

ELEMENTOS DE QUÍMICA

CARMEN LÚCIA VOIGT
(ORGANIZADORA)



Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Elementos de Química

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Executiva: Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Rafael Sandrini Filho
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof^a Dr^a Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof^a Dr^a Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof.^a Dr.^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

| Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG) | |
|---|---|
| E38 | Elementos de química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-507-5 DOI 10.22533/at.ed.075190208 1. Química – Estudo e ensino. I. Voigt, Carmen Lúcia. CDD 540.7 |
| Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422 | |

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

O grande desenvolvimento do nosso planeta, em diversas áreas, é devido principalmente ao desenvolvimento e utilização da Química.

A Química possui papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, pois a utilização dos conceitos e técnicas dessa ciência permite a obtenção de novas substâncias, além de preocupar-se com a prevenção de danos e exploração sustentável do meio ambiente.

Os trabalhos selecionados para este volume oportunizam reflexão e conhecimento na área da Química, abrangendo aspectos favoráveis para ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente. Temas específicos são abordados em técnicas como eletrocatalise e degradação fotocatalítica.

A toxicidade de compostos e análise de contaminantes emergentes é apresentada nos trabalhos com enfoque em tratamento de água e efluentes. Além disso, trabalhos tratam de síntese e sensores eletroquímicos.

Inovações na química criam aplicações e soluções em diversas áreas, e pesquisas como as expostas neste volume contribuem para avanços tecnológicos.

Com base nestes experimentos, convidamos você a ampliar ainda mais seus conhecimentos sobre Química e suas aplicações.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO A ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA [Cu ₃ (BTC) ₂ ·(H ₂ O) ₃] _n | |
| Kátia Cristina Silva de Freitas Renata Pereira da Silva Suzana Pereira Vila Nova Sandra Rodrigues de Souza Claudia Cristina Cardoso | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902081 | |
| CAPÍTULO 2 | 10 |
| ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DO GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL | |
| Raquel Alves Corrêa Lima Raimundo Ribeiro Passos Leandro Aparecido Pocrifka Luiz Kleber Carvalho de Souza Alúcio José Cordeiro Pinto Júnior Vera Lúcia da Silva Marinho Consuelo Alves da Frota | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902082 | |
| CAPÍTULO 3 | 21 |
| AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE <i>IN VIVO</i> DO ALCALOIDE APORFÍNICO GUATTERIOPSISCINA DE <i>Guatteria friesiana</i> | |
| Valéria Lima Silva Veras Chistiane Mendes Feitosa Ronaldo dos Santos Sousa Junior Emmanoel Vilaça Costa Hercilia Maria Lins Rolim Felipe Cardoso de Brito | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902083 | |
| CAPÍTULO 4 | 33 |
| DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CICLAMATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS MEDIANTE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM E POSTERIOR DERIVATIZAÇÃO QUÍMICA | |
| Camila Santos Dourado Fabiana Casarin Maria Vitória dos Santos Villa Bande Ana Cristi Basile Dias | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902084 | |
| CAPÍTULO 5 | 40 |
| ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE UM IGARAPÉ DE MANAUS UTILIZANDO UM REATOR FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO SOLAR | |
| Quelren Benacon Lima Marinho Andrey Marcos Pinho da Silva | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902085 | |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 6 | 52 |
| SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DO ÓXIDO DE CARIOFILENO | |
| Igor Medeiros de Assis Walter Ricardo Brito | |
| DOI 10.22533/at.ed.0751902086 | |
| SOBRE A ORGANIZADORA | 66 |
| ÍNDICE REMISSIVO | 67 |

ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DO GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Raquel Alves Corrêa Lima

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química
Manaus – Amazonas

Raimundo Ribeiro Passos

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química
Manaus – Amazonas

Leandro Aparecido Pocrifka

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química
Manaus – Amazonas

Luiz Kleber Carvalho de Souza

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química
Manaus – Amazonas

Aluísio José Cordeiro Pinto Júnior

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química
Manaus – Amazonas

Vera Lúcia da Silva Marinho

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amazonas
Parintins – Amazonas

Consuelo Alves da Frota

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Engenharia Civil
Manaus – Amazonas

RESUMO: Células a combustível são dispositivos promissores para geração de energia elétrica de baixo impacto ambiental, todavia sua comercialização em larga escala é dificultada pelo preço proibitivo dos eletrocatalisadores utilizados na reação de redução do oxigênio (RRO). Portanto faz-se necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo eficientes para a RRO. O grafeno dopado com nitrogênio vem destacando-se como uma alternativa interessante por conta da elevada condutividade elétrica do grafeno e da criação de sítios ativos devido à dopagem. Objetivando contribuir para a construção de um entendimento sólido acerca da influência da dopagem com nitrogênio sobre a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, foi realizada a dopagem do grafeno com nitrogênio por tratamento térmico, sua caracterização através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, e sua aplicação na eletrocatalise da RRO com um sistema de eletrodo de disco rotatório. A dopagem com nitrogênio melhorou a atividade do grafeno na RRO (com potencial de início maior que o da reação eletrocatalisada pelo grafeno puro, 0,905 e 0,815 V vs. ERH, respectivamente), e promoveu sua seletividade pela via de redução total direta do oxigênio. Portanto a dopagem com nitrogênio é uma alternativa viável para

o desenvolvimento de eletrocatalisadores livres de metal para a RRO em células a combustível e se espera estudos adicionais nesse tópico no futuro.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno dopado com nitrogênio, reação de redução do oxigênio, eletrocatálise.

ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NITROGEN-DOPED GRAPHENE IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION FOR APPLICATION IN FUEL CELLS

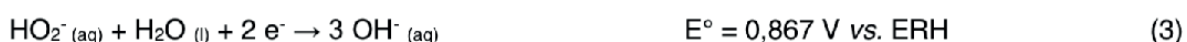
ABSTRACT: Fuel cells are promising devices for low environmental impact electric energy generation, however its large-scale commercialization is greatly hindered by the prohibitive cost of the electrocatalysts used in the oxygen reduction reaction (ORR). Therefore the development of low cost efficient ORR electrocatalysts is of paramount importance. Nitrogen-doped graphene stands out as an interesting alternative because of the high electrical conductivity of graphene and the creation of active sites due to doping. Aiming to contribute to the construction of a solid understanding of the nitrogen doping influence on graphene ORR electrocatalytic activity, nitrogen doping of graphene by thermal treatment, its characterization by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and cyclic voltammetry, and its ORR electrocatalysis application with a rotating disk electrode system were carried out in this work. Nitrogen doping improved graphene activity in the RRO (with a higher onset potential than that of the electrocatalysed reaction with pure graphene, 0,905 and 0,815 V vs. ERH, respectively), and promoted its selectivity towards the direct complete reduction of oxygen. Thus nitrogen doping is a viable alternative for the development of metal-free electrocatalysts for ORR in fuel cells and further studies on this topic are expected in the future.

KEYWORDS: Nitrogen-doped graphene, oxygen reduction reaction, electrocatalysis.

1 | INTRODUÇÃO

O setor energético, devido à queima de combustíveis fósseis, é responsável por cerca de 2/3 das emissões globais de gases de efeito estufa (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017), desta forma, sendo desejável a implementação de soluções energéticas mais sustentáveis. As células a combustível supridas com hidrogênio e oxigênio puros são promissoras nesse sentido, pois geram energia elétrica a partir de reações de oxirredução sem emissão de poluentes (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018).

A reação de redução do oxigênio (RRO) tem cinética lenta e pode ocorrer através da redução total direta (Equação 1, meio alcalino) ou indireta (Equações 2 e 3, meio alcalino) da molécula de oxigênio (ZANG, 2008). A via direta é mais desejável para aplicação em células a combustível, pois além da maior eficiência energética, não há formação do intermediário reativo íon hidroperóxido (HIGGINS et al., 2016).



Eletrocatalisadores baseados em platina favorecem a via direta (LEHMANN et al., 2018) e são amplamente utilizados em células comerciais (STACY et al., 2017), contudo são responsáveis por cerca de 45% do seu custo de produção (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018). Em decorrência disso um ramo atual das pesquisas relacionadas à eletrocatalise da RRO está voltado para o desenvolvimento de eletrocatalisadores não metálicos (STACY et al., 2017), especialmente derivados do grafeno (HIGGINS et al., 2016).

O grafeno é um material atraente por conta de sua estrutura conjugada de átomos de carbono hibridizados em sp^2 , a qual lhe confere elevada área superficial, condutividade elétrica e estabilidade química (CASTRO NETO et al., 2009; WANG; SHI, 2015). No entanto tem sido reportado que a dopagem do grafeno com nitrogênio, elemento mais eletronegativo que o carbono, altera a distribuição de cargas no material e induz a formação de sítios ativos de alta eficiência na RRO, favorecendo a via de redução total direta (WEI et al., 2015; WU et al., 2018).

Como o desenvolvimento de eletrocatalisadores livres de metal pode ser considerado a “fronteira” das pesquisas em RRO (STACY et al., 2017), a compreensão acerca da atividade desses materiais está diretamente relacionada ao progresso em soluções energéticas mais sustentáveis, como as células a combustível.

Almejando contribuir para o entendimento da atividade do grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) na RRO, uma amostra de grafeno foi dopada com nitrogênio por tratamento térmico, caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e voltametria cíclica, e teve sua atividade na RRO comparada à do grafeno puro com a técnica do eletrodo de disco rotatório. Esse trabalho discute a influência da dopagem com nitrogênio sobre a atividade do grafeno na eletrocatalise da RRO.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação experimental consistiu na dopagem do grafeno com nitrogênio, na sua caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica, e na comparação de sua atividade eletrocatalítica na RRO à do grafeno puro (grafeno) e à do grafeno tratado termicamente (t-grafeno).

2.1 Síntese do Grafeno

O grafeno foi sintetizado por exfoliação do grafite em um moinho de bolas, um método eficiente e de alto rendimento (BERNHARDT et al., 2010; JEON et al., 2012;

ZHAO et al., 2010). Foi utilizado o moinho de bolas de alta energia *Spex 8000*, no qual foram misturados 3 g de flocos de grafite 99% puros com 3 bolas de aço inox de 3 cm de diâmetro durante 12 h a 1024 rpm. A amostra foi acondicionada em temperatura ambiente em um recipiente inerte seco.

2.2 Dopagem

O método de dopagem por tratamento térmico foi escolhido por ser simples e facilmente escalável (SOO et al., 2016). A ureia foi escolhida como precursor do dopante por ter elevado teor de nitrogênio, ser abundante e de baixo custo (ZIYIN et al., 2012). Conforme metodologia adaptada de Ziyin et al. (2012), 100 mg de grafeno foram dispersos em 200 ml de água ultrapura em um banho ultrassônico por 30 min. Então 500 mg de ureia foram adicionados à dispersão, que foi mantida em banho ultrassônico por mais 90 min. Após secagem em estufa a 55 °C, a mistura em pó obtida foi submetida a tratamento térmico em um forno tubular a 800 °C por 30 min, a 2 °C min⁻¹ e sob atmosfera de N₂. Nessas mesmas condições, exceto a presença de ureia, foi preparado um branco do processo de dopagem, o t-grafeno.

2.3 Caracterização Morfológica e Estrutural

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX) foram realizadas para amostras do grafeno puro, do t-grafeno e do N-grafeno. As imagens de MEV foram registradas em um microscópio eletrônico de varredura modelo *VEGA3* da *Tescan*, com distância de trabalho média de 4 mm, intensidade do feixe de 25 kV, em escala de 5 µm. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo *Empyrean* da *PANanalytical*, com o equipamento operando a 40 mV e 40 mA sob radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com padrão de silício como referência interna e na faixa de ângulo 2 θ de 5 a 50° a 0,02 ° s⁻¹.

2.4 Caracterização Eletroquímica

Os eletrocatalisadores tiveram suas propriedades eletroquímicas avaliadas por voltametria cíclica com o auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo *WaveDriver 10* da *PINE*. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo 60 ml da solução eletrolítica de KOH 0,1 mol L⁻¹. Uma folha de platina foi utilizada como contra-eletródo e, como eletródo de referência, um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na solução eletrolítica de KOH 0,1 mol L⁻¹. Seu potencial padrão de eletródo é -0,822 V e surge do equilíbrio entre as espécies H₂ e OH⁻ (BAGOSTKY, 2006).

O eletródo de disco rotatório (EDR) de carbono vítreo foi polido com suspensões de alumina de diferentes granulometrias até a obtenção de um acabamento espelhado. Acoplado ao rotacionador modelo *MSR* da *PINE* invertido, 30 µL de uma dispersão aquosa na concentração de 1 mg mL⁻¹ do eletrocatalisador foram aplicados na

superfície do EDR, que foi rotacionado a 500 rpm até completa evaporação da água. O método de secagem rotacional (GARSANY; SINGER; SWIDER-LYONS, 2014) foi utilizado para garantir um recobrimento homogêneo do disco.

A solução eletrolítica foi purgada por 30 min com N₂ antes de cada medida e os voltamogramas cíclicos foram obtidos dentro da faixa de potencial de 0 a 1,2 V vs. ERH a 100 mV s⁻¹. Os valores registrados de corrente foram normalizados pela área geométrica do disco (0,1964 cm²).

2.5 Testes de Rro

A atividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada por voltametria linear hidrodinâmica com EDR. Antes de cada medida a solução eletrolítica foi saturada com O₂ por 30 min. Os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial de 1,2 V a 0 V vs. ERH (sentido catódico) a 10 mV s⁻¹, em diferentes velocidades de rotação do EDR (2500, 1600, 900, 625 e 400 rpm).

As mesmas medidas foram conduzidas em eletrólito saturado com N₂ para correção da corrente de fundo nas curvas de RRO (GARSANY et al., 2014). A contribuição da queda ôhmica nas curvas foi corrigida (GARSANY et al., 2014) a partir dos valores de resistência elétrica registrados no ponto inicial da região de altas frequências do espectro de impedância eletroquímica de cada eletrocatalisador.

Esses espectros foram obtidos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N da Metrohm em potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz e com perturbação potencial de 25 mV. Os valores de resistência elétrica foram de 36,33, 34,17 e 36,38 Ω, para o grafeno, o t-grafeno e o N-grafeno, respectivamente.

O número de transferência eletrônica (*n*) dos eletrocatalisadores na RRO foi determinado a partir da equação de Koutecký-Levich (Equação 4), que descreve os componentes cinético (*I_k*) e difusional (*I_d*) da corrente registrada no EDR (*I*). Nesta, *F* é a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹), *A* é a área do EDR (0,1964 cm²), *D_O* é o coeficiente de difusão do O₂ no eletrólito (1,9x10⁻⁵ cm² s⁻¹), *ν* é a viscosidade cinemática do eletrólito (0,01 cm² s⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹), *C_O* é a concentração de O₂ no seio da solução (1,2x10⁻⁶ mol cm⁻³) e 0,2 é uma constante de conversão usada quando a velocidade de rotação (*ω*) é expressa em rpm (ZIYIN et al., 2012).

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B \times \omega^{1/2}} \quad (4)$$

$$B = 0,2 \times n \times F \times A \times D_o^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times C_o \quad (5)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia dos eletrocatalisadores foi investigada através de microscopia

eletrônica de varredura (MEV). O aspecto morfológico predominante da amostra de grafeno foi de agregados micrométricos de formato globular (Figura 1A). Conforme explicado por Geim e Novoselov (2007), cristais bidimensionais extraídos são estabilizados através de suaves deformações tridimensionais.

O tratamento térmico promoveu a reorganização morfológica do grafeno em agregados globulares irregulares maiores que os observados para o grafeno (Figura 1B e C). A dopagem com nitrogênio, em especial, promoveu a exfoliação desses microagregados em estruturas folhosas defeituosas (Figura 1C). A formação de defeitos morfológicos pode ser atribuída à evolução de gases devido à decomposição térmica da ureia e ao conseqüente processo de inserção de átomos de nitrogênio na estrutura do grafeno, conforme explicado por Li et al. (2018).

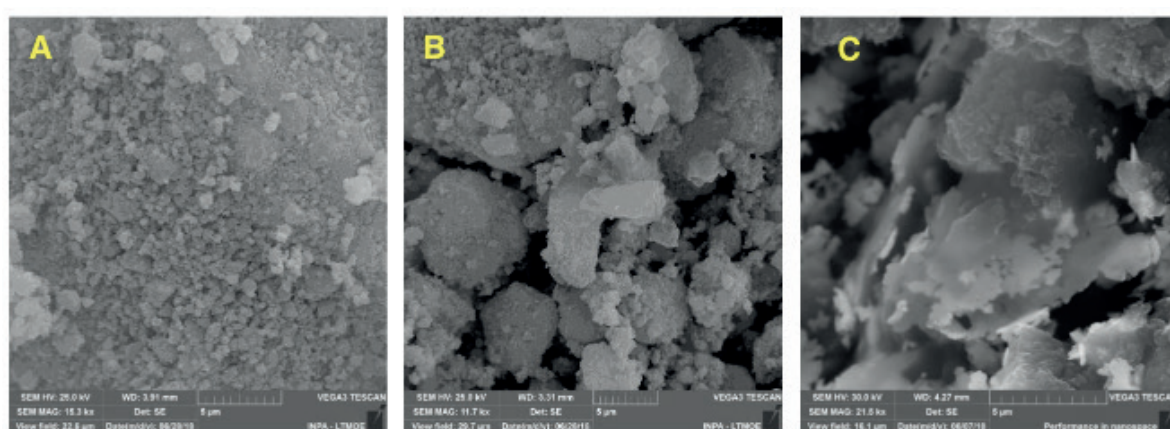


Figura 1 – Imagens de MEV com escala de 5 μm dos eletrocatalisadores (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno

A estrutura cristalina dos eletrocatalisadores foi estudada através da técnica de difração de raios X (DRX). O valor da distância interplanar (Tabela 1) nesses materiais foi estimado a partir do ângulo de difração relacionado ao plano (002) através da equação de Bragg (Equação 6), onde λ é o comprimento de onda do raio X, d é a distância interplanar das camadas atômicas e θ é o ângulo de difração (DINNEBIER; BILLINGE, 2008).

$$\lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (6)$$

A estrutura cristalina dos eletrocatalisadores é semelhante à do grafite hexagonal, uma vez que os picos de difração característicos dos planos cristalográficos (002) e (101) do grafite foram observados em seus padrões de DRX (Figura 2). O tratamento térmico exerceu um efeito de restauração parcial da estrutura gráfitica do grafeno, pois os picos de difração referentes ao plano (002) das amostras t-grafeno e N-grafeno foram deslocados para valores maiores de ângulo 2θ (Tabela 1).

O processo de dopagem substitucional introduz defeitos na estrutura do grafeno (LI et al., 2018), os quais podem resultar no maior distanciamento dos planos

cristalográficos do material, conforme observado para o N-grafeno em relação ao t-grafeno (Tabela 1). As modificações na estrutura cristalina do grafeno induzidas pelos processos de tratamento térmico e de dopagem relacionam-se às mudanças morfológicas reveladas na Figura 1A-C.

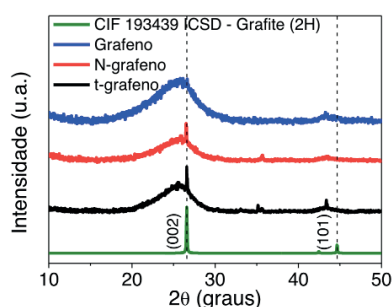


Figura 2 – Padrão de difração de raios X dos eletrocatalisadores

| Eletrocatalisador | 2θ ($^{\circ}$) | d (nm) | $E_{\text{início}}$ (V vs. ERH) | $j_{\text{difusional}}$ (mA cm $^{-2}$) | n (0,05 V vs. ERH) (0,6 V vs. ERH) |
|-------------------|-----------------------------|-----------|------------------------------------|---|--|
| Grafeno | 25,54 | 0,38 | 0,815 | -4,302 | 3,37 ^a 1,78 ^b |
| t-grafeno | 25,64 | 0,31 | 0,854 | -3,288 | 3,36 ^a 2,07 ^b |
| N-grafeno | 25,59 | 0,38 | 0,905 | -4,252 | 3,91 ^a 2,82 ^b |

^aEm $E = 0,05$ V vs. ERH, ^bem $E = 0,6$ V vs. ERH

Tabela 1 – Valores de ângulo 2θ da difração mais intensa, distância interplanar, potencial de início da RRO, densidade de corrente difusional e número de transferência eletrônica na RRO dos eletrocatalisadores

A avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores foi feita por meio de voltametria cíclica. O perfil voltamétrico semi-retangular dos materiais indica propriedades capacitivas relacionadas à formação da dupla camada elétrica (Figura 3A-C). O desvio do formato retangular entre 0 e 0,9 V vs. ERH (Figura 3A-C), em especial para o t-grafeno e o N-grafeno, pode estar relacionado à adsorção reversível de íons hidroxila à superfície do eletrocatalisador, conforme explicado por Wan et al. (2015).

No entanto a resposta de corrente do N-grafeno é aproximadamente o dobro da observada para os materiais não dopados (Figura 3A-C). Seu caráter pseudocapacitivo pode estar relacionado aos pares redox reversíveis dos grupos funcionais formados em sua superfície devido ao processo de dopagem (WAN et al., 2015).

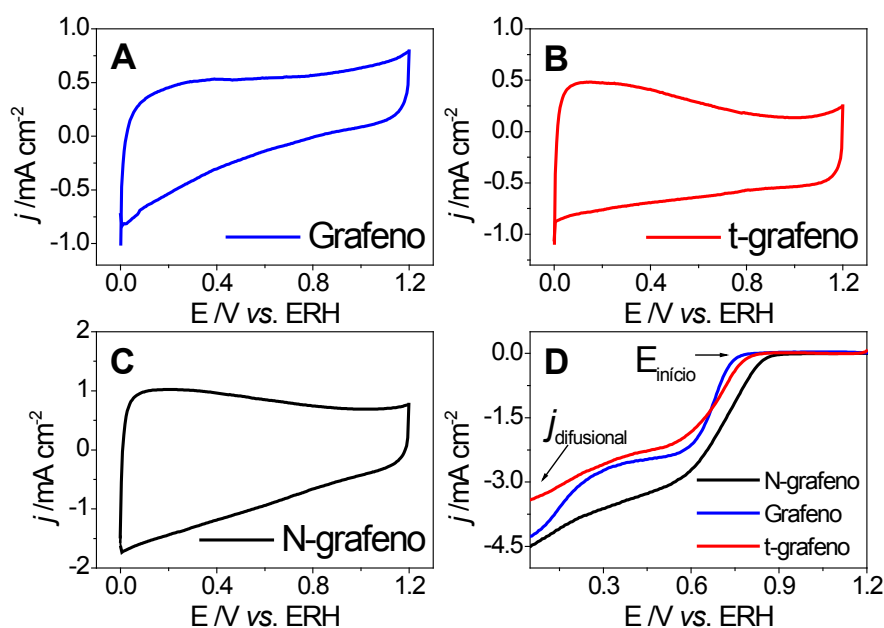


Figura 3 – Voltamogramas cíclicos registrados em solução aquosa de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com N₂ a 100 mV s⁻¹ para os eletrocatalisadores (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno; (D) curvas de RRO dos eletrocatalisadores registradas no sentido catódico em solução aquosa de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂ a 10 mV s⁻¹ e a 1600 rpm

A atividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada com um sistema de EDR. A dopagem com nitrogênio favoreceu a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, conforme observado pelo maior potencial de início ($E_{\text{início}}$) da reação em relação aos materiais não dopados (Tabela 1 e Figura 3D). Esse favorecimento decorre da criação de sítios ativos eficientes na RRO pela dopagem (WANG; SHI, 2015), uma vez que o $E_{\text{início}}$ é maior para o N-grafeno que para o t-grafeno (Tabela 1). Vale ressaltar que o tratamento em temperatura elevada também tem influência sobre o N-grafeno, entretanto, o efeito da dopagem é bem evidente.

Além da dopagem, o tratamento térmico exerceu em efeito positivo sobre a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, que teve $E_{\text{início}}$ mais positivo do que quando o grafeno não tratado foi utilizado (Tabela 1 e Figura 3D). A reorganização morfológica induzida pelo tratamento térmico (Figura 1A-C) pode ter gerado defeitos na estrutura do grafeno, os quais são reportados com sítios ativos para a RRO (LEHMANN et al., 2018; WANG; SHI, 2015).

A seletividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada através do número de transferência eletrônica (n) estimado a partir da equação de Koutecký-Levich (Equação 4). Curvas de RRO em diferentes velocidades de rotação do EDR foram registradas para os eletrocatalisadores (Figura 4A-C), sendo observado o aumento da densidade de corrente difusional ($j_{\text{difusional}}$) com o aumento da velocidade de rotação. A partir dos dados dessas curvas, gráficos de Koutecký-Levich (Figura 4D) foram construídos nos valores de potencial que delimitam a região de controle difusional, 0,05 e 0,6 V vs. ERH.

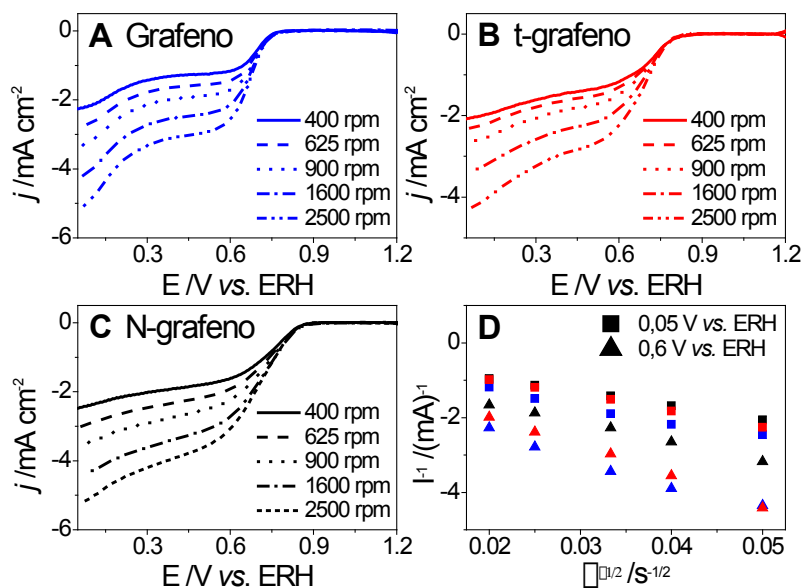


Figura 4 – Curvas de RRO registradas no sentido catódico em solução aquosa de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturada com O₂ a 10 mV s⁻¹ em diferentes velocidades de rotação para o (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno; (D) gráfico de Koutecký-Levich dos eletrocatalisadores

A dopagem com nitrogênio favoreceu a seletividade do grafeno predominantemente pela via de redução total direta da RRO (Tabela 1), com n de aproximadamente 4 em 0,05 V vs. ERH. Já o grafeno e o t-grafeno apresentaram seletividade pela via de redução total indireta da RRO (Tabela 1), a qual procede através de duas etapas que envolvem dois elétrons cada uma (Equações 2 e 3).

Portanto o favorecimento da atividade do grafeno na RRO decorre da criação de sítios ativos através da dopagem com nitrogênio e não simplesmente do processo de tratamento térmico, uma vez que os valores de $E_{\text{início}}$ e de n foram diferentes para o N-grafeno e o t-grafeno. Valores parecidos de $j_{\text{difusional}}$ foram registrados para os três materiais (Tabela 1), já que a $j_{\text{difusional}}$ depende de n (DAEMS et al., 2014) e todos os eletrocatalisadores promoveram a via de redução total da RRO, direta ou indiretamente.

4 | CONCLUSÕES

A dopagem com nitrogênio melhora a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, favorece sua seletividade pela via de redução total direta e promove sua reorganização morfológica e estrutural. Portanto um eletrocatalisador ativo na RRO pode ser preparado por uma técnica simples e facilmente escalável como o tratamento térmico e a partir de elementos abundantes na natureza, como o carbono e o nitrogênio. Para avançar na pesquisa de eletrocatalisadores livres de metal para aplicação em células a combustível, o estudo sistemático da influência das condições

de dopagem sobre a atividade do N-grafeno na RRO pode levar à otimização deste eletrocatalisador, sendo este um tema para trabalhos futuros.

5 | AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEAM, pelo aporte financeiro. À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN – UFAM), ao Laboratório de Pesquisa e Ensaio em Combustíveis (LAPEC – UFAM), ao Laboratório de Solos do Grupo de Geotecnia (GEOTEC – UFAM), ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE – INPA) e ao Laboratório de Materiais (LABMAT – UFAM).

REFERÊNCIAS

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

BERNHARDT, F. et al. **Solvent-free and time-efficient Suzuki–Miyaura reaction in a ball mill: the solid reagent system $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ under inspection**. *Beilstein Journal Of Organic Chemistry*, [S.l.], v. 6, n. 7, p.1-9, 2010.

CASTRO NETO, A. H. et al. **The electronic properties of graphene**. *Reviews of Modern Physics*, [S.l.], v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.

CHANDRAN, P.; GHOSH, A.; RAMAPRABHU, S. **High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell**. *Scientific Reports*, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 1-11, 2018.

DAEMS, N. et al. **Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction**. *Journal of Materials Chemistry A*, [S.l.], v. 2, n. 12, p. 4085-4110, 2014.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.

GARSANY, Y. et al. **Analytical procedure for accurate comparison of rotating disk electrode results for the oxygen reduction activity of Pt/C**. *Journal of The Electrochemical Society*, [S.l.], v. 161, n. 5, p. 628-640, 2014.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. *Nature Materials*, [S.l.], v. 6, p. 183, 2007.

HIGGINS, D. et al. **The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress**. *Energy & Environmental Science*, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 357-390, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights**. Paris: International Energy Agency, 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2019. Todos os direitos reservados.

JEON, I. et al. **Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball-milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction**. *J. Am. Chem. Soc.*, [S.l.], v. 135, n. 4, p. 1386–1393, 2012.

- LEHMANN, K. et al. **High electrocatalytic activity of metal-free and non-doped hierarchical carbon nanowalls towards oxygen reduction reaction.** *Electrochimica Acta*, [S.l.], v. 269, p.657-667, 2018.
- LI, S. et al. **An all-in-one material with excellent electrical double-layer capacitance and pseudocapacitance performances for supercapacitor.** *Applied Surface Science*, [S.l.], v. 453, p.63-72, 2018.
- SOO, L. et al. **Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction.** *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.l.], v. 677, p.112-120, 2016.
- STACY, J. et al. **The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S.l.], v. 69, p. 401-414, 2017.
- WAN, K. et al. **pH effect on electrochemistry of nitrogen-doped carbon catalyst for oxygen reduction reaction.** *Acs Catalysis*, [S.l.], v. 5, n. 7, p.4325-4332, 2015.
- WANG, X.; SHI, G. **An introduction to the chemistry of graphene.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S.l.], v. 17, n. 43, p. 28484-28504, 2015.
- WEI, Q. et al. **Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions.** *Catalysts*, [S.l.], v. 5, n. 3, p. 1574-1602, 2015.
- WU, Z. et al. **Recent progress in nitrogen-doped metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction.** *Catalysts*, [S.l.], v. 8, n. 5, p. 1-17, 2018.
- ZANG, J. **PEM fuel cells electrocatalysts and catalysts layers: Fundamentals and applications.** Vancouver: Springer, 2008.
- ZHAO, W. et al. **Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling.** *Journal Of Materials Chemistry*, [S.l.], v. 20, n. 28, p. 5817-5819, 2010.
- ZIYIN, L. et al. **Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity toward the oxygen-reduction Reaction.** *Advanced Energy Materials*, [S.l.], v. 2, n. 7, p. 884-888, 2012.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação lato sensu; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Acetilcolinesterase 21

C

Células a combustível 10

E

Eletrocatalisadores 12

Eletrodo de pasta de carbono 59

F

Fotorreatores 40

G

Grafeno dopado com nitrogênio 11

O

Óxido de cariofileno 54

Q

Química 2, 5, 2, 8, 9, 10, 21, 30, 33, 51, 52, 64, 66

T

Tecnologia 10, 40, 66

V

Voltametria 55

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-507-5

