupor te.

Tabela 3 - Catalisadores sintetizados por impregnação com carbono Vulcan e suas respectivas cargas de metal

Catalisador	Carga do metal (%)
Fe_(10%)-PAR₂/Vulcan	10
Co_(10%)-PAR₂/Vulcan	10
Fe_(10%)-PAN₂/Vulcan	10
Co_(10%)-PAN₂/Vulcan	10

4.4.3 Tratamento térmico dos catalisadores

Todos os catalisadores foram tratados termicamente em temperaturas de 500 °C, 700 °C, e 900 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, por um período de 2 h. Inicialmente, o sistema foi desaerado por fluxo de N₂ durante 10 min. e, em seguida, a temperatura do forno foi elevada a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até a o valor desejado. O abaixamento da temperatura foi realizado a uma taxa de 20 °C min⁻¹ até a temperatura ambiente, e o material assim tratado foi armazenado em dessecador. A melhor resposta catalítica após o tratamento térmico foi observada para os catalisadores Fe_(10%)-PAN₂/Vulcan e Co_(10%)-PAR₂/Vulcan a 700°C.

4.5 Eletrodo de trabalho

O preparo do ink (tinta catalítica), suspensão do catalisador a ser depositada no eletrodo de trabalho, foi efetuado 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 aproximadamente 15 min, para completa homogeneização. Em seguida, 20 µL deste material foram distribuídos na superfície do eletrodo de trabalho, o qual ficou em uma estufa a 40°C até completa secagem.

4.6 Medidas eletroquímicas

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados em um intervalo de -0,5V à 1,5V e velocidade de varredura de 10mV s⁻¹. Os valores de potencias foram medidos em relação a um eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

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 (400, 625, 900, 1225, 1600, 2025) rpm em um intervalo de potencial de 1,0V - 0V a 10 mV.s⁻¹.

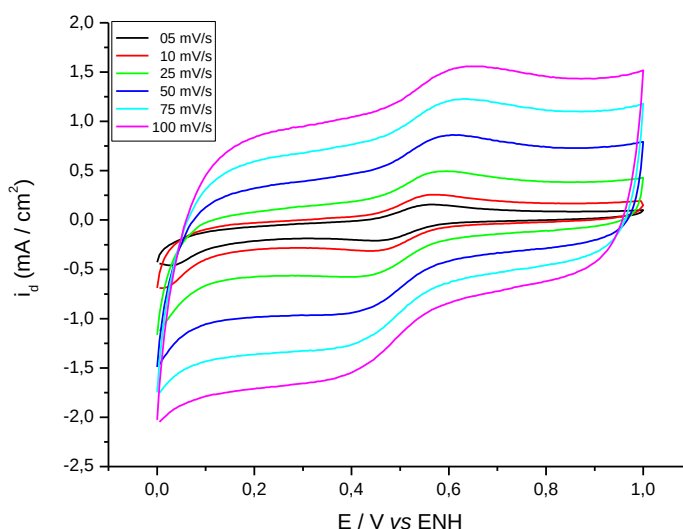
4.7 Avaliação da área eletroquímica ativa

A área ativa do suporte foi avaliada para os eletrodos utilizados em (VC) e (EDR), após deposição dos inks contendo os suportes tratados com HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em todos os experimentos, empregou-se uma solução desaerada 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 K_2SO_4 . As áreas foram estimadas de acordo com o gráfico de Randles Sevcik ($i_p \times v^{1/2}$) equação (03), em diversas velocidades de varredura, figuras 6 e 7:

$$\diamond i_p = (2,687 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (03)$$

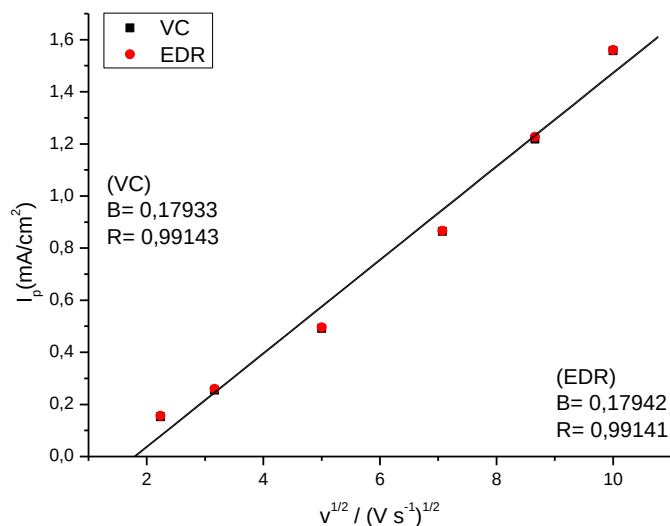
Onde: n é o número de elétrons envolvidos no processo ($n = 1$), i_p é a corrente de pico expressa em ampere, A é a área do eletrodo a ser determinada (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), v é a velocidade de varredura (V.s^{-1}) e C^* é a concentração do íon complexo na solução ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$). [60]

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de K_2SO_4 obtidos com eletrodo modificado (Vulcan/ HNO_3 . Velocidades de varredura: (05; 10; 25; 50; 75; 100) mVs^{-1} . Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: próprio autor

Figura 7- Gráficos de Randles-Sevcik para os eletrodos artesanais utilizados em VC e EDR. Condições: $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , saturada com N_2 . $t = 25,0 \pm 0,1$, Carbono Vulcan. Velocidades de varredura (a) 05 (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 75 e (f) 100 mVs^{-1} .



Fonte: próprio autor

Com os valores dos coeficientes angulares obtido por regressão linear, foi possível estimar a área do suporte, já que os demais parâmetros são conhecidos. Por este modo, os valores obtidos para áreas dos suportes foram: eletrodo empregado no estudo de VC, $0,265 \text{ cm}^2$; eletrodo empregado nos estudos de EDR, $0,266 \text{ cm}^2$. Estas áreas foram empregadas nos cálculos das densidades de correntes nos experimentos voltamétricos.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectros nas Regiões do Uv-Vis e de infra vermelho (IV)

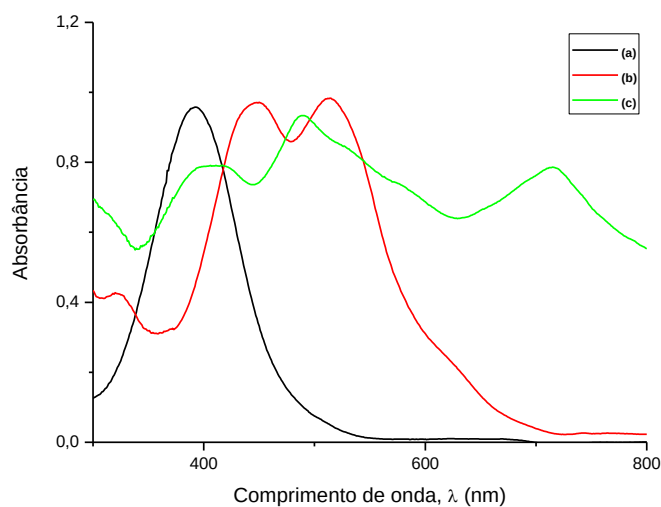
Todos os íons complexos (Fe-PAR_2 , Co-PAR_2 , Fe-PAN_2 , Co-PAN_2), estão caracterizados conforme a literatura. ^[50,52-54,56-58] Um dos aspectos visuais desse tipo de reação é a mudança de coloração. Em todas as sínteses, este fator foi observado e as informações estão sumarizadas na tabela 4.

Tabela 4 - Aspectos visuais dos complexos de (Fe) e (Co) após a mistura com os ligantes PAN e PAR.

Complexo	Ligante (coloração)	M- Precursor (Coloração)	Sol. Complexo (Coloração)	Formação de precipitado
Fe-PAN₂	PAN (Laranja)	(NH₄)₂ Fe(SO₄)₂ x6H₂O (Verde Fraco)	Laranja Intensa	Sim
Fe-PAR₂	PAR (Amarelo)	(NH₄)₂ Fe(SO₄)₂ x6H₂O (Verde Fraco)	Marrom Claro	Sim
Co-PAN₂	PAN (Laranja)	CoCl₂ x 6H₂O (Lilás)	Verde Escuro	Sim
Co-PAR₂	PAR (Amarelo)	CoCl₂ x 6H₂O (Lilás)	Marrom Escuro	Sim

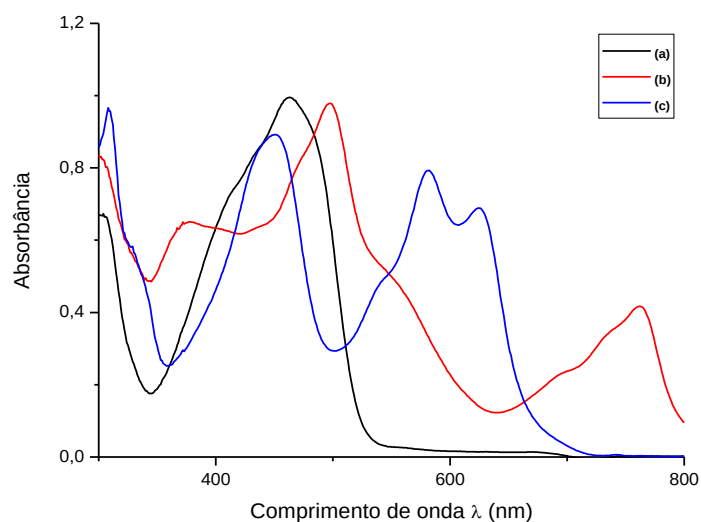
Para certificar-se de que os compostos sintetizados correspondem às formulações previstas: $[\text{M}(\text{PAN})_2]$ e $[\text{M}(\text{PAR})_2]$, $\text{M}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}$, os complexos foram analisados quanto aos seus espectros eletrônicos e vibracionais. ^[50,52-54,56-58] Os resultados estão sumarizados nas Tabelas 5 e 6 dados extraídos das figuras 8 e 9 e 10-11 respectivamente.

Figura 8 - Espectros eletrônicos do ligante e seus complexos: (a) PAR; (b) Co-PAR₂; (c) Fe-PAR₂ todos na concentração de (2×10^{-4} mol.L⁻¹).



Fonte: próprio autor

Figura 9 - Espectros eletrônicos do ligante e dos seus complexos: (a) PAN; (b) Fe-PAN₂; (c) Co-PAN₂ todos na concentração de (5×10^{-5} mol.L⁻¹).



Fonte: próprio autor

Os deslocamentos observados para os máximos de absorção nos espectros eletrônicos entre os resultados obtidos e os relatados na literatura (Tabela 5) são devido a alterações na sensibilidade do equipamento e condições de solvente (polaridade e protonação), as quais podem produzir espécies carregadas. [23,32,56]

Os ligantes são caracterizados por bandas de absorção relativas a transições intraligantes de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$, envolvendo os fragmentos azo ou aromáticos. Como indicativo da

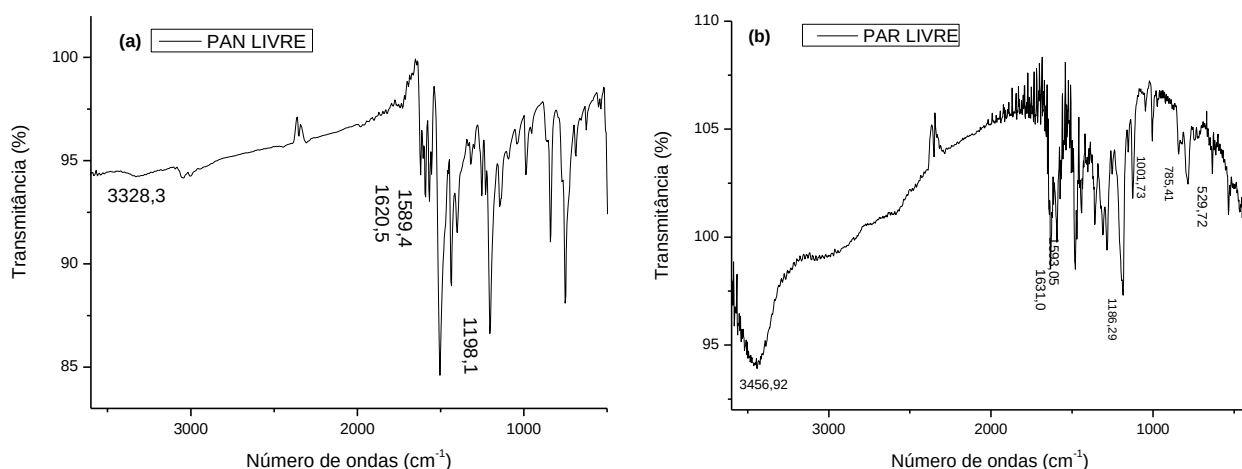
coordenação, há um deslocamento para o vermelho destas bandas em virtude das interações com os centros metálicos.

Tabela 5 – Máximos de absorção para os ligantes PAR e PAN e para os complexos [M(PAR)₂] e [M(PAN)₂], M²⁺ = Fe, Co.

		λ (nm)	
		Este trabalho	Ref.
PAR	L	392	/
	[Fe(PAR) ₂]	401	/
		488	496 ⁴⁶
		715	720 ⁴⁶
	[Co(PAR) ₂]	320	319 ⁵⁰
		450	452 ⁵⁰
		514	514 ⁵⁰
			277 ⁵⁶
PAN	L	345	345 ⁵⁶
	[Fe(PAN) ₂]	377	304 ⁵⁶
		497	498 ⁵⁶
		762	765 ⁵⁸
	[Co(PAN) ₂]	450	366 ⁵⁶
		582	580 ⁵⁷ ; 533 ⁵⁶
		652	590 ⁵⁶

Os espectros de IV dos ligantes livres PAN e PAR e de suas coordenações com os íons (Fe) e (Co), foram realizados no intervalo de número de ondas de (4000-450 cm⁻¹). Abaixo, estão representados os espectros vibracionais para os ligantes PAN e PAR e para seus respectivos complexos.

Figura 10 - Espectros de infravermelho para os ligantes livres: (a) PAN e (b) PAR. Intervalo de 450 – 4000 cm^{-1}

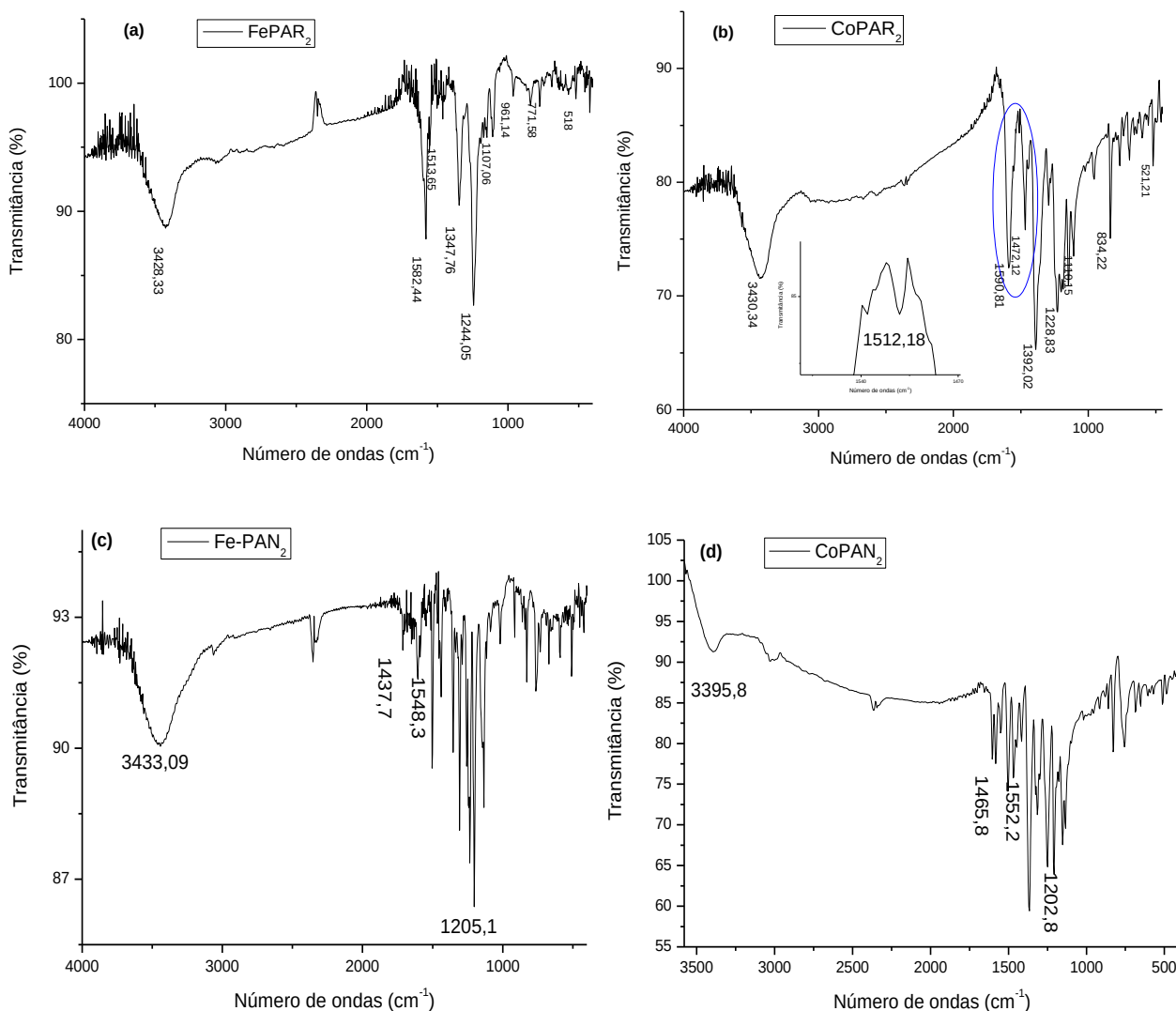


Fonte: próprio autor

De acordo com os espectros eletrônicos (Figuras 10 a e b e 11 a, b, c, d), foi possível identificar várias bandas e caracterizá-las de acordo com a literatura.^[50,52,53,56] Para os ligantes PAN e PAR, bandas em 3328,3 e 3456,9 cm^{-1} foram observadas respectivamente podendo ser atribuída ao grupo OH fenólico; nos complexos FePAN_2 , CoPAN_2 , FePAR_2 e CoPAR_2 são observadas bandas de maior intensidade em 3433,09 cm^{-1} e 3395,8 cm^{-1} 3428,33 cm^{-1} e 3430,34 cm^{-1} respectivamente certificando a existência do OH o que torna difícil de atribuir o seu envolvimento em uma coordenação pois não estaria desprotonado.^[50]

O envolvimento do grupo OH fenólico desprotonado na quelação $\nu(\text{C-O}^-)$ é confirmado na banda observada a 1198,1 cm^{-1} 1186,2 cm^{-1} nos ligante livre PAN e PAR respectivamente, e se estende num intervalo de 14-53 cm^{-1} (1201-1240 cm^{-1}) nos complexos.^[50] Nos espectros dos complexos FePAN_2 , CoPAN_2 , FePAR_2 e CoPAR_2 são observadas as bandas de envolvimento do OH fenólico dentro desse intervalo com exceção do FePAR que apresenta uma banda excedida ao intervalo em 1244,0 cm^{-1} .

Figura 11 - Espectro de infravermelho para os complexos: (a) FePAR₂; (b) CoPAR₂; (c) FePAN₂, (d) CoPAN₂. Intervalo de 450 – 4000 cm⁻¹



Fonte: próprio autor

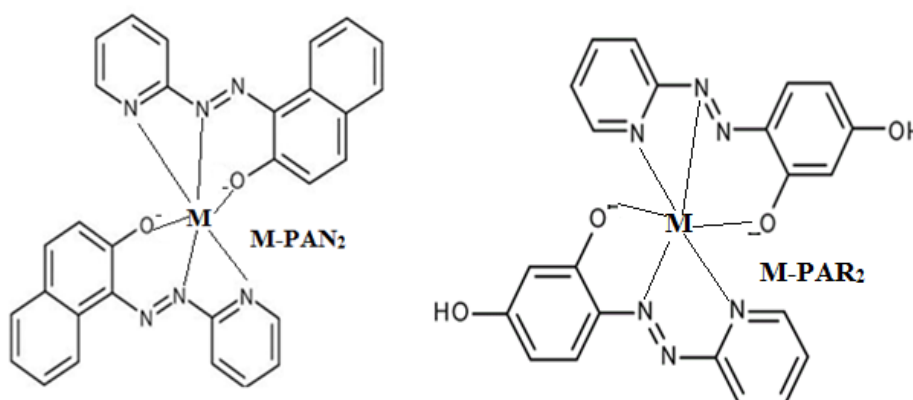
Evidências conclusivas do envolvimento do oxigênio com íons metálicos $\nu(\text{M-O}^-)$ são fornecidas pela presença de bandas no intervalo de 517-533 cm⁻¹ [50,56] e de acordo com a literatura, foram observados bandas fracas nos complexos dentro desse intervalo com exceção do FePAN₂ que apresentou uma banda média, isso pode ter sido uma das influências para melhor a resposta quanto a RRO, pois apresentou a melhor resposta catalítica em termos de E_o .

As bandas nos ligantes livres PAN e PAR referente a 1589,4 e 1593,05 cm⁻¹ respectivamente está atribuído ao grupo azo $\nu(\text{N=N})$, essas vibrações são diminuídas a 37-84 cm⁻¹ (1510 – 1557 cm⁻¹) sugerindo coordenação. A figura (11b) exibe uma imagem ampliada possibilitando observar essa banda dentro do intervalo. [50,52,53,56] Todos os complexos apresentaram bandas dentro desse intervalo. Para os complexos do ligante PAN, observam-se bandas médias, enquanto para os complexos do ligante PAR, bandas fracas. Os espectros dos

ligantes livres também revelaram uma banda nítida em 1620,5 e 1631,0 cm^{-1} respectivamente, devido a ligação $\nu(\text{C}=\text{N})$ no anel piridinico. Essa banda apresenta-se diminuída a (25-49 cm^{-1}) para os complexos indicando que foi afetado a coordenação com os íons.^[50,52,53] Vibrações do anel piridinico são observadas numa frequência de 1438,6 cm^{-1} e 1479,7 cm^{-1} para os ligantes PAN e PAR, respectivamente, sugerindo o envolvimento do nitrogênio piridinico na ligação. Nos complexos de Fe e Co, essa banda é observada em 1437,7 cm^{-1} , 1465,8 cm^{-1} , 1462,09 cm^{-1} e 1467,7 cm^{-1} respectivamente.

Nos espectros de todos os complexos, regiões observadas em 418-463 cm^{-1} e 437-517 cm^{-1} , podem ser atribuídas a coordenação com o metal $\nu(\text{M}-\text{N})$, no nitrogênio do grupo azo e no nitrogênio piridinico respectivamente.^[50,56] Dessa forma, os espectros na região do infravermelho indicam que os locais de coordenação são: a (OH) fenólica, o grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) e o átomo de (N) piridinico (figura 12).^[50]

Figura 12 - Proposta de coordenação dos ligantes PAN e PAR com os íons Fe(II) e Co(II)



Fonte: Fatma Karipcin e Eser Kabalcilar [50]

Tabela 6 - Dados de IV (4000-400 cm^{-1}) extraídos das figuras 8 e 9, dos ligantes PAR e PAN e seus respectivos complexos com os íons Fe(II) e Co(II).

Comp.	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}=\text{N})$	Anel Pir.	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$ (Azo)
PAR	1631,0 F	1593,0 M	1479,7 F	1186,2 F	-	-	-
PAN	1620,5 M	1589,4 M	1438,6 M	1198,1 F	-	-	-
[Fe(PAR) ₂]	1582,4 F	1513,6 f	1462,1 f	1244,0 F	518,85 f	455,67 f	420,22 f
[CoPAR ₂]	1590,8 F	1512,1 f	1468,1 M	1228,0 M	518,91 f	461,01 f	447,42 f
[FePAN ₂]	1604,2 M	1505,4 M	1437,7 M	1205,0 F	509,37 M	451,05 f	421,35 f
[CoPAN ₂]	1583,3 M	1505,0 M	1465,8 M	1205,5 F	513,00 f	485,89 f	428,19 f

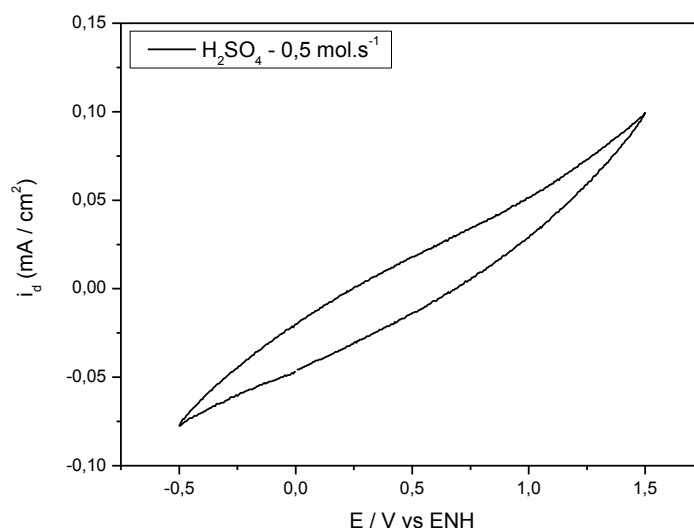
Comp: Composto; Pir: Piridinico; F: Forte; M: Médio; f: Fraco. Ref: ^[50,52,53,56]

5.2 Estudo de voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos ^[59]. Para o processo de redução de oxigênio, espera-se que os voltamogramas informem o potencial inicial e o final da onda catalítica dos catalisadores, e dependendo do tratamento térmico, esses potenciais iniciais de onda catalítica tendem ser deslocados para regiões mais positivas.

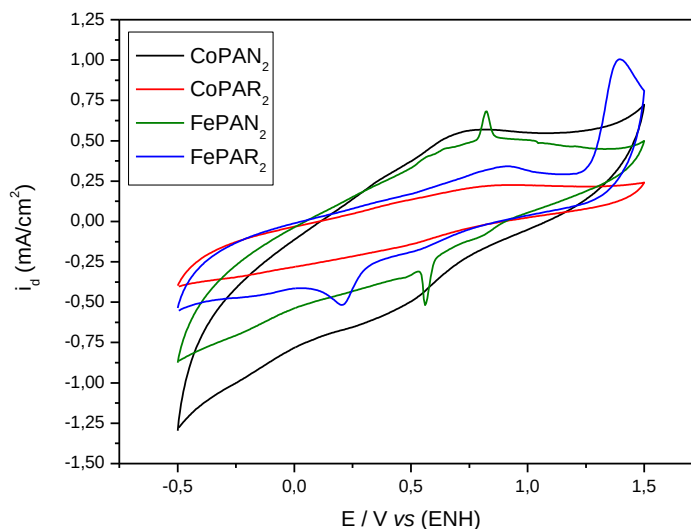
Todos os ensaios voltamétricos para caracterizar os íons complexos foram realizados utilizando o eletrólito H_2SO_4 0,5 mol/L. Nenhum processo redox foi observado para este eletrólito (figura 13). Os voltamogramas das soluções dos íons complexos estão representados a seguir (figura 14) e alguns parâmetros eletroquímicos estão resumidos na tabela 7.

Figura 13 - Voltamograma cíclico do eletrólito H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, na presença de oxigênio com velocidade de varredura do potencial 10 mV.s⁻¹, sentido catódico. Eletrodo de grafite pirolítico.



Fonte: próprio autor

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos para os íons complexos: CoPAN₂, CoPAR₂, FePAN₂ e FePAR₂, na presença de oxigênio com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: próprio autor

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos referente os íons complexos de Fe e Co, Potenciais do ENH. H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Dados obtidos a partir dos gráficos da Figura 12.

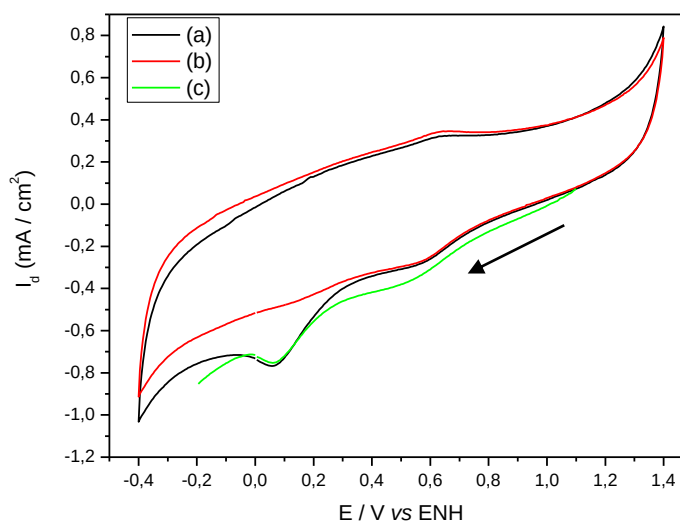
Íon complexo	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p	i _{pa} (mA)	i _{pc} (mA)	i _{pa} /i _{pc}
CoPAN ₂	0,75	0,43	0,32	0,558	0,557	1,0001
CoPAR ₂	0,85	0,52	0,33	0,211	0,134	1,5745
FePAN ₂	0,82	0,56	0,26	0,683	0,522	1,3083
FePAR ₂	0,91	0,21	0,70	0,345	0,515	0,6698
	1,39	/	/	1,006	/	/

De acordo com os dados apresentados na tabela 7 e a julgar pelos parâmetros ΔE_p e i_{pa}/i_{pc} que para um sistema reversível precisa ser igual ou próximo de 1, apenas os sistemas CoPAN₂ e FePAN₂ apresentam reversibilidade, os demais sistemas podem ser considerados como irreversíveis uma vez que os valores para i_{pa}/i_{pc} estão distantes de 1. Não há informações na literatura, para fins comparativos, de potenciais de meia onda E_{1/2} desses materiais.

5.2.1 Suporte de carbono

Tendo em vista a importância da utilização do suporte de carbono em catalisadores, pois além de apresentarem boa capacidade de conduzir elétrons, também resistem à corrosão e apresentam boa capacidade de adsorção do catalisador (hidrofilidade, elevada área superficial e porosidade),^[7,8] 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 de $O_{2(aq)}$, e desaerado com gás Ar. Para o suporte Vulcan sem tratamento e tratado com HNO_3 0,1mol/L. A atividade do material foi expressa em termos dos potenciais (E_o e E_p), sendo o primeiro, o potencial onde começa a onda catalítica de redução de oxigênio e o segundo, o potencial máximo que essa onda é apresentada no voltamograma.^[7,8] Os resultados estão representados a seguir (figura 15), e detalhados na tabela 8.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do suporte Vulcan XC 72 R: (a) Tratado com HNO_3 0,1M na presença de O_2 , (b) desaerado com N_2 por 10 min e (c) Sem tratamento ácido na presença de O_2 . $t = 25,0 \pm 0,1$ °C. Velocidade de varredura do potencial 10 mV.s⁻¹, sentido catódico.



Fonte: próprio autor

O processo redox observado em, aproximadamente, 0,6V na Figura 13 foi atribuído a redução da quinona e oxidação da hidroquinona, grupos existentes na superfície dos materiais.^[41,60,61] Esse processo é dependente do pH e, simplificadamente, foi representado pela Figura 5 (item 4.4.1):

Tabela 8 - Atividade catalítica observada para os suportes, tratados e não tratados, quanto à redução do oxigênio.

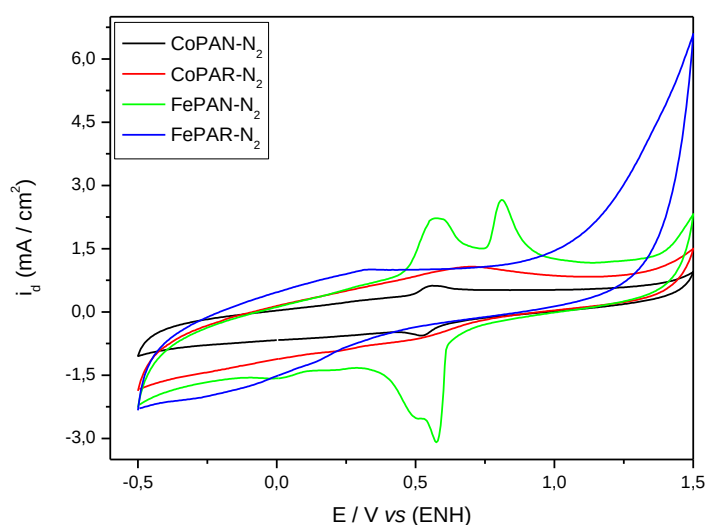
Suporte	E_o	E_p	i_d (mA)	Ref.
Vulcan	0,295	0,063	-0,753	Este trabalho
Vulcan/HNO ₃ [0,1M]	0,309	0,061	-0,769	Este trabalho
Vulcan/HNO ₃ – [30%]	-	0,050	/	[41]
Vulcan/HNO ₃ (NH ₃ /600 °C)	-	0,060	/	
Vulcan/HNO ₃ [0,1M]	0,274	0,060	/	[60]

De acordo com os dados extraídos da figura 13 é possível notar um leve deslocamento do potencial inicial de redução de 0,295V para 0,309V para o suporte tratado com HNO₃ 0,1 mol/L além de uma leve diminuição da corrente. Por esse motivo, os experimentos de impregnação foram realizados com o suporte tratado.

5.2.2 Catalisadores sem tratamento térmico

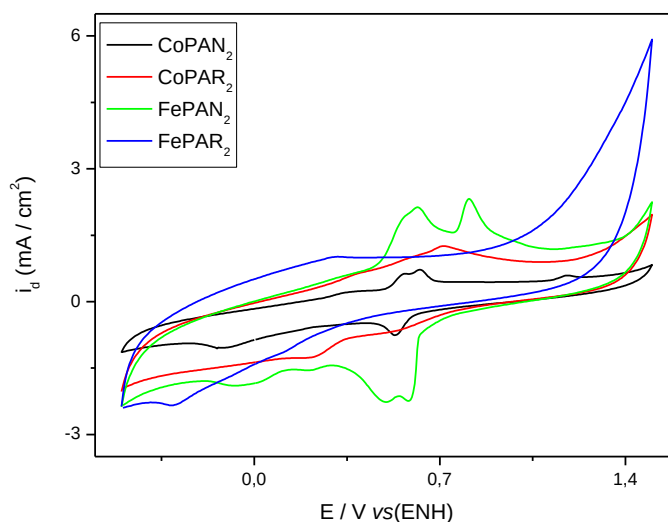
Como descrito antes, foram preparados os catalisadores: Fe_(10%)-PAR₂/C, Co_(10%)-PAR₂/C, Fe_(10%)-PAN₂/C, Co_(10%)-PAN₂/C para avaliar sua atividade catalítica em termos de (E_o e E_p) com a técnica de voltametria cíclica para esses catalisadores sem tratamento térmico. Os voltamogramas cíclicos na presença e ausência de oxigênio estão representados nas figuras 16 e 17 e alguns parâmetros eletroquímicos estão sumarizados na tabela 9.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores sem tratamento térmico, todos na ausência de oxigênio. Velocidade de varredura 10 mVs⁻¹. Eletrodo de carbono vítreo



Fonte: próprio

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores sem tratamento térmico, todos na presença de oxigênio. Velocidade de varredura 10 mVs⁻¹. Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: próprio

Poucos trabalhos relatam o comportamento eletroquímico destes complexos³⁹, o que dificulta estudos comparativos. Entretanto, pelas figuras 16 e 17 e tabela 9, é possível observar a presença do centro metálico pelos correspondentes potenciais anódicos e catódicos para os depósitos destes complexos suportados em Vulcan e depositados sobre a superfície de carbono vítreo, bem como os processos relativos a RRO.

Tabela 9 - Resumo dos potenciais (E_0 e E_p) e correntes para catalisadores e suportes sem tratamento térmico.

Catalisador	$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pc}	Redução de O ₂		
			E_0 (V)	E_p (V)	i_d (mA)
Vulcan (/C)	/	/	0,295	0,063	-0,753
/C-HNO ₃	/	/	0,309	0,061	-0,769
Co(10%m)-	0,580	0,966	0,234	-0,115	-1,040
Co(10%m)-	0,631	1,955	0,345	0,217	-1,260
Fe(10%m)-	0,555	0,935	0,123	-0,039	-1,875
/	0,699	1,030	/	/	/
Fe(10%m)-PAR/C	0,222	1,006	0,122	-0,308	-2,344

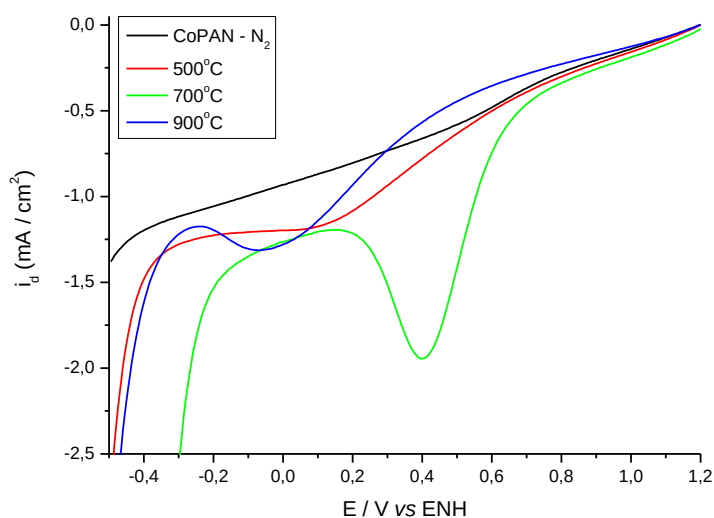
Interessante notar que, à exceção do Co(10%m)-PAR/C, todos os demais apresentaram um potencial E_0 relativo a RRO inferior ao do suporte não impregnado. Possivelmente, durante a etapa da impregnação dos complexos metálicos, houve o comprometimento de sítios ativos do suporte, porém, em todos os catalisadores houve uma diminuição significativa na corrente.

Os voltamogramas inferem também que os sítios de redução continuam sendo os dos grupos previamente existentes na superfície do Vulcan. Caso os íons Fe^{2+} e Co^{2+} , ou os materiais complexos adsorvidos, fossem os centros promotores da RRO, era natural que a onda catalítica se deslocasse para regiões de maiores potenciais e ocorresse imediata, ou quase imediata, à formação das espécies reduzidas, o que não aconteceu para nenhum dos possíveis catalisadores.

5.2.3 Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Catalítica

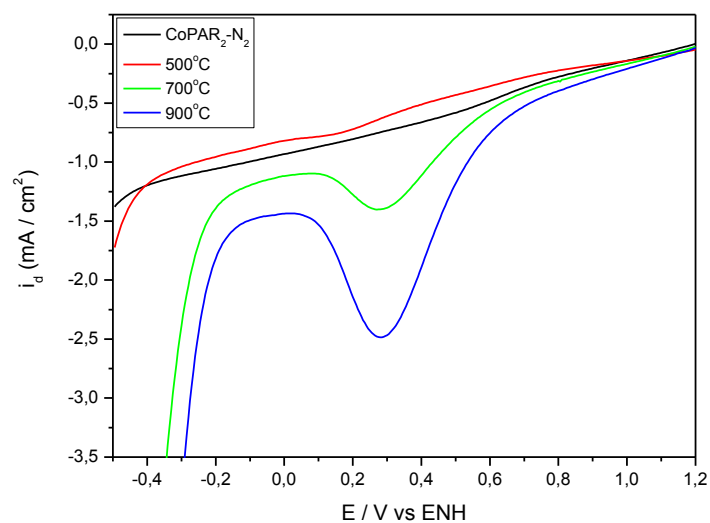
Todos os materiais de Fe e Co preparados foram submetidos ao tratamento térmico o qual foram submetidos a pirólise em atmosfera controlada de N_2 , por 2h, e nas temperaturas de 500 °C, 700 °C e 900 °C. O efeito da temperatura do tratamento térmico nas respostas catalíticas pode ser observado nos gráficos das figuras (18-21) e tabela 10.

Figura 18 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Co-PAN₂/C. Velocidade de varredura, 10mVs⁻¹, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.



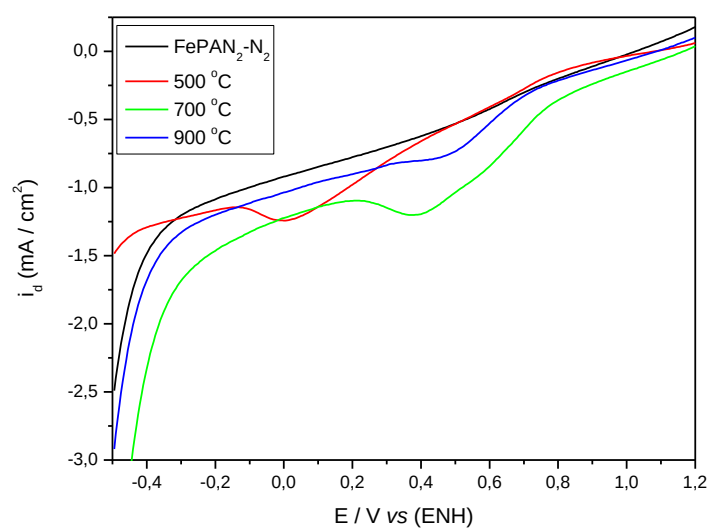
Fonte: próprio autor

Figura 19 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Co-PAR₂/C. Velocidade de varredura, 10mVs⁻¹, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.



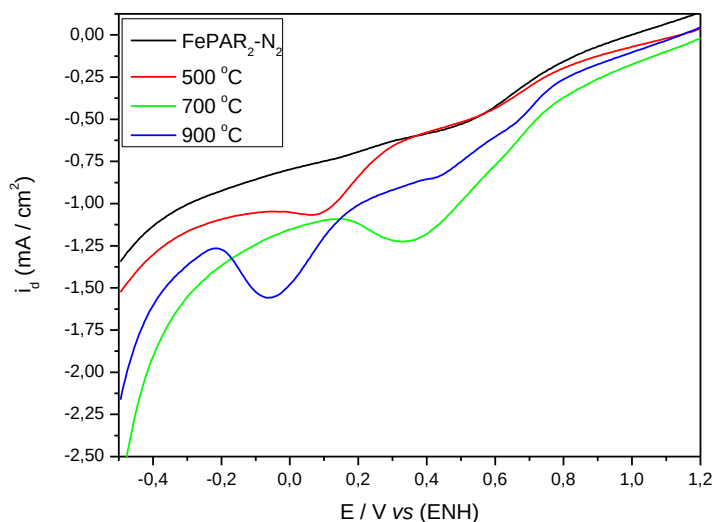
Fonte: próprio autor

Figura 20 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Fe-PAN₂/C. Velocidade de varredura, 10mVs⁻¹, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: próprio autor

Figura 21 - Efeito do tratamento térmico na RRO para o catalisador Fe-PAR₂/C. Velocidade de varredura, 10mVs⁻¹, sentido catódico, eletrodo de carbono vítreo



Fonte: próprio autor

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos (RRO) para os catalisadores: Co-PAN₂/C, Co-PAR₂/C, Fe-PAN₂/C, Fe-PAR₂/C, em função da temperatura de pirólise.

Fe-PAN/C	E de redução de O ₂			Co-PAN/C	E de redução de O ₂		
	E _o (V)	E _p (V)	i _d (mA/cm ²)		E _o (V)	E _p (V)	i _d (mA/cm ²)
500	0,389	0,001	-1,241	500	0,657	0,146	-0,991
700	0,818	0,376	-1,202	700	0,729	0,397	-1,946
900	0,768	0,461	-0,779	900	0,612	-0,060	-1,195
Fe-PAR/C	E de redução de O ₂			Co-PAR/C	E de redução de O ₂		
	E _o (V)	E _p (V)	i _d		E _o (V)	E _p (V)	i _d (mA/cm ²)
500	0,361	0,088	-1,067	500	0,286	0,161	-0,653
700	0,598	0,350	-1,225	700	0,588	0,278	-1,402
900	0,256	-0,056	-1,560	900	0,623	0,282	-2,485

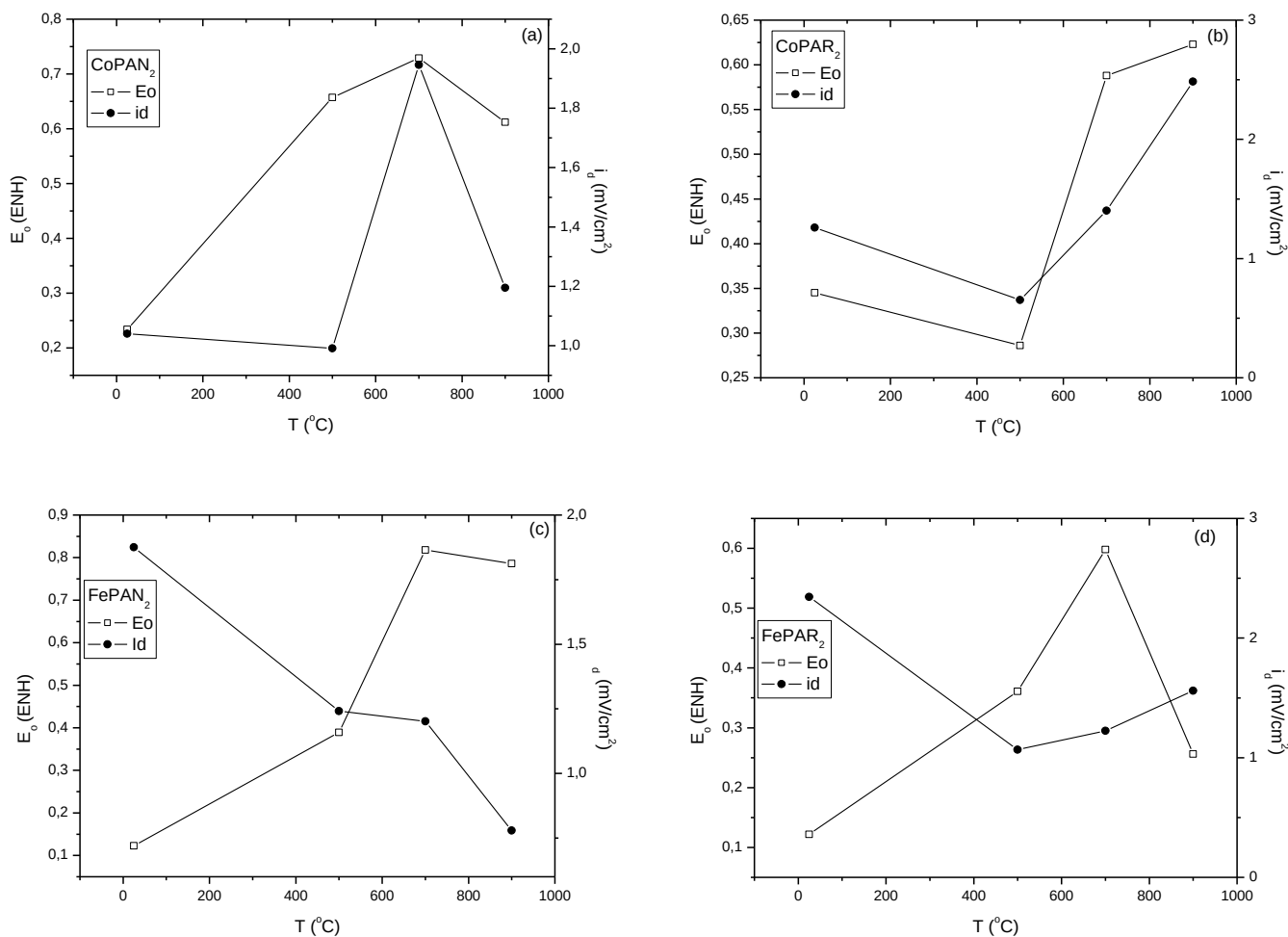
Os resultados mostram que o tratamento térmico favorece a geração de sítios catalíticos mais eficientes quanto a RRO, mas que a temperatura ótima é variável a ser determinada experimentalmente. Devido a presença de redutor (/C), de grupos oxigenados, o aumento demasiado da temperatura poderá propiciar a formação de metais reduzidos, óxidos e carbeto de metais que terão efeitos catalíticos diversos. [7,8,24]

Dentre todos os catalisadores observados, o Fe-PAN/C-700 °C se destaca quanto à facilidade de conduzir a RRO, comparável com os de maiores potenciais citados na literatura.

[6,24] Bezerra *et al.* [6], observaram que a temperatura de 800 °C produziu eletrocatalisador mais eficiente para o sistema Fe-TPTZ/C com um $E_o = 0,88V$; Palenzuela *et al* [24] com o sistema Fe-TPPZ/C observaram um $E_o = 0,85V$ a temperatura de 800 °C. Li *et al.* [25,26] observaram um $E_o = 0,793V$ com elevada densidade de corrente a 700°C para o sistema Co-TPTZ/C, e um $E_o = 0,65V$ com elevada densidade de corrente para o sistema FeCo-TPTZ/C.

A figura 22 apresenta a relação entre o potencial inicial de redução (E_o), a respectiva densidade de corrente (i_d) para os catalisadores investigados, e as correspondentes temperaturas de tratamento.

Figura 22 - Variação dos parâmetros (■) E_o e (●) i_d para o melhor catalisador em termos de potencial de redução: (a) Co-PAN₂/C, (b) Co-PAR₂/C (c) Fe-PAN₂/C, (d) Fe-PAR₂/C, em função da temperatura de pirólise.



Fonte: próprio autor

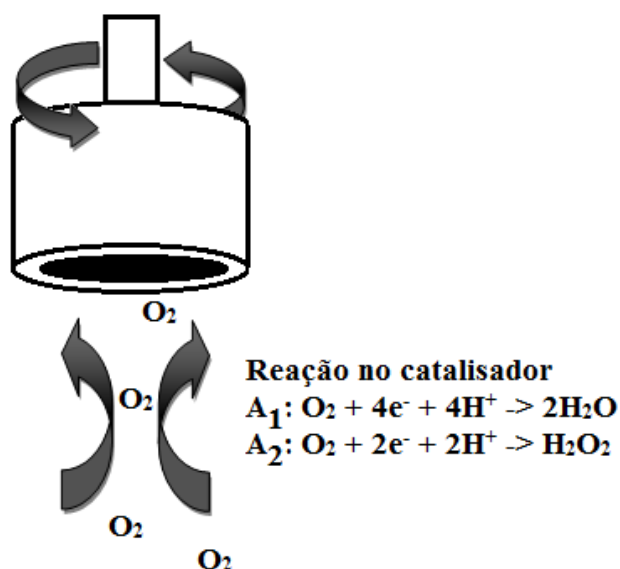
Os parâmetros E_o e i_d são importantes para a definição de um catalisador de boa performance pois, além da facilidade de promover a reação, espera-se que a mesma aconteça com elevada densidade de corrente. Assim, embora não haja uma relação definida entre estes parâmetros, pode-se conjecturar que o catalisador de maior potencial E_o , Fe-PAN₂/C – 700°C, não necessariamente deva ser o mais eficiente, uma vez que outros catalisadores apresentam maior densidade de corrente, tais como: (Co-PAN₂/C–700°C); (Co-PAR₂/C–900°C) e (Fe-PAR/C–900°C), este último apesar de obter E_o baixo, tem a terceira maior densidade de corrente. De todos os catalisadores, considerando ambos os parâmetros, o catalisador que apresenta-se promissor para posteriores aplicações foi o Co-PAR₂/C–900°C, cuja relação entre estes parâmetros foi sempre crescente.

Com base nestes parâmetros ($E_o \times i_d$) os melhores resultados foram observados para os sistemas: Co-PAN₂/C–700°C, Co-PAR₂/C–900°C e Fe-PAN₂/C–700°C.

5.3 Estudos com Eletrodo de Disco Rotatório (EDR)

A teoria geral que descreve o eletrodo de disco rotatório foi originalmente desenvolvido pelo Dr. Benjamin Levich em seu livro de referência [61]. Esta técnica consiste em um eletrodo em constante movimento de rotação em rpm o qual faz com que seja transmitido um fluxo constante de material (O₂) a partir da solução para a superfície do eletrodo, onde poderá ocorrer as reações A₁ ou A₂ conforme a (figura 23).

Figura 23 - Representação de um eletrodo em rotações por minuto atraindo o soluto O₂ para a superfície do eletrodo. Figura adaptada de Helmholtz Zentrum Berlin [62].



Além disso a técnica é empregada em estudos cinéticos e de mecanismos 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_d); e o da transferência de elétrons entre a superfície e a espécie eletroativa, o qual define a corrente cinética (i_k - ausência de qualquer efeito de transporte de massa ^[14]) e são representados na equação (04) de Koutecky-Levich:

$$\diamond \frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \rightarrow \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (04)$$

Onde:

$$\diamond i_d = B \omega^{1/2} = 0,20 \, n \, F \, A \, D_o^{2/3} \, C_o \, \gamma^{-1/6} \, \omega^{1/2} \quad (05)$$

Sendo n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹), C_o é a concentração de O₂ no seio da solução (1,21x10⁻⁶ mol cm⁻³), D_o é o coeficiente de difusão do oxigênio (1,90x10⁻⁵ cm² s⁻¹). ^[14,63] γ é a viscosidade cinemática do eletrólito (1,02 x 10⁻² cm².s⁻¹) ^[6], ω é a velocidade de rotação angular do eletrodo (rpm).

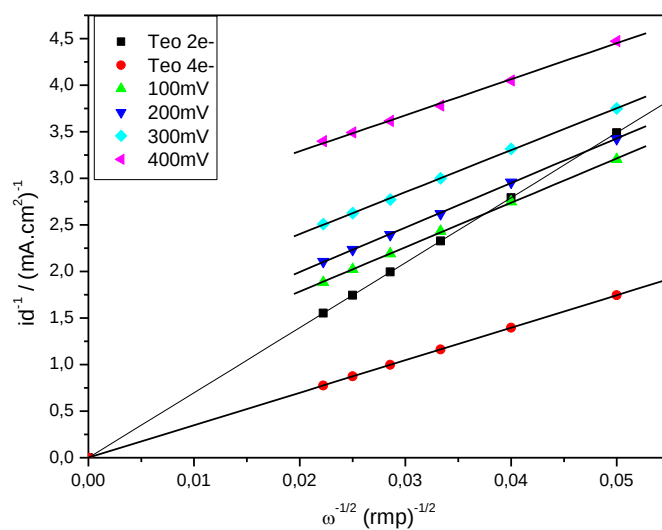
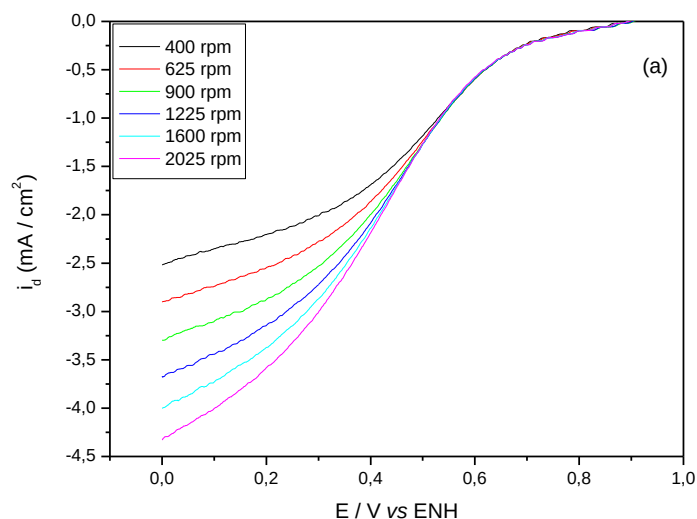
Assim, o gráfico $i^{-1} \times \omega^{-1/2}$, gráfico de Koutecky-Levich, originará uma reta, cujo valor do coeficiente angular (1/B) onde ($B = 0,20 \, n \, F \, A \, D_o^{2/3} \, C_o \, \gamma^{-1/6}$) permitirá a estimativa do número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico, a um dado potencial.

Considerando as respostas obtidas com estudos voltamétricos, apenas oito dos doze catalisadores foram escolhidos para estudos de (EDR) devido suas melhores performances em relação ao potencial de redução e densidades de corrente. Tais catalisadores foram: FePAN₂-700°C; FePAN₂-900°C; FePAR₂-700°C; CoPAN₂-500°C; CoPAN₂-700°C; CoPAN₂-900°C; CoPAR₂-700°C; CoPAR₂-900°C.

A exemplo de alguns trabalhos, ^[06,24-26] dois gráficos foram gerados para cada um dos oito catalisadores escolhidos: as curvas de corrente-voltagem, e os respectivos gráficos de Koutecky-Levich, figuras 24a e b - 31a e b.

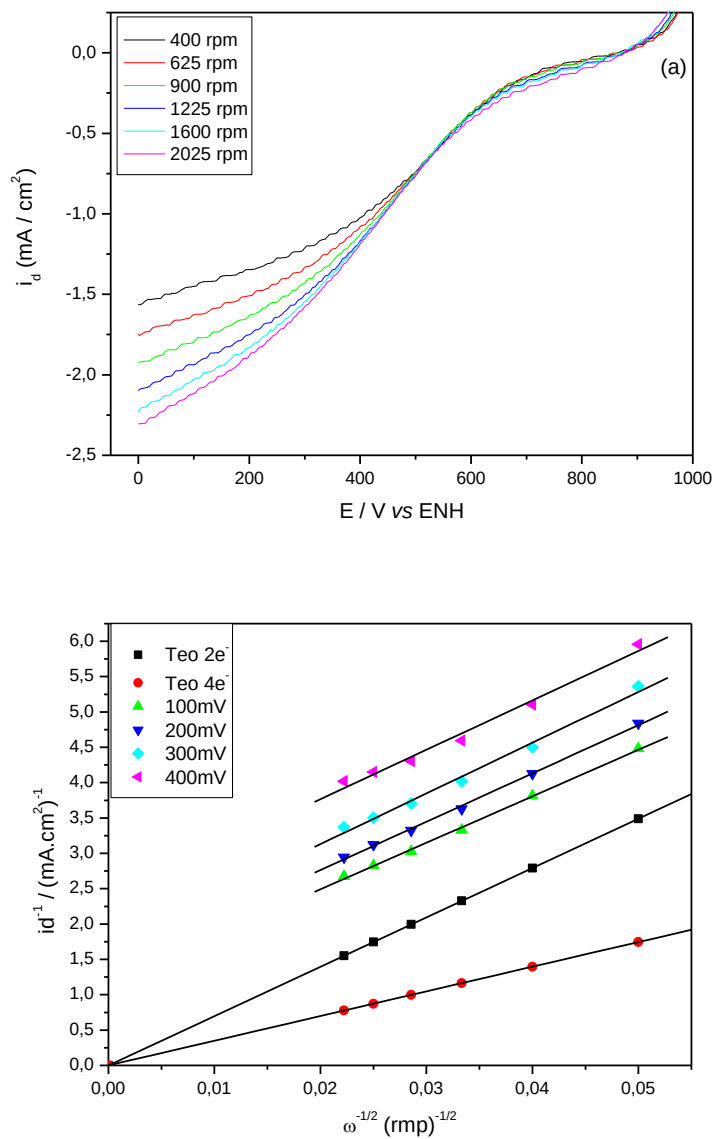
Observando curvas de EDR (figuras 24a-31a), é visual não apresentarem um patamar bem definido de limitação de correntes, tendendo a ser mais inclinados em maiores velocidades de rotação. A fins de comparação, esse fator pode ser observado em alguns gráficos de trabalhos da literatura ^[15,22-24,38,39,60]

Figura 24 - Fe(10%)-PAN₂/C tratado a 700 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 24a.



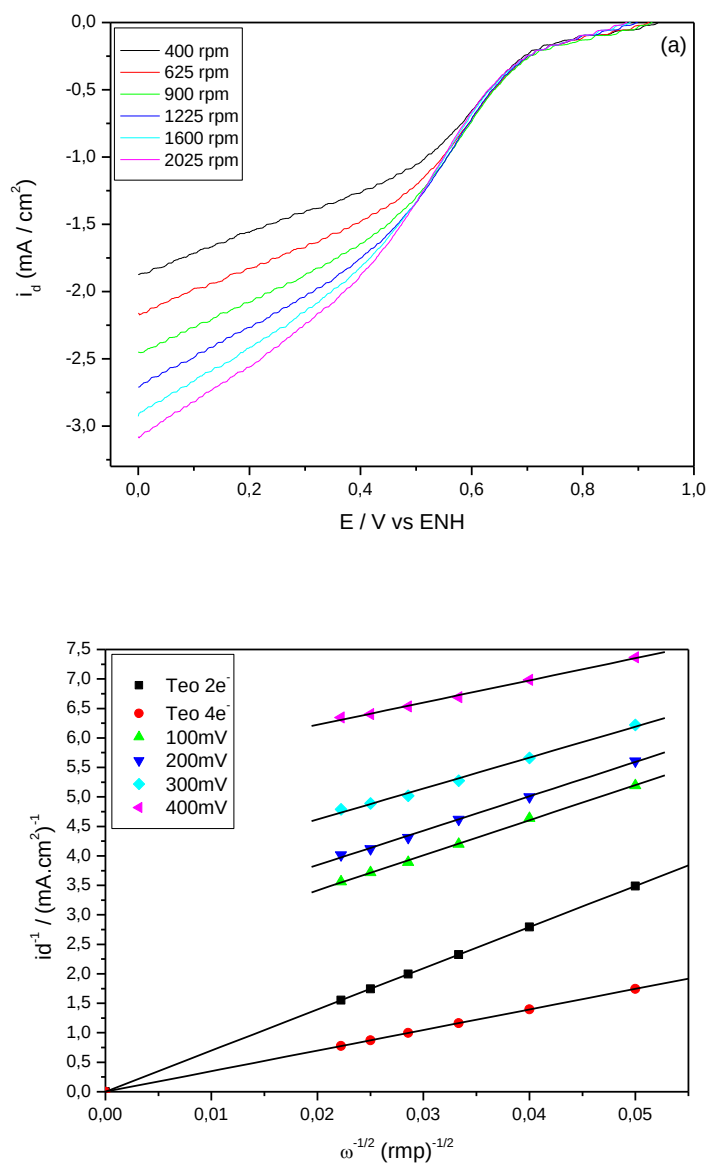
Fonte: próprio autor

Figura 25 - Fe(10%)-PAN₂/C tratado a 900 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 25a.



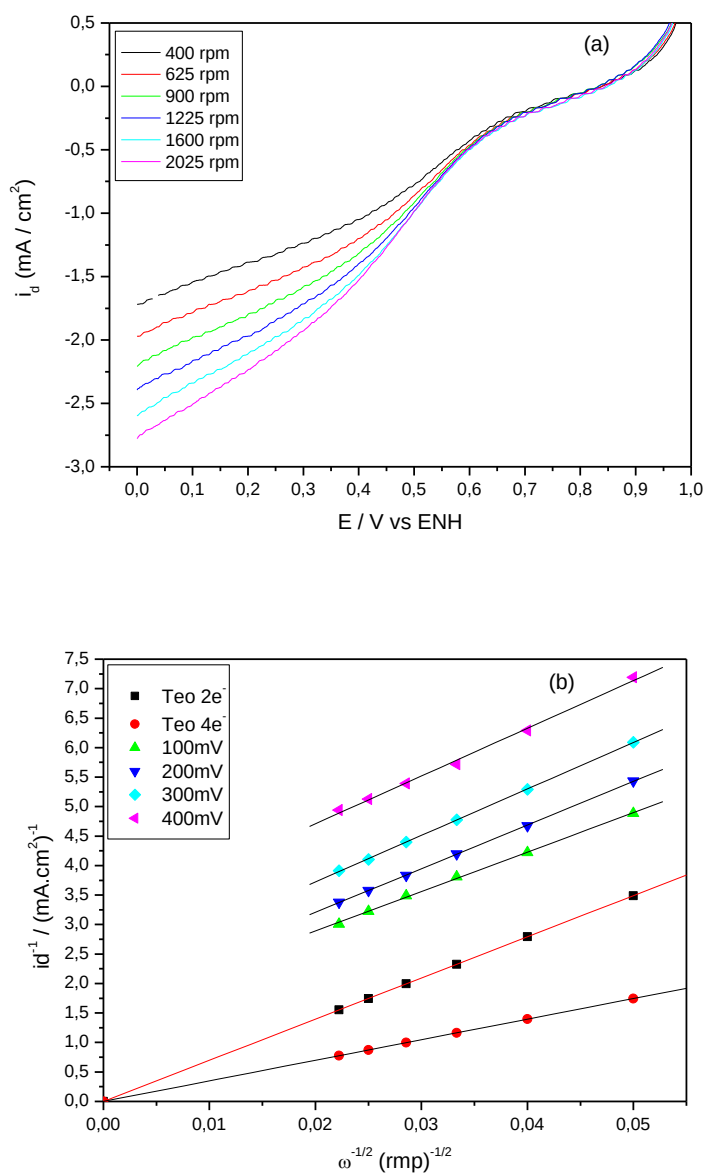
Fonte: próprio autor

Figura 26 - Co(10%)-PAN₂/C tratado a 500 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 26a.



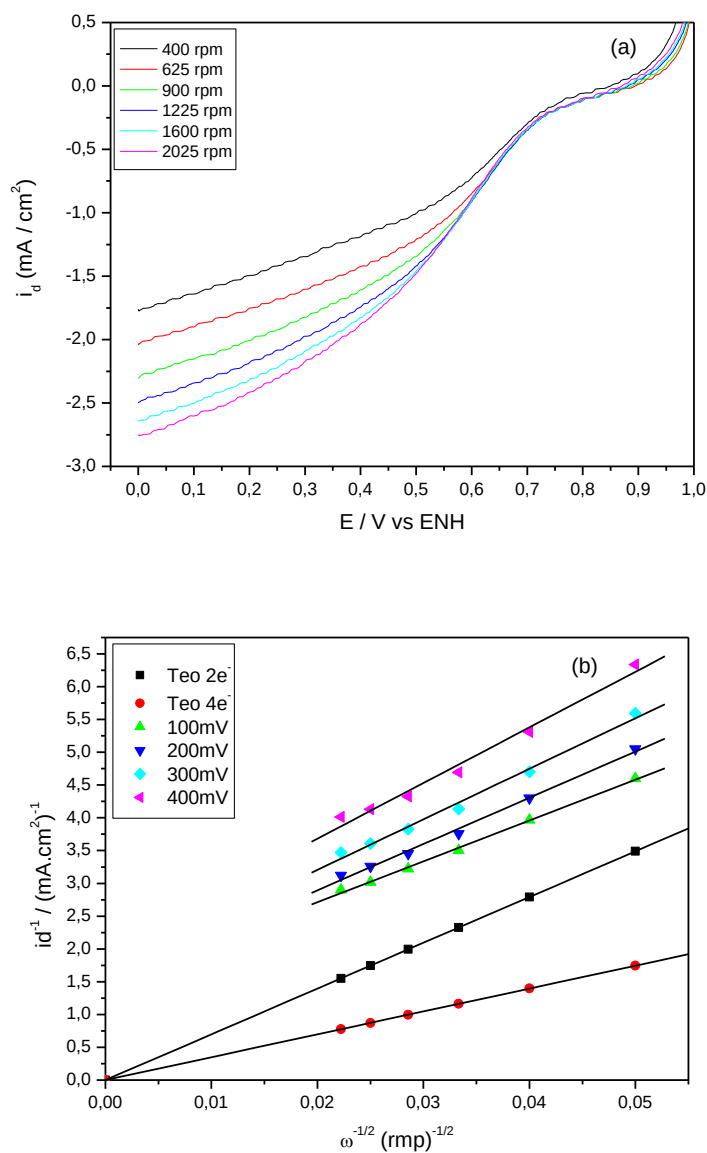
Fonte: próprio autor

Figura 27 - Co(10%)-PAN₂/C tratado a 700 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 27a.



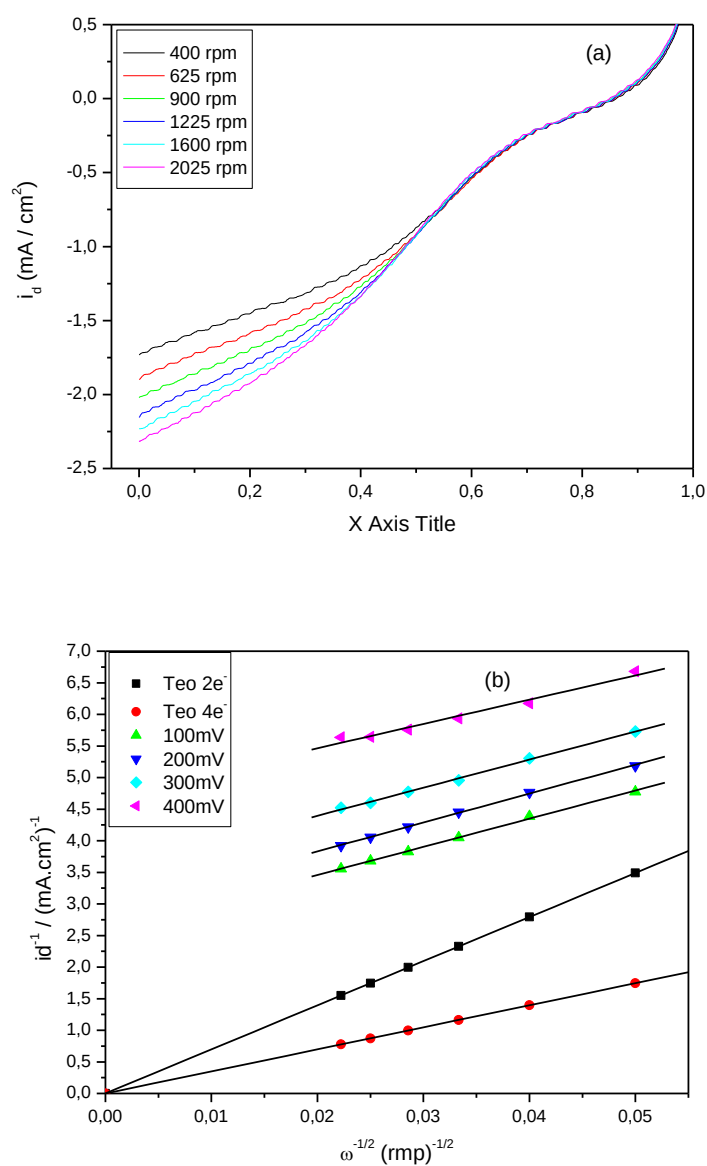
Fonte: próprio autor

Figura 28 - Co(10%)-PAN₂/C tratado a 900 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 28a



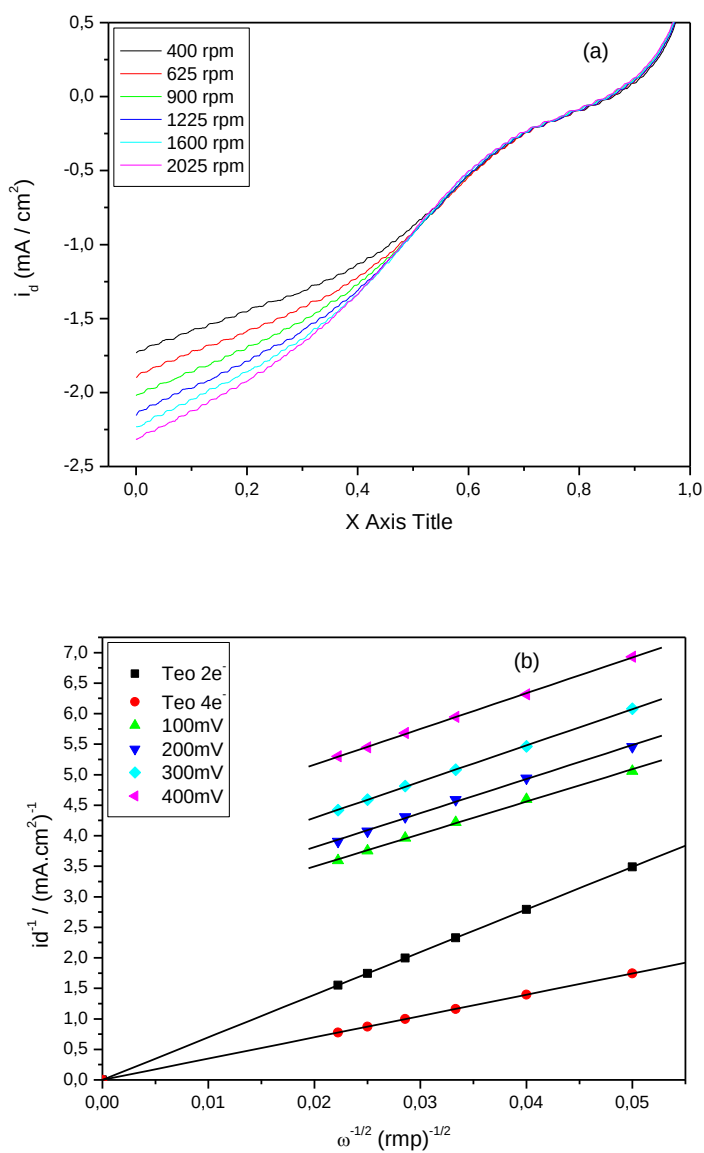
Fonte: próprio autor

Figura 29 - Co(10%)-PAR₂/C tratado a 700 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 29a.



Fonte: próprio autor

Figura 30 - Co(10%)-PAR₂/C tratado a 900 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 30a.



Fonte: próprio autor

Figura 31 - Fe(10%)-PAR₂/C tratado a 900 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 31a.

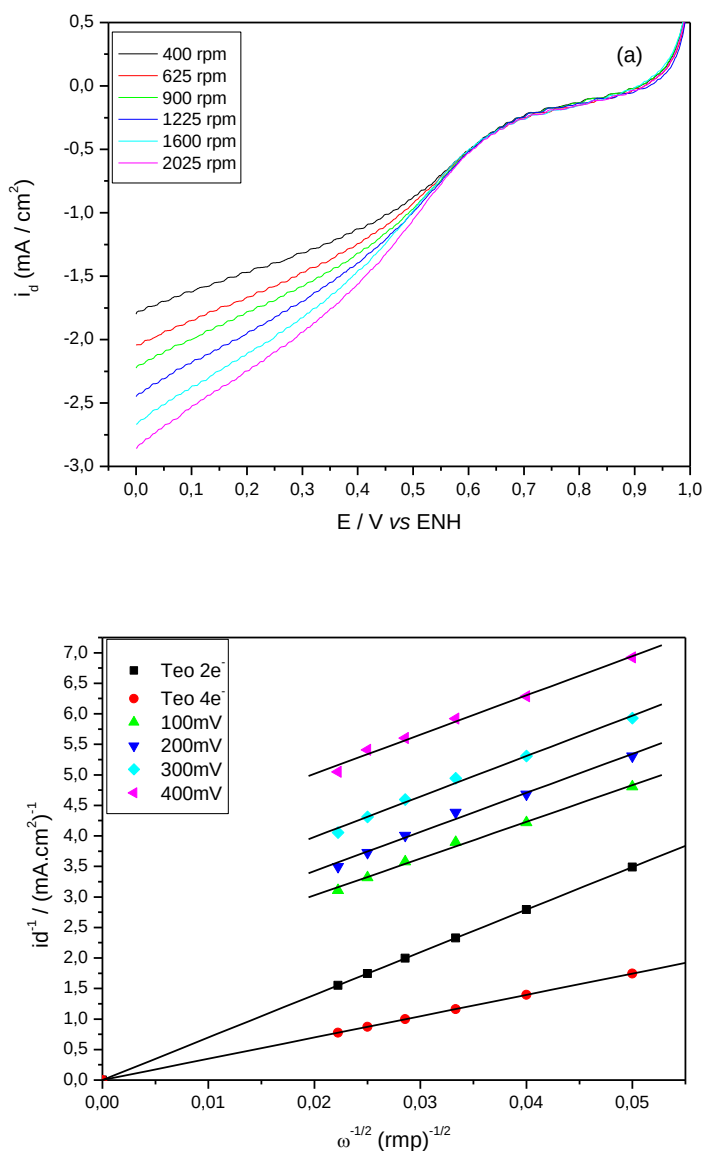


Figura 32 - Fe(10%)-PAR₂/C tratado a 900 °C, em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 10 mV.s⁻¹: (a) Curvas de polarização com diferentes velocidades de rotação do eletrodo: 400, 625, 900, 1225, 1600, 2025 rpm. (b) Gráfico de Koutecky-Levich (experimental e teórico). Potenciais 0,4; 0,3; 0,2 e 0,1 V. Dados extraídos da Figura 31a.

A equação de Koutecky Levich, é composta por dois parâmetros, a corrente cinética (i_k) a qual seria observada na ausência de quaisquer limitações de transporte de massa, ^[61] e a corrente de difusão (i_d), região de platô das curvas de EDR. Devido isso, os cálculos de estimativa de número de elétrons ($i_d^{-1} \times \omega^{-1/2}$) foram realizados para os potenciais 0,1 – 0,4V.

No início do trabalho foi verificada a questão dos catalisadores de cobalto serem tão estáveis e ativos quanto os catalisadores de ferro. Nos estudos de EDR, catalisadores a base de ferro tem apresentado boas estimativas em relação ao mecanismo via 4e.^[18,19,24] Assim como os catalisadores a base de cobalto.^[20,25,64]

Bron et al.^[18], investigaram sistema Fe-(Phen)/C-800°C nos estudos de EDR em 0,25, 0,35, 0,40 e 0,45V e estimaram um número de transferência de elétrons de 3,7 com uma boa linearidade das retas experimentais. Xiao et al.^[19] investigaram o sistema Fe-N/C-700°C a 0,4V sendo N = imidazol, e estimaram um número de transferência de elétrons de 3,95, já Palenzuela et al.^[24] obtiveram um número de transferência eletrônica de 3,9 para o Fe-TPPZ/C-800°C investigados para as cargas de catalisador 100,0200 e 600µg sendo otimizada nesta última.

Já, Feng et al.^[20] utilizando catalisadores a base de cobalto, Co-PPY/C-800°C e obtiveram um número de transferência de elétrons de 2,7 e 3,1, sendo o 3,1 calculado para Co-PPY/C-800°C-(DBSNa, TSNa, e BSNa). Li et al.^[25] propuseram um mecanismo via 4e- para o sistema Co-TPTZ/C-700°C com um número de transferência de elétrons de ~3,5.

Dentre todos os compostos a base de cobalto, Zhou et al. conseguiram o melhor catalisador até o momento investigado para o sistema Co-SALEM/C-700°C e o número total de transferência de elétrons para a RRO foi de 3,6 - 3,9. Com isso, é possível haver catalisadores a base de cobalto tão bons quanto os a base de ferro.

O cálculo da estimativa do número de elétrons envolvidos no processo de redução de oxigênio foi verificado em: 0,1 – 0,4V e os valores referentes ao número de transferência de elétrons estão sumarizados nas tabelas 11 e 12, teóricos e experimentais respectivamente.

Tabela 11 – Cálculo do número de elétrons e coeficiente angular para as retas teóricas de mecanismo via 2 e 4 e-

Teóricos					
2e-			4e		
B	R ²	n	B	R ²	n
6,98	1	2	3,49	1	4

Tabela 12 - Número de elétrons estimados para diversos valores de potencial, na reação de redução do oxigênio molecular para os 8 catalisadores escolhidos. Dados extraídos das Figura 24b-31b.

Experimentais												
Cat.	100 mV			200 mV			300 mV			400 mV		
	1/B (10³)	R²	n	1/B (10³)	R²	n	1/B (10³)	R²	n	1/B (10³)	R²	n
FePAN ₂ 700°C	6,62	0,9998	4,2	6,51	0,9999	4,2	5,98	0,9996	4,6	4,88	0,9961	5,7
FePAN ₂ 900°C	7,89	0,9994	3,5	7,72	0,9991	3,6	6,70	0,9974	3,9	5,05	0,9994	5,5
CoPAN ₂ 500°C	8,35	0,9992	3,3	9,02	0,9992	3,1	9,56	0,9962	2,9	9,30	0,9925	3,0
CoPAN ₂ 700°C	8,83	0,9995	3,1	9,80	0,9999	2,8	10,41	0,9999	2,7	10,80	0,9983	2,5
CoPAN ₂ 900°C	8,23	0,9988	3,4	9,31	0,9973	3,0	10,26	0,9951	2,7	11,25	0,9921	2,5
CoPAR ₂ 700°C	5,86	0,9990	4,7	6,07	0,9996	4,5	5,90	0,9988	4,7	5,08	0,9887	5,4
CoPAR ₂ 900°C	7,03	0,9989	3,9	7,37	0,9988	3,7	7,88	0,9998	3,5	7,77	0,9997	3,5
FePAR ₂ 700°C	7,80	0,9969	3,5	8,28	0,9946	3,3	8,66	0,9956	3,2	8,48	0,9947	3,2

Para os diversos potenciais analisados, especialmente para 0,1 e 0,2V pode se ter uma boa estimativa do número de elétrons envolvidos na RRO, com exceção do CoPAR₂-700 o qual o método adotado não permitiu estimar o número de elétrons envolvidos uma vez que o valor é muito superior a 4. Em outras palavras, seria dizer que a estaria havendo a redução da água ou do OH⁻ que ocorre em potenciais muitos baixos e que não é o caso do presente trabalho. Além disso, também observa-se uma boa linearidade dos catalisadores em relação à reta teórica via 4e⁻ enfatizando os catalisadores FePAN₂700° e CoPAR₂900° que apresentaram boas performances desde os estudos com VC.

6.0 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos permitem concluir que os ligantes PAN e PAR são potenciais fontes de nitrogênio para a geração de catalisadores com íons Fe^{2+} e Co^{2+} . O método de impregnação e o tratamento térmico efetuados permitiram a geração de sítios catalíticos eficientes quanto a RRO, sendo que as melhores temperaturas observadas foram 700 e 900 °C.

Em termos do parâmetro E_o , o qual indica a facilidade de promover a RRO, os catalisadores mais eficazes foram: Fe-PAN/C – 700°C (0,818 V x ENH), Fe-PAN/C – 900°C (0,786 V x ENH), Co-PAN/C – 500°C (0,717 V x ENH) e Co-PAN/C – 700°C (0,673 V x ENH). Considerando igualmente a densidade de corrente gerada no processo, i_d , além dos catalisadores acima citados, o Co-PAR/C–900°C apresentou-se também como bastante promissor.

Os estudos de EDR mostraram que boa parte dos catalisadores tiveram o número de elétrons estimados próximos do mecanismo via 4e- e que catalisadores a base de cobalto podem ser tão bons quanto catalisadores a base de ferro, com exceção do catalisador CoPAR₂-700°C, além da boa linearidade das retas experimentais com a reta teórica de 4e-.

TRABALHOS FUTUROS

- ♦ Síntese de novos catalisadores com diferentes ligantes.
- ♦ Tratamento térmico a 1000°C para o catalisador mais promissor CoPAR.
- ♦ Estudos de DRX, MEV e EDX para caracterização dos melhores catalisadores.
- ♦ Possíveis testes em células a combustível unitárias.

REFERENCIAS

- [01] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Programa Brasileiro de Células a Combustível*. Secretaria Técnica do CT-ENERG, 2002, 27p
- [02] O'Hayre, R. Colella, W., Cha, S. W., Prinz, F. B.; *Fuel Cell Fundamentals*. 2 nd. Edition, Wiley, 2009. 576 p.
- [03] Serra, E. T., Furtado, J. G., Soares, G. F. W., Codeceira Neto, A.; *Células a combustível: uma alternativa para geração de energia e inserção no mercado brasileiro*. CEPEL, **2006**.
- [04] Gonzalez, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Quím. Nova*, **2000**, 23, 262.
- [05] Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A. *Quim. Nova*, **2005**, 28, 664-669.
- [06] Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Lee, K.; Liu, S. H.; Zhang, J.; Shi, Z.; Marques, A. L. B.; Wu, P. S. Wu, Zhang, J. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 7703-7710.
- [07] Bezerra, C.W.B.; Zhang, L.; Liu, H.; Lee, K.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H.; Zhang, J. *Joun. Power Sources*, **2007**, 173, 891.
- [08] Bezerra, C.W.B.; Zhang, L.; LIU, H.; Lee, K.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H.; Zhang, J. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 4937.
- [09] Zhang, J; Zhang, L.; Bezerra, C. W. B.; Li, H.; Lee, K.; Xia, Z.; Marques, A. L. B.; E. P. Marques, Zhang J. *Electrochim. Acta*, 54, **2009**, 54, 1737.
- [10] Bashyam, R.; Zepenyay, P. *Nature*, **2006**, 443, 63.
- [11] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. **Rare Metals**. Disponível em: http://www.aist.go.jp/aist_e/research_results/publications/pamphlet/today/RareMetals.pdf (Acesso em fevereiro de 2014).
- [12] Song, C.; Zhang, J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and applications. Springer-Verlag London, 2008.
- [13] Zhang, L.; Lee, K.; Bezerra, C. W. B.; Zhang, J.; Zhang, J. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 6631.
- [14] Chaves, J. A. P.; Araújo, A. F. A.; Varela Júnior, J. J. G.; Tanaka, A. A. *Ecl. Quim.* **2003**, 28, 9.
- [15] Gojkovic, S. L.J.; Gupta, S.; Savinell, R. F. *J.Electroanal. Chem.* **1999**, 462, 63.
- [16] Wang, L.; Zhang, L.; Bai L, Han, L.; Dong. S. *Electrochem. Communications*, **2013**, 34, 68.
- [17] Wang, J.; Li, S.; Zhu, G.; Zhao, W.; Chen, R.; Pan, M. *Journal of Power Sources*, **2013**, 240 381.

- [18] Bron, M.; Fiechter, S.; Hilgendorff, M.; Bogdanoff, P. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 211.
- [19] Xiao, H; Shao, Z.G; Zhang, G; Gao, Y; Lu, W; Yi, B. *CARBON*, **2013**, 57, 443.
- [20] Si, Y. J; Chen, C. G; Yin, W; Cai, H. *Chinese Chemical Letters*, **2010**, 21, 983.
- [21] Zhang, H; Jiang, Q; Sun, L; Yuan, X; Shao, Z; Ma, Z. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 8295.
- [22] Feng,W; Li,H; Cheng,X; Jao,T; Weng,F; Su,A. *Applied Surface Science*, 2012, 258, 4048.
- [23] Baker, R.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 3098.
- [24] Palenzuela A. V, Zhang L, WANG L, Pere, L; Cabot, P. L; Brillas, E; Tsay K; Zhang, J; *Electrochimica Acta* , **2011**, 54, 4744.
- [25] Li, S; Zhang, L; Liu, H; Pan, M; Zan, L; Zhang, J. *ElectrochimicaActa*, **2011**, 55, 4403.
- [26] Li, S; Zhang, L; Kim, J; Pan, M; Shi, Z; Zhang, J. *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 7346.
- [27] Charretre, F; Jaouen, F; Ruggeri, S; Dodelet, J. P. *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 2925.
- [28] Medard, C; Lefevre, M; Dodelet, J. P; Jaouen, F; Lindbergh, G. *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 3202.
- [29] Zhang, L.; Lee, K.; Zhang, J. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 3068.
- [30] Alonso-Vante, N.; Schubert, B.; Tributsch, H. *Mater. Chem. Phys.*, 22, **1989**, 281.
- [31] Jović, V. D.; Jović, B. M.; Maksimović, V.; Pavlov, M. G. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 4254.
- [32] Gouérec, P.; Savy, M. *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 2653.
- [33] Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M. *Quim. Nova* 23, **2000**, 23, 538.
- [34] Lefèvre, M; Proietti, E; Jaouen, F; Dodelet, J.P. *Science*, **2009**, 324, 71.
- [35] Bashyam, R; Zelenay, P; *Nature*, **2006**, 443, 63.
- [36] WENDT, H; GÖTZ, M. TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL. QUÍMICA NOVA, 23(4) (2000)
- [37] VILLULLAS, E. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- [38] OKADA, T; YOSHIDA, M; HIROSE, T; KASUGA, K; YU, T; YUASA, M; SEKINE, I. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4419–4428
- [39] SCHILLING, T; BRON, B. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5379–5385
- [40] FAUBERT, G.; CÔTE, R.; GUAY, D.; DODELET, J. P.; DÉNÈS, G.; POLEUNIS, C.; BERTRAND, P. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1969-1984.
- [41] WANG, H.; CÔTÉ, R.; FAUBERT, G.; GUAY, D.; DODELET, J. P. *J.Phys. Chem.*103 (1999) 2042-2049.

- [42] JAOUEN, F.; MARCOTTE, S.; DODELET, J. P.; LINDBERGH, G. J.P. *J.Phys. Chem.*107 (2003) 1376-1386
- [43] JAOUEN, F.; LEFÈVRE, M. DODELET, J. P.; CAI, M. J.P. *J.Phys. Chem.*110 (2006) 5553-5558.
- [44] VENGATESAN, S.; CHO E.; OH, I. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 29, p. 621-626, 2012.
- [45] BRON, M.; RADNIK, J.; FIEBER-ERDMANN, M.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 113-119.
- [46] Nonova, D; Evtimova, B. *J. inorg, nucl. Chem.*, **1973**, 35, 3581.
- [47] MALDONADO, S.; STEVENSON, K.J.; *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4707-4716.
- [48] PINHEIRO, S. C. L; RAIMUNDO JR, I. M. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 932-936, 2005.
- [49] ANTOLINI, E.; PASSOS. R.R.; TICIANELLI, E. A. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002.
- [50] KARIPCIN F.; KABALCILAR E. *Acta Chim. Slov.* **2007**, 54, 242–247
- [51] CUCINOTTA, V, CARUSO, R. GIUFFRIDA, A. MESSINA, M. MACCARRONE, G. TORRISI, A. *Journal of Chromatography A*, 1179 (2008) 17–23.
- [52] OMAR, M. M; MOHAMED, G. G. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, 61, 929–936.
- [53] PANDEY, G; NARANG, K. K. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2004**, 34, 291–311.
- [54] SHIVHARE S, GAUTAM M.D. *International Journal of Chemistry and Applications*. ISSN 0974-3111 Volume 4, Number 4 (2012), pp. 279-282
- [55] YASUI T et all. *Analytical Sciences* December 2008, Vol. 24. *Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466–8555, Japan.*
- [56] MOHAMED G.G; ZAYED, M. A. *Spectrochim. Acta Part A* **2002**, 58, 3167–3178.
- [57] SHAR G. A.; SOOMRO, G. A. *The Nucleus*, **41** (1-4) 2004: 77-82
- [58] PRAKASH, S; MAHAJAN, A. M. *Indian Journal of Chemistry* Vol. 38A, December 1999, pp. 1303-1306.
- [59] PACHECO, W. F; SEMAAN, F. S; ALMEIDA, V. G. K; RITTA, A. G. S. L; AUCÉLIO, R. Q. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537.
- [60] REGO, U. A. Redução do Oxigênio Molecular por [Fe(Bipy)₃]/C: influência do suporte e do tratamento térmico na atividade catalítica. Dissertação (mestrado). **Universidade Federal do Maranhão**, 2011.
- [61] LEVICH, V.G. *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Upper Saddle River NJ (1962).

- [62] Helmholtz zentrum berlin. Disponível em: http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/rotierende-scheibenelektrode_en.html. Acesso em julho de 2014.
- [63] A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical methods. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718p.
- [64] ZHOU, X; XU, P; XU, L; BAI, B; CHEN, Z; QIAO, J; ZHANG, J. N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamine as a nitrogen-rich precursor to synthesize electrocatalysts with high methanol-tolerance for polymer electrolyte membrane fuel cell oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources** 260, 349-356, 2014.