



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

# RELATÓRIO 4

## REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

Vinícius dos Passos de Souza · 23202330859

CTQ-012 – Eletroquímica e Eletroanalítica  
Docente · Mauro Coelho dos Santos

Santo André  
16 de abril de 2025

## Resumo

Dentre as técnicas abordadas no curso, o uso do eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE, do inglês *Rotating Ring-Disk Electrode*) destaca-se por suas diversas aplicações. Neste relatório, exploramos uma dessas aplicações, focando na reação de redução de oxigênio (RRO). Apresentamos dados experimentais e os comparamos com resultados disponíveis na literatura, obtendo boa concordância e demonstrando os procedimentos utilizados para realizar as análises.

## 1 Introdução

Neste relatório, estudaremos as reações de redução de oxigênio (RRO), que têm sido amplamente investigadas devido ao seu papel fundamental em dispositivos de conversão e armazenamento de energia, como células a combustível e baterias. Nesses dispositivos, a RRO costuma ser um dos processos mais lentos, o que motiva o desenvolvimento de catalisadores capazes de acelerar essas reações [1, 2]. Além disso, o estudo detalhado dos mecanismos de reação permite vislumbrar novas aplicações, como, por exemplo, a produção mais sustentável de peróxido de hidrogênio [3].

Compreender os mecanismos envolvidos nas reações de oxidação e saber identificá-los experimentalmente é, portanto, essencial para a análise adequada de novos materiais candidatos a eletrocatalisadores.

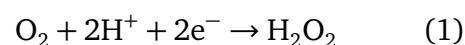
### 1.1 Mecanismos

Para analisar as reações de oxidação e entender a aplicação do eletrodo de disco rotatório na caracterização eletroquímica, é necessário conhecer as possíveis reações envolvidas. No entanto, o meio onde a reação ocorre altera significativamente o mecanismo predominante. Assim, abordaremos a seguir o que se espera em meios ácido e básico.

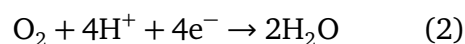
#### 1.1.1 Meio Ácido (pH baixo)

Em meio ácido, há uma alta concentração de íons  $H^+$ , o que permite duas vias principais para a reação de redução do oxigênio: uma envolvendo a formação de peróxido de hidrogênio (via de 2 elétrons) e outra que resulta diretamente na formação de água (via de 4 elétrons). As reações podem ser resumidas da seguinte forma:

- **Via de 2 elétrons:**



- **Via de 4 elétrons:**

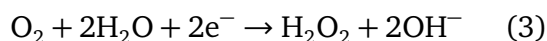


A rota de 4 elétrons é geralmente a mais desejada em aplicações energéticas, pois gera maior quantidade de energia. No entanto, a formação de peróxido via 2 elétrons pode ser vantajosa quando esse produto é o objetivo principal.

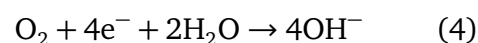
#### 1.1.2 Meio Básico (pH alto)

Em meio básico, a alta concentração de íons  $OH^-$  também permite duas rotas principais para a RRO, que seguem raciocínio análogo ao meio ácido, como ilustrado abaixo:

- **Via de 2 elétrons:**



- **Via de 4 elétrons:**



Mais uma vez, observamos que a escolha do caminho reacional depende do objetivo da aplicação: geração eficiente de energia ou produção seletiva de peróxido.

## 2 Determinação do Número de Elétrons Transferidos

Uma vez compreendidos os possíveis mecanismos da reação de redução de oxigênio, torna-se essencial identificar qual via está ocorrendo em cada experimento. Para isso, estima-se o número de elétrons transferidos por molécula de oxigênio — parâmetro fundamental para determinar a eficiência e seletividade da reação. Aqui iremos apresentar duas formas de calculá-lo.

### 2.1 Método de Koutecky–Levich

A primeira abordagem envolve o uso da equação de *Koutecky–Levich*, como discutido no [Relatório 2](#), quando utilizamos um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE), podemos descrever essa equação como:

$$\frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{(\nu^k)^{1/6}}{0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}C}, \quad (5)$$

onde, baseando no trabalho de Cao et al.[4], temos:

- $i_d$  é a corrente medida no disco no limite de difusão;
- $i_k$  é a corrente controlada pela cinética;
- $\omega$  é a velocidade angular (rad/s);
- $F = 96485$  C/mol é a constante de Faraday;
- $D_0 = 1.4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s é o coeficiente de difusão do O<sub>2</sub>;
- $\nu = 0.01$  cm<sup>2</sup>/s é a viscosidade cinemática;
- $C = 1.2 \cdot 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> é a concentração de oxigênio dissolvido;
- $A$  é a área do eletrodo (cm<sup>2</sup>).

Ao fazer um gráfico de  $1/i_{\text{disco}}$  versus  $\omega^{-1/2}$ , obtemos uma reta cuja inclinação permite calcular o número de elétrons ( $n$ ) com:

$$n_{KL} = \frac{\nu^{1/6}}{0.62FAD_0^{2/3}C} \cdot \alpha^{-1}. \quad (6)$$

### 2.2 Método via Correntes de Disco e Anel (Fator de Coleta)

Outra forma prática e direta de estimar o número de elétrons utiliza as correntes medidas no disco e no anel. Neste caso, a equação depende do fator de coleta ( $N$ ), que representa a fração de espécies geradas no disco que é captada pelo anel.

O fator de coleta é puramente geométrico[5, 6] e pode ser determinado a partir dos raios interno ( $r_1$ ) e externo ( $r_2$ ) do anel e do raio do disco ( $r_d$ ). Para o sistema RRDE utilizado neste experimento, como visto no [Relatório 2](#),  $N$  pode ser aproximado por:

$$N_{\text{simples}} = \left( \frac{r_3^3}{r_1^3} - \frac{r_2^3}{r_1^3} \right)^{2/3}, \quad (7)$$

Com  $N$  conhecido, o número de elétrons transferidos por molécula de oxigênio pode ser calculado [5], por meio de

$$n_L = 4 \frac{i_d}{i_d + i_a/N} \quad (8)$$

onde:

- $i_d$  é a corrente no disco (redução de O<sub>2</sub>);
- $i_a$  é a corrente no anel (oxidação de espécies como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- $N$  é o fator de coleta.

Esse método é útil por ser independente de parâmetros físico-químicos da solução e fornece uma estimativa em tempo real da eficiência da reação, especialmente relevante para detectar a formação de peróxido de hidrogênio.

### 3 Literatura

Uma vez apresentado como calcular o número de elétrons envolvidos na reação, cabe discutir como esses dados são analisados em trabalhos da literatura. Para isso, utilizaremos como exemplo o estudo de Cao et al. [4], no qual os autores investigaram um novo catalisador à base de Fe-N-C para aplicação em células a combustível. Nesse contexto, a eficiência do catalisador foi avaliada principalmente pela sua atividade na reação de redução de oxigênio (RRO), sendo essencial verificar a rapidez com que essa reação ocorre no material proposto.

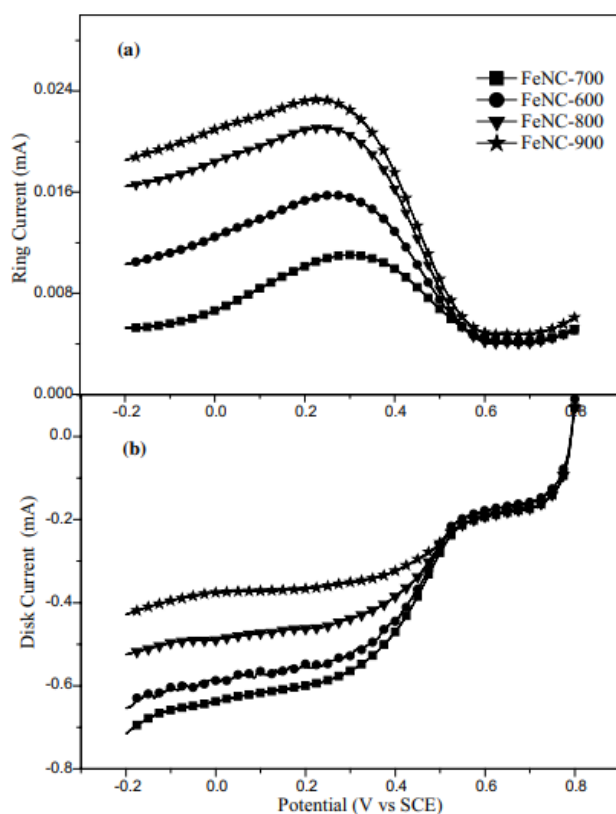


Figura 1: Dados experimentais de voltametria linear com catalisador Fe-N-C sintetizado a 900°C para diferentes temperaturas de pirólise. Medidas realizadas em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , utilizando eletrodo disco-anel rotatório (RRDE). Retirado de [4].

Entre os diversos métodos experimentais utilizados, destaca-se a voltametria linear realizada

em um sistema com eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE). Os resultados dessas medições estão apresentados na Figura 1, onde são mostradas as correntes medidas no anel (a) e no disco (b). A partir desses dados, é possível observar comportamentos característicos desse tipo de análise:

1. Pico na corrente do anel: indica a formação e subsequente oxidação de peróxidos ( $\text{HO}_2^-$ ) gerados durante a RRO no disco, evidenciando a ocorrência de um processo via 2 elétrons em determinadas condições de potencial;
2. Dois picos ou inflexões na corrente do disco: sugerem a presença de múltiplos caminhos reacionais, como a competição entre as vias de 2 e 4 elétrons, associadas às diferentes regiões de potencial analisadas.

Adicionalmente, os autores calcularam o número de elétrons transferidos na RRO utilizando dois métodos distintos. O primeiro foi baseado na análise de *Koutecky-Levich*, cujos resultados estão apresentados na Figura 2.

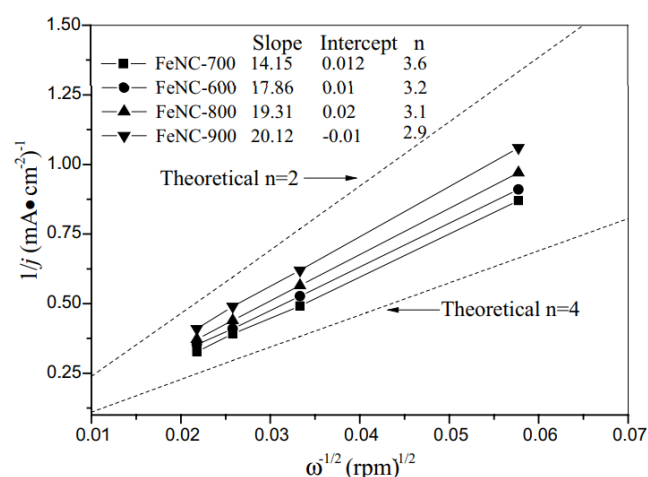


Figura 2: Gráficos de *Koutecky-Levich* obtidos com o anel fixado em -0.1 V. A inclinação das curvas permite estimar o número de elétrons envolvidos na reação. Retirado de [4].

Nesta, observa-se que o número de elétrons varia significativamente entre os diferentes materiais analisados, com alguns se aproximando do

valor ideal de 4 elétrons, enquanto outros permanecem em valores intermediários. Esse comportamento levou os autores a sugerirem que a temperatura de síntese afeta o mecanismo da RRO, promovendo diferentes vias reacionais conforme as condições do material.

O segundo método explorado envolveu o uso direto da equação baseada no fator de coleta do eletrodo anel-disco, permitindo obter o número de elétrons em função do potencial aplicado. Os resultados estão apresentados na Figura 3, revelando tendências semelhantes às observadas no método de *Koutecky-Levich*, mas agora com uma resolução potencial-dependente. Essa abordagem permite identificar com mais clareza os potenciais nos quais a reação tende a ocorrer preferencialmente via o caminho de 4 elétrons, indicando maior seletividade do catalisador.

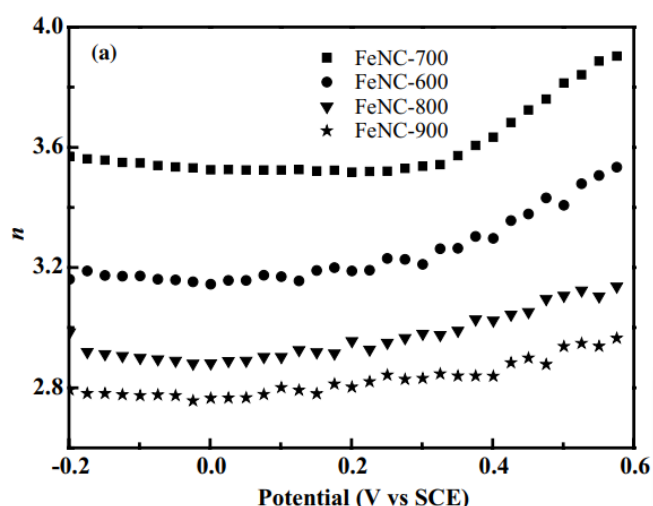


Figura 3: Número de elétrons transferidos estimado diretamente a partir das correntes medidas no disco e anel, considerando o fator de coleta do sistema RRDE. Os dados são apresentados em função do potencial. Retirado de [4].

## 4 Metodologia

Neste estudo, realizamos medições de Voltametria Linear para eletrodo de disco anel rotatório, por isso, iremos variar a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. Para isso, utilizamos um

sistema eletroquímico composto pelos seguintes componentes:

- **Eletrodo de Trabalho:** Disco de Carbono Vítreo com anel de Platina.
- **Contra-Eletrodo:** Eletrodo de Platina (Pt).
- **Eletrodo de Referência:** Eletrodo de Ag/AgCl.
- **Eletrólito:** Solução contendo 0.1 de  $K_2SO_4$ .
- **Recipiente:** Célula eletroquímica de vidro com três compartimentos, permitindo a separação adequada dos eletrodos e minimizando contaminações.

A montagem experimental seguiu a configuração de uma célula de três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 4.

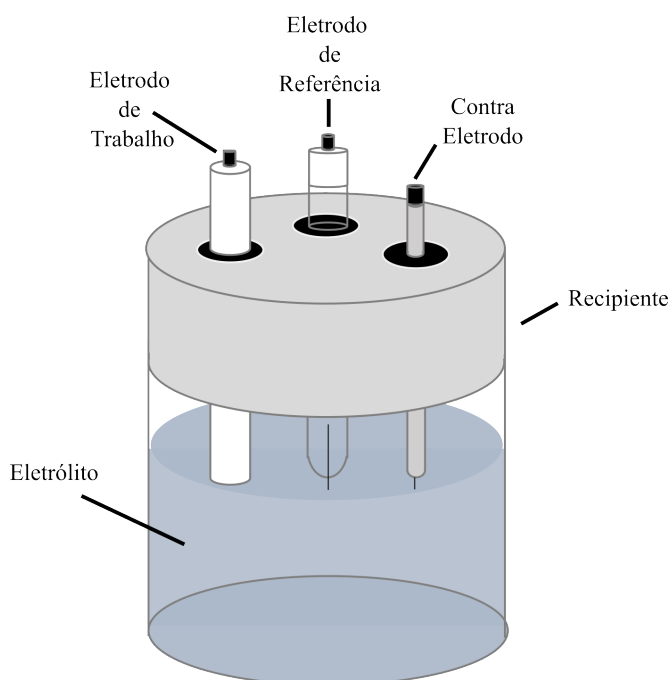


Figura 4: Ilustração da célula eletroquímica utilizada no experimento.

A posição relativa entre os eletrodos é crucial para a precisão das medições, especialmente a localização do eletrodo de referência, que deve ser colocado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Isso minimiza erros devido à resistência da solução. Além disso, uma distância adequada

entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é necessária para evitar acoplamento capacitivo, que poderia comprometer os resultados [7].

Para a realização das medições, utilizamos os seguintes equipamentos:

- **Motor de Rotação:** Acoplado ao eletrodo de trabalho para permitir variações controladas da velocidade de rotação.
- **Potenciostato Autolab PGSTAT302N:** Instrumento responsável pelo controle do potencial aplicado e pela medição da corrente gerada no sistema.
- **Computador:** Conectado ao potenciostato, permitindo o controle dos experimentos via software Nova.
- **Tanque com Gás Inerte:** Utilizado para purgar a solução e reduzir a concentração de  $N_2$ , evitando interferências indesejadas nas medições.

A metodologia experimental seguiu os seguintes passos:

1. Purga da célula com gás inerte por 30 min.
2. Limpeza do eletrodo de trabalho por meio de voltametrias preliminares, 80 varreduras à 1 V/s no intervalo de -0.6 V até 0.3 V.
3. Realização das medições eletroquímicas.

As medições foram realizadas no intervalo de -0.6 V a 0.3 V no disco. Nos experimentos com RRDE, o potencial do anel foi mantido fixo em 0.3 V, pois é nessa condição que ocorre a formação da espécie oxidada. Com velocidade de varredura de 5 mV/s. Sendo feitas medidas à 100, 400, 625, 900 e 1600 rpm.

Todos os dados experimentais foram fornecidos pela Prof. Dr. Juliana Mendonça Silva de Jesus e estão disponíveis para acesso, juntamente com suas análises, no repositório do [GitHub](#).

## 5 Resultados e Discussão

Uma vez apresentadas as formas de cálculo do número de elétrons transferidos na reação e descrita a metodologia experimental, passamos à análise dos resultados obtidos, ilustrados na Figura 5, onde observamos os perfis típicos das curvas de corrente em função do potencial.

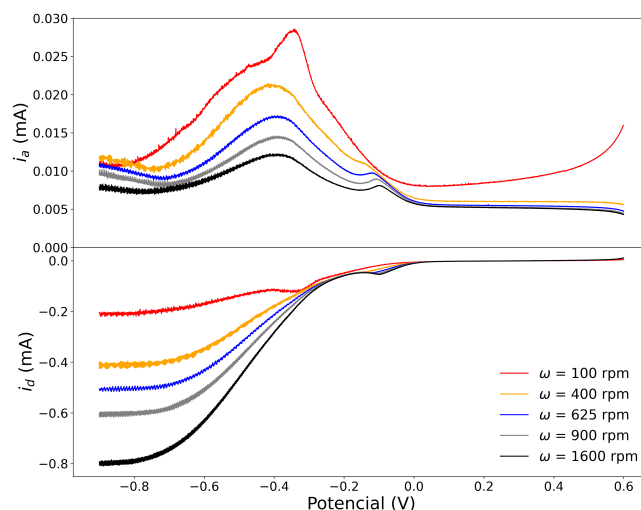


Figura 5: Dados experimentais de voltametria linear obtidos com eletrodo disco-anel rotatório em diferentes velocidades de rotação. Dados fornecidos pela Prof.<sup>a</sup> Dra. Juliana M. S. de Jesus, disponíveis em [GitHub](#).

A partir desses dados, destacam-se alguns aspectos relevantes:

1. A corrente de redução apresenta valores significativamente maiores (em módulo) do que a corrente de oxidação. Esse comportamento é esperado em experimentos de RRO, especialmente com eletrodos de platina em meio ácido, pois a reação de redução do oxigênio é termodinamicamente favorecida e apresenta elevada cinética nesse sistema. Por outro lado, a corrente de oxidação observada no anel está limitada pela quantidade de espécies geradas no disco — como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) — e pela eficiência de coleta,  $N$ , do eletrodo anel-disco;

2. Na curva de corrente de redução, observam-se múltiplos picos ou inflexões. Esses podem estar associados a diferentes processos superficiais na platina, como a adsorção de intermediários reacionais (por exemplo,  $O^*$ ,  $OH^*$ ), transições entre mecanismos de reação (via 2 ou 4 elétrons), ou ainda alterações estruturais e de oxidação na superfície do eletrodo sob determinados potenciais.

Adicionalmente, nota-se que, para a medida obtida a 100 rpm, a corrente em potenciais mais positivos apresenta um comportamento ascendente que difere dos demais casos, possivelmente associado à formação de algum composto ou modificação superficial sobre o eletrodo de platina em baixas velocidades de rotação.

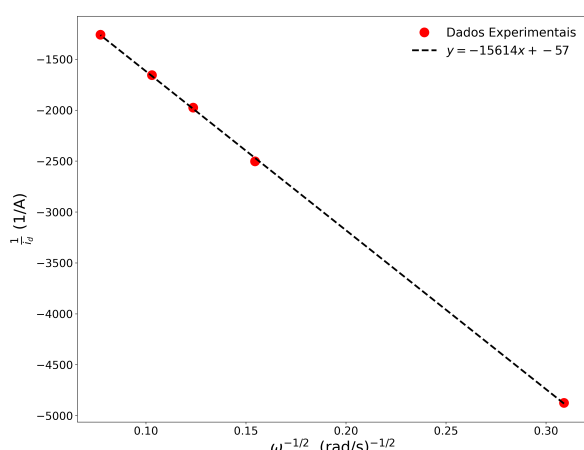


Figura 6: Gráfico de *Koutecký-Levich* para diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Dados fornecidos pela Prof.<sup>a</sup> Dra. Juliana M. S. de Jesus, disponíveis em [GitHub](#).

A partir dessas medidas, podemos aplicar os métodos discutidos nas Seções 2 e 3. O primeiro procedimento adotado é baseado na equação de *Koutecký-Levich*, permitindo a separação da corrente cinética da difusional. Considerando as diferentes velocidades de rotação, é possível traçar a curva de *Koutecký-Levich* conforme ilustrado na Figura 6, cujo coeficiente angular, em conjunto

com a Equação 5, nos permite estimar o número de elétrons envolvidos na reação:

$$n_{KL} = 4.17 \pm 0.03. \quad (9)$$

Esse resultado indica que a reação de redução do oxigênio ocorre via transferência de 4 elétrons. Porém esta informação só analisa condição em que temos corrente de difusão. Então podemos em fato dizer que ocorre transferência de 4 elétrons para os potenciais mais baixo. No entanto, para outros potenciais é necessário utilizar outras análises.

Como alternativa, utilizamos também a equação baseada no fator de coleta do eletrodo anel-disco, a qual permite calcular o número de elétrons transferidos em função do potencial aplicado. O resultado dessa abordagem está apresentado na Figura 7, permitindo uma visualização mais dinâmica da reação. Observa-se que, em potenciais mais negativos, a reação segue predominantemente o caminho de 4 elétrons, enquanto em potenciais mais positivos tende ao caminho de 2 elétrons. Em regiões ainda mais positivas, a corrente se aproxima de zero, sugerindo a ausência de processo eletroquímico significativo — ou seja, indicando  $n \approx 0$ .

Além disso, podemos observar que, para a menor velocidade de rotação, foi obtido o menor valor de número de elétrons transferidos. Isso indica que a velocidade de rotação influencia diretamente a quantidade de espécies reativas que alcançam o eletrodo de anel. Observando a Figura 5, notamos que a corrente do anel diminui à medida que a velocidade de rotação aumenta, o que sugere que mais espécies reativas estão sendo adsorvidas no disco antes de alcançar o anel. Isso pode indicar um bloqueio parcial dos sítios ativos devido à adsorção, dificultando a reação por diminuir o número de sítios catalíticos livres.

Por outro lado, ao analisarmos a corrente do disco, percebemos que ela aumenta com a velocidade de rotação. Esse comportamento é típico da reação de redução de oxigênio em meio rotativo, pois a maior velocidade promove uma difusão mais eficiente de oxigênio até a superfície do



eletrodo. Com isso, há um aumento da corrente de difusão, refletindo um maior número de elétrons transferidos diretamente no disco. Esse aumento na eficiência da transferência de carga sugere que, em altas velocidades de rotação, a reação tende a seguir uma via mais direta (com 4 elétrons), minimizando a formação de espécies intermediárias como o peróxido, assim como visto na Figura 7.

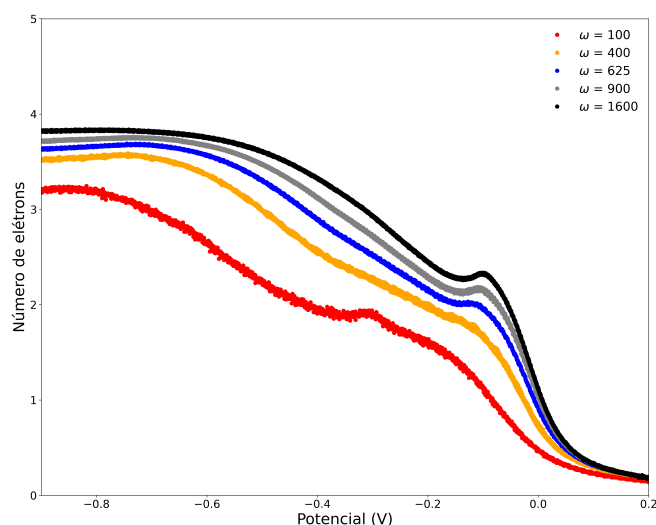


Figura 7: Número de elétrons transferidos em função do potencial aplicado, calculado a partir da Equação 8. Dados fornecidos pela Prof.<sup>a</sup> Dra. Juliana M. S. de Jesus, disponíveis em [GitHub](#).

## 6 Conclusão

Neste relatório, foi apresentado o procedimento para calcular o número de elétrons envolvidos em uma reação eletroquímica utilizando o método de RDE (Rotating Disk Electrode), com ênfase na análise da Reação de Redução de Oxigênio (ORR). A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível comparar os resultados com aqueles reportados na literatura, evidenciando boa concordância e, consequentemente, validando a metodologia empregada.

Os resultados indicaram que, para as condições experimentais utilizadas, a reação se deu majoritariamente via o caminho de 4 elétrons, o que

é desejável em aplicações como células a combustível, devido à maior eficiência energética. No entanto, observou-se também que o número de elétrons transferidos depende do potencial aplicado: em potenciais menos negativos, a reação pode ocorrer parcialmente (via 2 elétrons), ou até mesmo não ocorrer, indicando mudanças no mecanismo reacional conforme o regime eletroquímico.

Essas observações, discutidas ao longo do trabalho, reforçam a importância da análise potencial-dependente do número de elétrons, permitindo compreender melhor os mecanismos reacionais e a eficiência dos materiais analisados.

## Referências

- [1] Hubert Gasteiger, Shyam Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick Wagner. Activity benchmarks and requirements for pt, pt-alloy, and non-pt oxygen reduction catalysts for pemfcs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56:9–35, 03 2005.
- [2] Peter G. Bruce, Stefan A. Freunberger, Laurence J. Hardwick, and Jean-Marie Tarascon. Li-o and li-s batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11(1):19–29, December 2011. Erratum in: *Nat Mater*. 2012 Feb;11(2):172.
- [3] Sérgio Luiz de Assis and Isolda Costa. The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behaviour of ti-13nb-13zr alloy in hanks' solution. *Materials Research*, 9(4):425–429, Oct 2006.
- [4] Linjuan Cao, Wei Yang, Hanbo Zou, Shengzhou Chen, and Zili Liu. Novel chemical synthesis of fe-n-c electrocatalysts by the prepolymer of melamine formaldehyde resin for direct methanol fuel cell. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 11 2019.



- [5] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, New York, USA, 2nd edition, 2001.
- [6] J. O'M. Bockris and S. Srinivasan. *Electrochemistry of Fuel Cells*. McGraw-Hill, New York, 1969.
- [7] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018.