UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL LUIZ RASCH

ANODIZAÇÃO SELETIVA DE UMA LIGA DE Mn15Fe:
Produção de MnO_2 para catálise da reação de desprendimento de oxigênio

Porto Alegre
2024

GABRIEL LUIZ RASCH

ANODIZAÇÃO SELETIVA DE UMA LIGA DE Mn15Fe:
Produção de MnO_2 para catálise da reação de desprendimento de oxigênio

Projeto de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Primeiro Mentor: Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

Segundo Mentor: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2024

GABRIEL LUIZ RASCH

ANODIZAÇÃO SELETIVA DE UMA LIGA DE Mn15Fe:
Produção de MnO_2 para catálise da reação de desprendimento de oxigênio

Projeto de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Conceito Final:

Aprovado em ..... de ..... de .....

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Marla Azário Lansarin

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Silvio Buchner

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick por acreditar no meu comprometimento frente ao projeto e por todos o conhecimento transmitido.

Á todos os meus colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, Eletrocorr, pela ajuda e boa companhia.

Ao meu companheiro, Sergio Honorina Silva, pela paciência nos dias que chegava tarde do laboratório, e pelo apoio durante toda a graduação.

Á minha professora do ensino médio, Claucia Brentano, por ter desenvolvido e apoiado meu pensamento científico desde jovem.

RESUMO

A temperatura do planeta Terra está subindo em consequência da queima de combustíveis fósseis. Assim, alternativas sustentáveis de carreadores de energia vêm sendo desenvolvidas, sendo uma das mais promissoras, o hidrogênio verde. O presente projeto visou o desenvolvimento do processo de produção de um eletrocatalisador baseado em dióxido de manganês para a reação de desprendimento de oxigênio, partindo de uma liga de Mn15Fe. Foi caracterizado o comportamento da liga em potenciais anódicos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio numa solução de acetato de sódio através de uma voltametria cíclica, onde foram definidos os potenciais de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV, para a avaliação da anodização seletiva. As amostras foram anodizadas por um período de 5h e após caracterizadas por MEV, EDS, microscopia ótica e espectrometria Raman. Chegou-se à conclusão que a camada barreira formada era composta por δ-MnO_2, com aumento da concentração superficial de ferro em baixos potenciais e estruturas esféricas nos potenciais de 901mV e 1201mV. O desempenho do eletrodos anodizados frente à reação de desprendimento de oxigênio foram avaliados por voltametrias lineares e retas de Tafel. Para os potenciais de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV, foram obtidos sobrepotenciais em $10mA.cm^{-2}$ de 709mV, 645mV, 724mV e 1354mV respectivamente. De forma geral, foi possível concluir que o processo de anodização seletiva foi bem sucedido em potenciais altos. No entanto, quanto à aplicação do eletrodo anodizado ao projeto de produção de hidrogênio, devido às grandes perdas ôhmicas do sistema em comparação com outros catalisadores comerciais como os de NiFe, além de não poder ser aplicado em meios ácidos, não seria recomendável a sua utilização.

Palavras-Chave: Hidrogênio verde. Anodização seletiva. Manganês. Eletrocatalisador.

ABSTRACT

The global temperature is rising significantly due to the burning of fossil fuels. Within this perspective, sustainable alternative energy sources have been developed, with green hydrogen being one of the most promising options today. With this in mind, the current project aims to develop the production process of a manganese dioxide-based electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER), starting from an Mn15Fe alloy. The behavior of the alloy in the anodic position was characterized in a sodium acetate solution using cyclic voltammetry. Potentials of 301mV, 901mV, 1201mV, and 1401mV were selected to assess selective anodization. The samples underwent anodization for a period of five hours and were subsequently characterized using SEM, EDS, optical microscopy, and Raman spectrometry. It was concluded that the barrier layer formed was composed of δ-MnO2, exhibiting an increase in the surface concentration of iron at low potentials and spherical structures at potentials of 901mV and 1201mV. The performance of the anodized materials in comparison to the oxygen evolution reaction was evaluated using linear voltammetry and Tafel curves. For the potentials of 301mV, 901mV, 1201mV, and 1401mV, overpotentials of 709mV, 645mV, 724mV, and 1354mV, respectively, were obtained. In general, it was possible to conclude that the selective anodizing process was successful at high potentials. However, concerning the application of anodized materials to the hydrogen production project, due to the significant ohmic losses of the system compared to other commercial catalysts, in addition to its inability to be applied in acidic media, it's use would not be recommended.

Keywords: Green Hydrogen. Selective Anodizing. Manganese. Electrocatalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama vulcão de diferentes catalisadores para RDO **13**

Figura 2 – Polimorfismos do MnO_2 ..... **15**

Figura 3 – Rotas de obtenção de diferentes polimorfismos do MnO_2 ..... **16**

Figura 4 – Exemplificação do aparato experimental para o processo de anodização **17**

Figura 5 – Mecanismo do desenvolvimento da camada barreira **18**

Figura 6 – Mecanismo de formação da camada porosa **19**

Figura 7 – Diagrama da Pourbaix do manganês **22**

Figura 8 – Diagrama da Pourbaix do ferro **22**

Figura 9 – Imagens de MO da superfície da liga de Mn15Fe polida **25**

Figura 10 – Imagens de MEV-BSD da superfície da liga de Mn15Fe **26**

Figura 11 – Voltamograma da liga Mn15Fe em acetato de sódio 0,5M pH 8,5 ..... **27**

Figura 12 – Amperograma da liga Mn15Fe em acetato de sódio 0,5M pH 8,5 nos potenciais de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV **28**

Figura 13 – Variação da carga consumida por cm^2 com o potencial aplicado..... **29**

Figura 14 – Imagens de MO das superfícies anodizadas..... **30**

Figura 15 – Imagens de MEV das superfícies anodizadas..... **31**

Figura 16 – Espectrogramas Raman dos anodizados..... **33**

Figura 17 – Medidas eletroquímicas de desempenho dos anodizados para a RDO..... **34**

LISTA DE ABREVIATURAS

AEM	Mecanismo de desprendimento de adsorvato
AIER	Agência Internacional de Energias Renováveis
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
H_2V	Hidrogênio Verde
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-BSD	Microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados
MO	Microscopia ótica
MTA	Membrana de troca aniônica
MTP	Membrana de troca protônica
PFSA	Ácido perfluorossulfônico
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10

2 REFERENCIAL TEÓRICO 11

2.1 MECANISMO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO 11

2.2 DEFINIÇÃO DO MATERIAL BASE 12

2.3 MANGANÊS E SEUS ÓXIDOS 13

2.3.1 MnO2 14

2.4 FORMAS DE PRODUÇÃO DE UM ELETRODO DE MnO_2 16

2.5 ANODIZAÇÃO 17

2.6 CORROSÃO SELETIVA 19

2.7 ANODIZAÇÃO SELETIVA DA LIGA DE Mn15Fe 20

3 MATERIAIS E MÉTODOS 22

3.1 FABRICAÇÃO DO ELETRODO 22

3.2 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO 23

3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS 23

3.4 ANODIZAÇÃO SELETIVA 24

3.5 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA 24

3.6 ESPECTROMETRIA RAMAN 24

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 25

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BASE 25

4.2 DEFINIÇÃO DOS POTENCIAIS DE ANODIZAÇÃO 26

4.3 ANODIZAÇÃO DA LIGA DE Mn15Fe 27

4.3.1 Caracterização superficial do anodizado 29

4.4 DESEMPENHO DOS ANODIZADOS 34

5 CONCLUSÃO E PRÓXIMOS PASSOS 35

REFERÊNCIAS 38

APÊNDICE A – DESCRIÇÃO DO PROJETO DESENVOLVIDO NAS DISCIPLINAS DE PLANEJAMENTO E PROJETO DA INDÚSTRIA QUÍMICA I E II 42

1 INTRODUÇÃO

A temperatura média do planeta Terra está aumentando de forma acelerada. Segundo a Organização das Nações Unidas (2023), o aquecimento global é responsável por promover eventos climáticos extremos que geram prejuízos sociais, ambientais e econômicos. De acordo com a mesma organização, a principal causa do problema é a emissão indiscriminada de gases do efeito estufa, sendo a queima de combustíveis fósseis, responsável por mais de 90% das emissões. Portanto, a comunidade científica internacional tem buscado por alternativas limpas e sustentáveis de carreadores de energia, sendo uma das principais, o hidrogênio verde obtido pela eletrólise da água.

O Fórum Econômico Mundial (2021) classifica o hidrogênio em forma de cores, cada uma relacionada à sua forma de obtenção. Quando chamado de cinza, significa que o gás advém de fontes não renováveis e sem captação de resíduos, normalmente relacionado aos processos de reforma catalítica de hidrocarbonetos fósseis. O hidrogênio azul diferencia do cinza pela captação dos resíduos, reduzindo o impacto da geração. Já o verde (H_2V) é aquele advindo do processo de eletrólise da água com energia elétrica de fontes renováveis. No entanto, por mais interessante que seja a utilização da forma renovável de hidrogênio, existem diversos desafios econômicos e de engenharia que devem ser resolvidos para a popularização de sua utilização.

Considerando que o processo é baseado em uma célula eletroquímica, muitas das dificuldades estão centradas na otimização de tais sistemas. Segundo a Agência Internacional de Energias Renováveis (2020), AIER, quando é avaliado o projeto de um sistema MTP, membrana de troca protônica, onde existe a migração de íons hidrônio em um eletrólito sólido como PFSA (Ácido perfluorossulfônico), são demandados eletrodos de elevado valor agregado, dada a dependência de metais nobres como platina, irídio e rutênio, representando de 40% a 50% do custo total do sistema. Tendo em vista o exposto, a busca por alternativas aos materiais usuais se faz imprescindível para a viabilidade técnica e econômica do processo.

Trabalho recentes vêm demonstrando que a utilização de óxidos ou oxihidróxidos de metais não-nobres são eficientes para a reação de desprendimento de oxigênio. De acordo com Burke et al. (2015), oxihidróxidos baseados em níquel demonstram atividades superiores frente aos baseados em cobalto, ferro e manganês. Stelmachowski et al. (2018) afirmam que ainda há razões para a busca de alternativas ao níquel. Tal argumento é corroborado pelo fato que o manganês é um importante e altamente ativo fotocatalisador das reações de desprendimento de oxigênio em plantas, bem como indicado por Wiechen et al. (2014). Logo, a busca pela otimização do processo de desprendimento de oxigênio com a utilização de eletrocatalisadores

baseados em óxidos de manganês é um caminho viável e com ampla oportunidade de desenvolvimento.

Diversos autores tratam da aplicação de óxidos de manganês como criptomelano ou pirolusitas em eletrodos para a eletrólise da água. No entanto, resumem-se à obtenção do óxido por rotas termoquímicas e posterior adesão das estruturas sobre placas condutivas. Tais processos são demorados e demandam diversas etapas para a sua conclusão, além de gerarem uma baixa adesão à base condutora por se tratar de um precipitado. Logo, a síntese do material diretamente na superfície condutiva, apresenta-se como uma alternativa viável.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver, caracterizar e aplicar uma superfície eletrocatalítica baseada em MnO_2 para a reação de desprendimento de oxigênio através do processo de anodização seletiva de uma liga de Manganês-Ferro contendo 15% de Fe.

Cabe informar que no apêndice A estão descritos pontos relevantes do projeto de uma planta de hidrogênio verde desenvolvido nas disciplinas Planejamento e projeto da indústria química I e II.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MECANISMO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO

Atualmente existem diversos mecanismos propostos para o processo de desprendimento de oxigênio. Todos baseados em princípios cinéticos ligados às etapas chave da interação entre a superfície catalítica e o reagente, bem como os compostos intermediárias formados durante a reação. Dentre os mecanismos mais aceitos, segundo Higareda et al. (2023), o mais convencional é o mecanismo de desprendimento de adsorvato, em inglês, AEM, onde as quatro etapas de transferência de elétrons ocorrem no mesmo sítio ativo.

O processo de eletrólise da água, considerando um meio ácido e seguindo tal mecanismo, inicia-se pela fisiosorção da molécula de água na superfície do eletrocatalisador, onde essa inicia o seu processo de oxidação, mantendo adsorvida uma hidroxila e liberando um íon hidrônio mais um elétron para o sistema. Após a formação do intermediário OH-catalisador, dá-se continuidade ao processo, ocorrendo a eliminação do hidrogênio da hidroxila pelo processo de acoplamento próton-elétron, liberando mais um elétron para o sistema e deixando o oxigênio adsorvido sobre o sítio ativo. Na seguinte etapa, ocorre o ataque nucleofílico da água frente ao intermediário O-catalisador, levando a formação do intermediário OOH-catalisador,

liberando um íon hidrônio mais um elétron. Por fim, ocorre a retirada do último elétron do sistema, ocorrendo a quebra da ligação entre hidrogênio e o oxigênio do intermediário OOH, liberando um hidrônio no sistema e dessorvendo a molécula de oxigênio da superfície do catalisador (Hagareda et al., 2023). Nas reações 1 a 4 é possível verificar mais sucintamente o mecanismo de reação, onde o sítio ativo do catalisador é representando pela letra “M”.

$$M + H_2O \leftrightarrow MOH + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$MOH \leftrightarrow MO + H^+ + e^- \quad (2)$$

$$MO + H_2O \leftrightarrow MOOH + H^+ + e^- \quad (3)$$

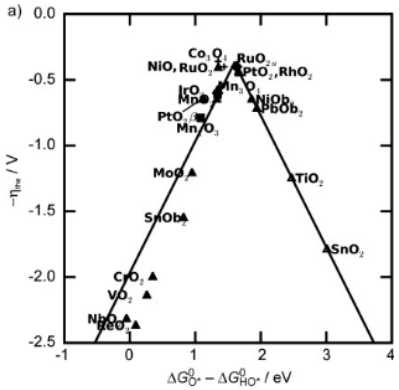
$$MOOH \leftrightarrow M + O_2 + H^+ + e^- \quad (4)$$

2.2 DEFINIÇÃO DO MATERIAL BASE

Atualmente as placas bipolares para a produção de hidrogênio verde são constituídas por uma placa de platina coberta por uma camada de dióxido de titânio poroso que serve de suporte para sítios metálicos ativos compostos por óxidos de rutênio ou irídio (Agência Internacional de Energias Renováveis, 2020). Dentre as principais características que apoiam a escolha da presente estrutura é sua estabilidade em meios altamente ácidos além de uma alta atividade apreciável para a reação de desprendimento de oxigênio bem como um baixo sobrepotencial. No entanto, o custo relacionado à purificação de tais metais, bem como sua baixa incidência na crosta terrestre, leva à necessidade pela busca de metais alternativos para sanar tal demanda.

Segundo Suntivich et al. (2011), óxidos da primeira linha dos metais de transição se apresentam como alternativas com custo benefício elevados frente a reação de desprendimento de oxigênio. Tal fato também é reiterado frente à revisão de Man et al. (2011), onde foram analisados diversos óxidos de metais de transição, produzindo um gráfico no formato de vulcão (Figura 1), onde são relacionadas nas abscissas as variações na energia livre de Gibbs para duas etapas limitantes da reação de desprendimento de oxigênio, a formação do complexo oxigênio-catalisador e hidróxido-catalisador, e nas ordenadas, o sobrepotencial observado. Segundo o mesmo autor, a relação entre a energia livre de Gibbs das duas etapas é uma boa forma de avaliar a efetividade de um catalisador, já que, em uma reação considerada ideal, as variações de tal propriedade são iguais para cada passo do mecanismo reacional.

Figura 1 – Curva vulcão de diferentes catalisadores para RDO



Fonte: Man et al. (2011)

Desta forma, foi possível observar que, além dos óxidos de irídio, rutênio, ródio e platina, os metais com maior potencial de aplicação na reação de desprendimento de oxigênio são: manganês, chumbo, cobalto e níquel. Segundo Stelmachowski et al. (2018), diversas pesquisas vêm sendo realizadas, buscando-se a utilização de metais não nobres, dado o maior interesse pela eletrólise da água. O autor também cita que dentre os testes realizados, o metal que demonstrou maior atividade foi o níquel, no entanto, ainda carecendo de maiores estudos para metais como cobalto, ferro e manganês, visto que existiriam oportunidades de aprimoramento da atividade de tais materiais.

Quando avaliado o aspecto econômico, cobalto, níquel e chumbo, tem menor disponibilidade e maior custo por massa frente ao ferro e o manganês. Ligas de ferro-manganês são comumente utilizadas como aditivos em aços a fim de aumentar sua dureza superficial. Santana (2008) cita que, dado que o material tem elevada disponibilidade e baixo preço, não seria de interesse econômico a sua reciclagem. Tal argumento reitera o fato que, pela grande presença no mercado, é de grande relevância o estudo da aplicação de tais ligas como alternativas de eletrocatalisadores à RDO.

2.3 MANGANÊS E SEUS ÓXIDOS

Elemento de número atômico 25, localizado no grupo 7 da tabela periódica, o manganês é um metal de transição que se assemelha ao cromo e ao ferro, no entanto, com elevada dureza e quebradiço. É o nono metal mais abundante da crosta terrestre (Wills; Napier-Munn, 2006, p.3), sendo muito aplicado em ligas de aço para o aumento da dureza superficial, além de atuar como um desoxidante moderado (Santana, 2008). Outra grande aplicação é um baterias secas,

encontrado na forma de dióxido de manganês (MnO_2), atuando como material principal do cátodo.

Dada a sua configuração eletrônica, tal metal pode apresentar diversos estados de oxidação, variando de -3 a +7, sendo os mais encontrados na natureza o +2,+3 e +4. Pela grande variedade, existem diversos óxidos passíveis de serem formados, tanto em nível estequiométrico, como em estruturas cristalinas diferenciadas. Dependendo da forma que o óxido de manganês se apresenta, este pode conter aplicações distintas, variando suas propriedades magnéticas, óticas, catalíticas e de transporte de matéria (Ghosh, 2020).

Segundo o estudo de Man et al. (2011), os óxidos de manganês com relevância para o processo de desprendimento de oxigênio são MnO_2, Mn_2O_3 e Mn_3O_4. Cada um dos óxidos pode apresentar estruturas polimórficas que acabam por gerar diferentes interações superficiais entre o catalisador e o substrato. Dentro de tal perspectiva, o arranjo cristalino, estado de oxidação bem como a junção com heteroátomos nas estruturas levam a atividades distintas, sendo necessário um breve conhecimento sobre a morfologia de tais óxidos.

2.3.1 MnO2

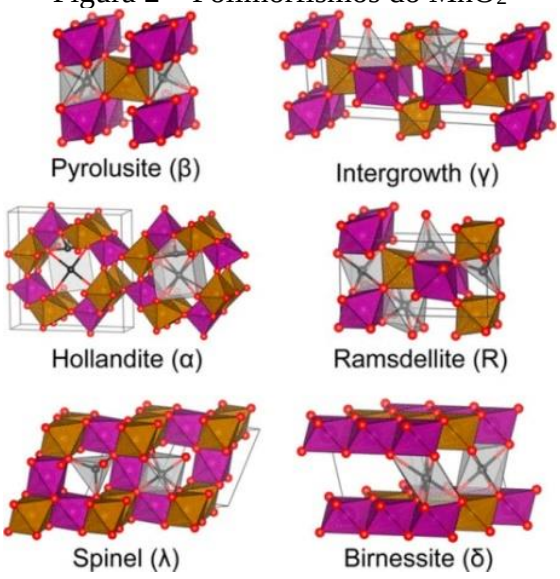
O dióxido de manganês, com o metal no seu estado de valência +4, é a forma mais comumente encontrada na natureza do elemento. Na literatura pode ser muitas vezes referenciado como pirolusita, no entanto, este é o nome de somente um dos arranjos cristalinos possíveis. Quando avaliado seu polimorfismo, o dióxido apresenta 6 arranjos distintos: α, β, γ, δ, λ e R sendo nomeados como: holanditas, pirolusitas, *intergrowth,* birnessitas, spinels e ramsdelitas. Dada a sua composição, as superfícies de tais materiais tendem a apresentar cargas negativas, o que leva a serem encontrados, na grande maioria das vezes, cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos associados ao retículo cristalino com o fim de manter a neutralidade eletrônica do material (Kitchaev et al., 2017).

Quanto às suas formas, o α-, β-, γ-MnO_2, apresentam-se como estruturas tuneladas, diferente do δ-MnO_2, que tem forma lamelar. Dentro de tal perspectivas, os primeiros tendem a demonstrar áreas superficiais superiores, apresentando, desde ultramicroporos (<0,7nm) até mesoporos (2 a 50 nm), sendo comumente utilizados como suportes ou até mesmo catalisadores para reações de oxidação de álcoois (Almquist et al., 2014). Já as birnessitas, como apresentam espaços interlamelares variando de 7Å a 10Å, vem sendo estudadas como componentes de supercapacitores, bem como cátodos para baterias de íons de lítio, dada a possibilidade de ter maior mobilidade de cátions pela presença dos interstícios (Ghosh, 2020). Na Figura 2 estão

exemplificadas as diferentes formas do óxido, onde as esferas roxas e amarelas representam as formas *spin-up* e *spin-down* dos átomos de Mn bem como o octaedro MnO_6. Já as esperas cinzas representam os espaços onde se encontram os cátions de outros metais (Kitchaev et al., 2017).

Quando observada a aplicação do MnO_2 frente à reação de desprendimento de oxigênio, He et al. (2023), através de sua revisão bibliográfica, concluiu que a estrutura de maior potencial de aplicação seriam as holanditas. O autor justifica o argumento, citando que, por conta da estrutura constituída por octaedros de MnO_6 bem como arranjo de túneis 1x1 e 2x2, o óxido estabiliza facilmente íons e moléculas de água o que, em conjunto com as vacâncias de oxigênio geradas no processo eletroquímico, melhoram a atividade do catalisador. Outro ponto importante é que, dentre os outros arranjos cristalinos, este seria o que apresentaria maior área específica, maior razão de aspecto (razão entre diâmetro e comprimento do cristal), alta densidade de sítios ativos, alta condutividade eletrônica e baixa resistência elétrica.

Figura 2 – Polimorfismos do MnO_2

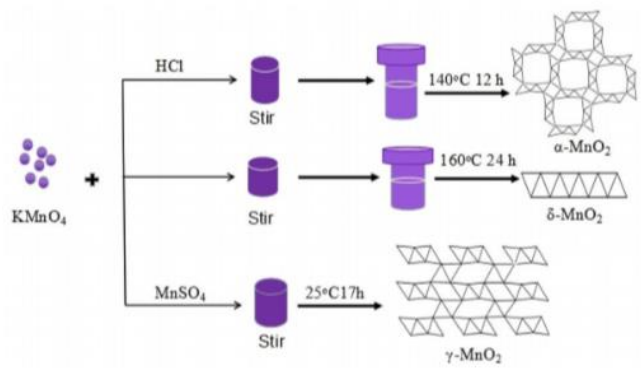


Fonte: Kitchaev et al. (2017)

Quanto à síntese e obtenção de tal material, normalmente são obtidos através de processos termoquímicos que visem a oxidação de sais contendo manganês. Como um exemplo, pode-se citar os métodos utilizados por Huang et al. (2021) para a obtenção de três morfologias distintas de MnO_2. Para a obtenção do α-MnO_2 os autores utilizaram 0,87g de $KMnO_4$ dissolvido em 100ml de água destilada com a adição de 1,86ml de HCl 37% em massa. A mistura foi deixada sob agitação em uma autoclave a 140ºC durante 10-12h. Após, a solução resultante foi filtrada e o pó seco durante 24h a 60°C, com uma posterior calcinação a 400°C

por 2h. Para a síntese das outras formas, γ- e δ-MnO_2, foram utilizados procedimentos semelhantes mas com diferentes reagentes de partida, todos sob o mesmo método termoquímico, como representado na Figura 3.

Figura 3 – Rotas de obtenção de diferentes polimorfismos do MnO_2



Fonte: Huang et al. (2021)

2.4 FORMAS DE PRODUÇÃO DE UM ELETRODO DE MnO_2

Uma das principais características de uma reação eletroquímica é a sua semelhança com reações heterogêneas comuns no meio químico. A velocidade de reação é altamente dependente de características superficiais do meio que retira ou adiciona elétrons à molécula. Esta relação da interface entre a superfície condutora e o substrato indica que o material e a forma de construção do eletrodo são fatores cruciais para a definição da eficiência da célula de reação.

Através de uma revisão bibliográfica, Melder et al. (2019) indicam que existem duas rotas possíveis para a construção de um eletrodo de óxidos de manganês. A primeira forma seria partindo de algum precursor que forneça o manganês para a formação do óxido sobre uma superfície condutora. Desta maneira, técnicas como: eletrodeposição, deposição de camada atômica, deposição física de vapor, *sputtering* e deposição redox, fornecem formas de depositar uma camada de manganês sobre materiais para a posterior oxidação. A segunda forma seria a deposição direta do óxido já formado sobre a superfície condutora. Melder et al. (2019) também citam que os métodos: *drop-casting*, *spin-coating*, *spray-coating*, *screen-printing* e *dip-coating*, são formas possíveis de fixar o MnO_2 no eletrodo.

No entanto, mesmo em outras revisões como a de Kumbhar et al. (2019), onde foram avaliados diversos artigos sob a perspectiva da estrutura de óxidos de manganês, não é verificada a utilização do processo de anodização como alternativa para a produção de

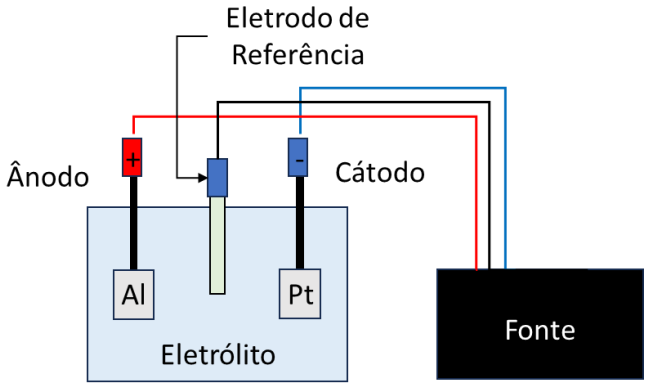
eletrodos. Dentro de tal perspectiva, um processo amplamente conhecido pela indução da formação de óxidos, parece ser uma alternativa aos métodos demorados para deposição, formação ou posterior adesão do óxido à superfície.

2.5 ANODIZAÇÃO

A anodização é conhecido por ser um tratamento de superfície para metais como alumínio e titânio para a formação de uma camada de óxido que previne o processo de corrosão, melhora a biocompatibilidade dos materiais e, até mesmo, forma nanoestruturas que podem ser de interesse para diversos ramos da indústria.

Como exemplo do processo de anodização, pode ser citado o caso do alumínio. A célula de anodização é composta por 5 elementos necessários: dois eletrodos, 1 eletrodo de referência, um eletrólito e uma fonte de tensão ou corrente. Como o objetivo seria anodizar uma peça de alumínio, esta deve estar posicionada como ânodo, e como contraeletrodo, qualquer condutor que não sofra corrosão pelo eletrólito e tenha resistência às condições extremas de pH, como a platina, em estudos de laboratório, ou o chumbo em plantas industriais. De eletrólito poderiam ser utilizados boratos, ácido sulfúrico, ácido oxálico, hidróxidos, sais orgânicos, qualquer molécula que propicie condutividade suficiente ao eletrólito e gere os resultados esperados no anodizado (Araujo et al., 2021). Um eletrodo de referência é necessário para que haja um controle sobre a tensão ou corrente do sistema. Mais comumente utilizados e disponíveis comercialmente são os eletrodos de calomelano ou Ag/AgCl. E por fim, uma fonte de tensão que pode ser um potenciostato ou galvanostato. A Figura 4 representa de forma a gráfica de um sistema experimental para anodização.

Figura 4 – Exemplificação do aparato experimental para o processo de anodização

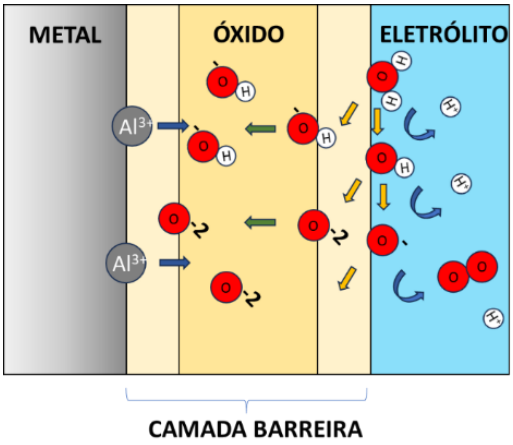


Fonte: O Autor

O processo pode ocorrer por duas vias, mantendo a tensão constante, conhecido por método potenciostático, ou mantendo a corrente elétrica constante, conhecido por método galvanostático. Parâmetros tais como concentração e tipo do eletrólito, corrente elétrica, tensão elétrica e tempo de anodização, são fatores que afetam características morfológicas e de composição da superfície de óxido (Araujo et al., 2021).

Dando continuidade ao exemplo do alumínio, quando avaliado o mecanismo do processo de anodização, este inicia com a polarização dos eletrodos e a formação de um campo elétrico que induz o desprendimento de cátion do metal (Al^{3+}) à solução bem como a difusão de íons O^{2-} para dentro metal. Desta forma ocorre a interação dos íons e a formação do óxido de alumínio (Al_2O_3), gerando uma região que é chamada de camada barreira, constituída por três partes, a interface óxido-eletrólito, uma camada de óxido e a interface óxido-metal. Na interface óxido-eletrólito ocorre a formação dos íons O^{2-} e OH^-, dada a reação de eletrólise da água que ocorre pela corrente aplicada. Tais íons então migram pela camada de óxido até a interface óxido-metal, onde encontram os cátions metálicos, dando continuidade ao crescimento da camada barreira. O processo e a representação das camadas estão dispostos na Figura 5. O processo de formação da camada barreira ocorre até a força indutora da movimentação dos íons, o campo elétrico, é cessada pela alta resistência imposta pela elevada espessura de óxido isolante (Araujo et al., 2021).

Figura 5 – Mecanismo do desenvolvimento da camada barreira

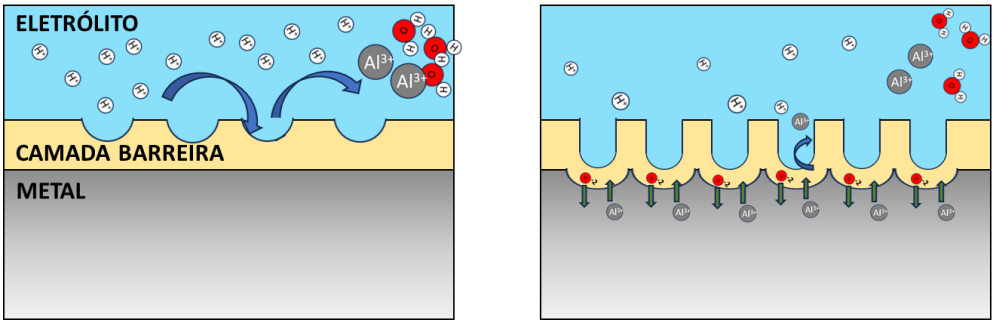


Fonte: O Autor

Outro processo que pode ocorrer durante a anodização do material é a formação da camada porosa, onde ao invés da camada barreira crescer ao ponto que seja sessado o processo, ocorre a dissolução de certas partes do óxido, induzindo a formação de poros. A porosificação

ocorre devido à presença de íons hidrônio no meio, que ao reagir com o Al_2O_3, produz Al^{3+} e H_2O. Dessa forma, a presença de algum ácido no meio potencializa a continuidade do processo. A formação da camada barreira também é continuada, até que a concentração de íons Al^{3+} em solução seja suficiente para encerrar o processo (Araujo et al., 2021). Uma ilustração do mecanismo da porosificação está disponível na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de formação da camada porosa



Fonte: O Autor

Através do exposto, a perspectiva da utilização do processo de anodização para a fabricação de filmes porosos de óxido de manganês parece viável. Artigos como de Crossland et al. (1999), demonstraram ser possível anodizar ligas de alumínio e manganês, resultando em uma camada de óxido enriquecida em manganês, já que foi observado um processo de *dealloying*, corrosão seletiva, do alumínio. Considerando que o presente projeto tem como objetivo de anodizar uma liga de Mn-Fe com 15% em massa de ferro, é de suma importância avaliar se a presença de heteroátomos de ferro na estrutura do óxido de manganês promove ou reduz a atividade frente à reação de desprendimento de oxigênio. O estudo de Stelmachowski et al. (2018) demonstrou que a presença de ferro nas estruturas MnO_2 reduziram significativamente a atividade do catalisador, demonstrando uma inclinação de Tafel de 152mV.dec^{-1}, sendo que o óxido puro apresentou uma inclinação de 132 mV.dec^{-1}. Em conclusão, qualquer inciativa que vise partir de um material contendo ferro para a produção de ume eletrocatalisador de dióxido de manganês deve buscar reduzir a concentração de Fe no óxido.

2.6 CORROSÃO SELETIVA

O processo de corrosão seletiva, mais conhecido como *dealloying*, é um processo eletroquímico que busca reduzir a concentração do metal mais ativo em uma liga (Cragnolino,

2021). O metal mais ativo é aquele que apresenta maior potencial de oxidação frente ao outro na liga, ou seja, menos nobre. Uma das mais tracionais aplicações do método é no processo de dezinficação da liga de Cu-Zn (McCue et al., 2016). Aplicações mais recentes utilizam tal princípio como uma forma de porosificar estruturas de metais nobres como ouro ou prata, adicionando um metal facilmente oxidável em ligas para posterior corrosão.

Quando avaliado na perspectiva de reduzir a concentração de ferro na liga de Mn-Fe, o processo não parece ser viável, já que o potencial padrão de oxidação do Mn para Mn^{2+} é de +1,182, enquanto que do Fe para Fe^{2+} é de +0,44 . Logo se o processo de corrosão seletiva fosse aplicado puramente à liga, o resultado seria o enriquecimento da liga em ferro ao invés do manganês.

Tendo em vista o objetivo de enriquecer a superfície do metal com o elemento menos nobre da liga, o presente projeto se propõe a modificar o processo de *dealloying* em conjunto com a anodização, utilizando ao invés de somente um eletrólito de suporte, um eletrólito que contenha um complexante com maior constante de estabilidade para ferro do que para o manganês, fato que poderia induzir a solubilização do íon nobre enquanto o menos nobre é oxidado pelo processo de anodização.

2.7 ANODIZAÇÃO SELETIVA DA LIGA DE Mn15Fe

A anodização e corrosão seletiva de uma liga de ferro manganês é caraterizado por ser método em que existem dois processos distintos ocorrendo simultaneamente. A corrosão seletiva, não ocorreria de maneira tradicional, mas sim, priorizando a dissolução do material mais nobre frente ao menos nobre. Tal fato pode ser possível se, adicionando um complexante ao meio reacional, o ferro tenha maior tendência de reagir e ser solubilizado. Segundo Singh et al. (2019), a constante de estabilidade de um complexo indica a força de interação entre os reagentes, logo, a utilização de um complexante cuja constante de estabilidade é maior para o ferro em comparação com o manganês, seria uma boa alternativa para redução do Fe na liga.

Assumindo que as espécies oxidadas de Mn e Fe tendem a se apresentar na forma bivalente, a constante de estabilidade deve estra relacionada com as duas reações de complexação, como nas reações genéricas em (5) e (6), onde M representa o metal e L o ligante.

$$M + L = ML \quad (5)$$

$$ML + L = ML_2 \quad (6)$$

A constante de estabilidade de um complexo (K), nada mais é que uma constante de equilíbrio, podendo ser obtida pela razão entre o produto da concentração dos complexos e o produto da concentração dos reagentes no equilíbrio, assim como em (7), já assumindo as duas reações.

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[M].[L]^2} \tag{7}$$

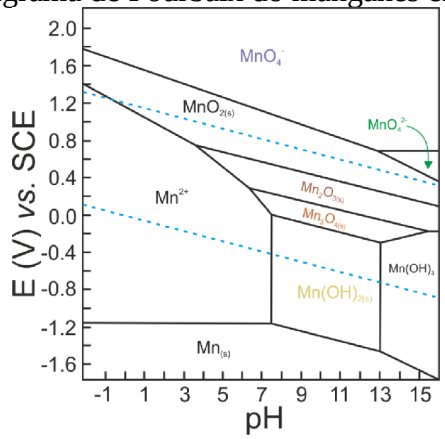
Como os valores de tais constantes tendem a ser demasiadamente elevados, estes são comumente representados na forma de um logaritmo.

Dentro de tal perspectiva, na busca de um complexante que tivesse uma constante de estabilidade maior para o ferro que para o manganês, decidiu-se pela adoção do acetato, com valores de $\log K_2$ de 6,1 e 2,06 (Lange; Dean, 1998, p. 928) respectivamente, utilizando um eletrólito de acetato de sódio 0,5M.

No entanto, quanto ao segundo processo, a anodização, parâmetros como pH e potencial aplicado na célula, são relevantes para a sua viabilidade. Um dos principais meios para a definição de tais valores é através dos diagramas de Pourbaix, onde são relacionados o potencial aplicado no material com o pH do eletrólito, demonstrando regiões em que são formados diferentes produtos da reação eletroquímica. Nas Figuras 7 e 8 estão demonstrados os diagramas de Pourbaix do manganês e ferro, respectivamente.

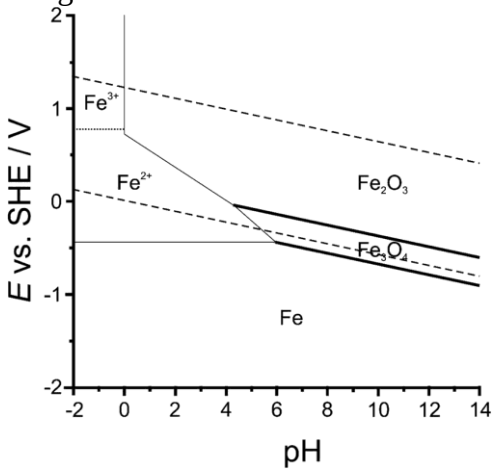
Através de tais diagramas foi possível definir o pH 8,5 como um bom parâmetro de reação, pois contempla, tanto para o ferro como para o manganês, regiões, onde tais materiais se apresentam na forma sólida e não são dissolvidos, indicando a possibilidade da anodização para uma ampla faixa de potenciais. Além disso, verifica-se viabilidade da formação do dióxido de manganês com uma ampla faixa de potenciais.

Figura 7 – Diagrama de Pourbaix do manganês em meio aquoso



Fonte: Crapnell; Banks (2022)

Figura 8 – Diagrama de Pourbaix do ferro em meio aquoso



Fonte: Perry et al. (2019)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DO ELETRODO

A amostra de Mn15Fe fornecida pela companhia Gerdau® S.A. Charqueadas no formato de bruto de fundição, foi cortada utilizando uma cortadora metalográfica de alta precisão, Isomet® 1000, Buehler, equipada com um disco diamantado, em placas de 3 mm de espessura. As placas foram segmentadas em amostras de menor tamanho e após, em cada amostra, foi soldado um fio de cobre 0,1 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento com solda estanho em uma das faces. Cada amostra foi embutida em resina epóxi Araldite® 24h, Tekbond, e deixada curar em um forno a 60ºC por 5h. Após, a face com a superfície metálica exposta foi lixada com lixas d'água de gramaturas 180, 400, 800, 1200 e 2000 com o auxílio de politrizes

Panambra DP-10, utilizando como fluido arrefecedor água destilada e deionizada. Por seguinte, cada amostra foi polida utilizando um pano de polimento, pasta diamantada Rs Tools, também com o auxílio da politriz, até que não fossem perceptíveis os riscos provenientes da etapa de lixamento em um microscópio óptico Olympus BX51 em sua lente de 100x de aumento. Após, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, deixadas por 5 min em um banho ultrassônico imersas em etanol e posteriormente lavadas com álcool isopropílico P.A. Neon Química. Por fim, as amostras foram armazenadas em um dessecador sob vácuo.

3.2 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO

A solução de 0,5 mols.l^{-1} pH 8,5 de acetato de sódio foi produzida se pesando 41,017 g do acetato de sódio anidro P.A da marca Synth em uma balança analítica com precisão de 4 casas decimais. Após, o sal foi diluído em um béquer de 500 ml com 100ml de água destilada e deionizada. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 1l, sendo completado o volume com sucessivas lavagens do béquer de origem. Por fim, o pH da solução foi padronizado em 8,5 pela adição de uma solução 2 v/v% de ácido acético com medição simultânea do pH através de um medidor de bancada Simpla ph140, até que fosse atingido o valor especificado. Para a solução de NaOH 0,1M pH13, foram dissolvidos 2g do hidróxido em 500mL de água destilada e deionizada aferidos em balão volumétrico. O pH final foi avaliado pelo medidor de bancada Simpla ph140.

3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas por um potenciostato *Autolab* PGSTAT30 utilizando como contra eletrodo um eletrodo de fio de platina, como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano 3,5 M de KCl. Para a voltametria cíclica da liga de Mn15Fe, a célula eletroquímica foi acondicionada em um béquer de 100 ml, com a adição de 100 ml da solução de acetato de sódio 0,5 M pH 8,5 como eletrólito. A velocidade de varredura foi de 0,2 mV.s^{-1} nos intervalos de -0,559 V a +1,241 V versus eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), com três ciclos. Durante toda a varredura o eletrólito foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente. Para varredura linear para a definição do desempenho dos anodizadas, a célula eletroquímica foi acondicionada em um béquer de 100ml, com adição de 100ml da solução de NaOH 0,1M pH13, velocidade de varredura de 5mV.s^{-1}, na janela de potenciais de 650mV a 1100mV.

3.4 ANODIZAÇÃO SELETIVA

Os processos de anodização foram conduzidos por um potenciostato *Autolab* PGSTAT30 acoplado à um computador para aquisição de dados pelo software Nova 1.11, com o arranjo de três eletrodos, o contra eletrodo de fio de platina, o eletrodo de referência de calomelano 3,5 M KCl com potencial de +251mV em relação ao EPH e o eletrodo de trabalho de Mn15Fe. Como eletrólito, foram utilizados 100 ml da solução de acetato de sódio 0,5M pH 8,5. O processo se transcorreu pelo método potenciostático onde foram aplicados 4 potenciais distintos, 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV versus EPH durante 5 horas para diferentes eletrodos de trabalho. Durante todo o período o sistema foi mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente. A cada hora foi retirada uma alíquota de 10 ml do eletrólito a fim de avaliar a concentração dos íons metálicos com o passar do tempo. Após, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, lavadas com álcool isopropílico P.A. Neon química e armazenadas em um dessecador sob vácuo.

3.5 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

Com o fim de avaliar a microestrutura da superfície obtida após o processo de anodização, foram obtidas imagens de maior e menor magnificação utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV Zeiss EVO 50 disponível no Centro de Microscopia e Microanálise BR-Sul UFRGS – UFSM, com distância de trabalho de 6,5mm e tensão de 3kV. A composição da superfície também foi determinada através da detecção de raios-x característicos obtidos pelo mesmo equipamento. As imagens de microscopia ótica (MO) foram obtidas através de um microscópio Olympus BX51 com uma câmera acomplada Olympus DP-20.

3.6 ESPECTROMETRIA RAMAN

Os espectrogramas foram obtidos através de um espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution, fabricado pela *Horiba Scientific*, um laser com comprimento de onda de 532nm, tempo de aquisição de 70 segundos, potência de 0,6mW, com lente de 100x de ampliação do número de onda de $50cm^{-1}$ aos $900cm^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

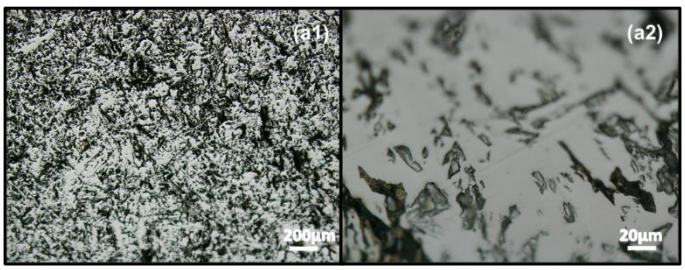
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BASE

Para que seja desenvolvido um processo visando a modificação da estrutura de um material para algum objetivo específico, é de suma importância conhecer características básicas do substrato de partida. Como o objetivo do projeto foi desenvolver uma superfície catalítica à reação de desprendimento de oxigênio utilizando como material base um bruto de fundição de Mn15Fe, foi necessário caracterizar a superfície de tal material, bem como sua composição, antes de qualquer processamento. Assim, foram realizadas imagens em microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (MEV-BSD) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Através das imagens obtidas por MO (Figura 9) foi possível concluir que se tratava de uma amostra altamente porosa. De certa forma, era de se esperar que um material bruto de fundição não teria preocupação quanto à sua estrutura final, já que normalmente é utilizado como um aditivo para ligas de aço. MEV-BSD é uma técnica que possibilita a identificação de diferentes fases em uma liga metálica. Isso se deve ao fato que os elétrons retroespalhados são resultado de uma colisão elástica com a superfície, tendo seu momento alterado dependendo do número atômico dos átomos locais (Zhou; Wang, 2006, p.41). Ao avaliar a Figura 10, foi possível concluir que a superfície metálica é homogênea, não havendo grandes diferenciações entre possíveis fases.

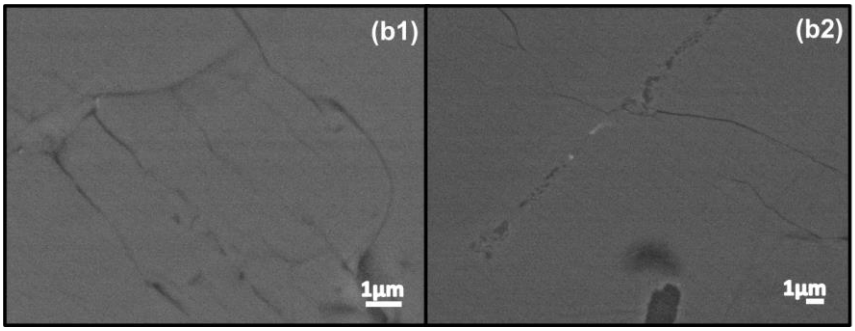
Quando avaliada a composição da liga através de EDS em 3 diferentes pontos da superfície, observou-se uma homogeneidade quanto à composição atômica da superfície, indo de acordo com o informado pelo fabricante, com um percentual atômico de 84% para Mn e 16% para o Fe e baixa dispersão, com desvio médio de 1,5 pontos percentuais.

Figura 9 – Imagens de MO da superfície da liga de Mn15Fe polida



Fonte: O Autor

Figura 10 – Imagens de MEV-BSD da superfície da liga de Mn15Fe



Fonte: O Autor

4.2 DEFINIÇÃO DOS POTENCIAIS DE ANODIZAÇÃO

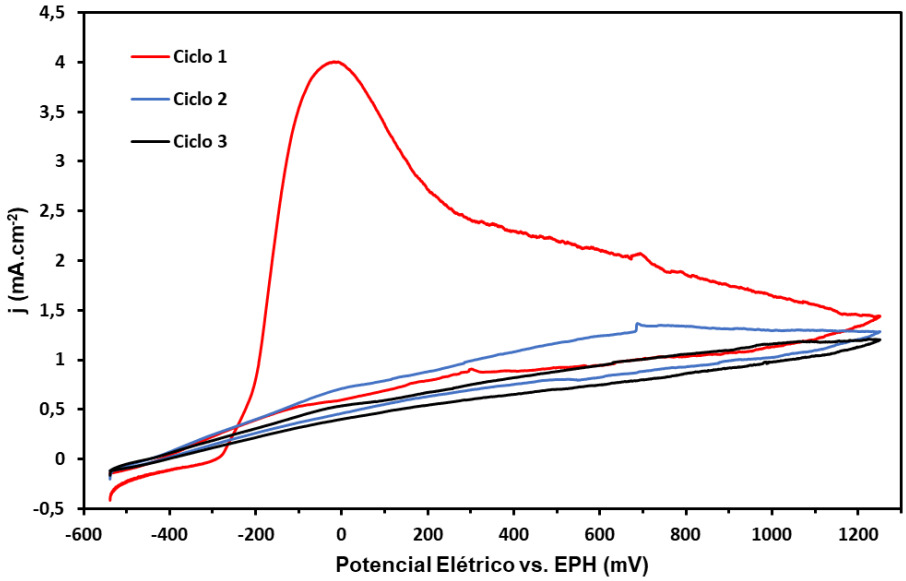
Para a definição dos potenciais em que o material seria anodizado, era necessário investigar o comportamento eletroquímico da liga em uma solução de acetato de sódio 0,5M pH 8,5 em potenciais distintos. Com tal objetivo, foi realizada uma voltametria cíclica utilizando como ânodo o material de estudo. A análise transcorreu em estado quase estacionário com velocidade de 0,2mV/s.

Através do voltamograma (Figura 11), no primeiro ciclo, foi notável a presença de um pico anódico no potencial nulo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que no sentido catódico não demonstra outro pico proporcional. Tal fato indicou a ocorrência de uma reação de oxidação não reversível, podendo estar associado à oxidação da superfície. No sentido anódico, avaliando o segundo ciclo, não houve mais a presença do pico, indicando que a reação que ocorreu anteriormente, não tem sua continuidade, apontando para uma possível passivação da superfície. Por fim, o terceiro ciclo demonstrou a mesma tendência do segundo, aproximando ainda mais o caminho anódico do caminho catódico, tendendo à uma curva simples de polarização. No estudo de Martini e Muller (1999), onde foi realizado o estudo da passivação do ferro em boratos, demonstrou a mesma tendência de redução dos picos anódicos e catódicos, que também foi associado à oxidação do metal.

Avaliando as regiões que demonstraram picos e platôs, decidiu-se por investigar qual a influência de tais potenciais na anodização da liga de manganês e ferro. Desta forma, o potencial de 301mV vs. EPH foi selecionado, dada sua posição no pico anódico. Já o potencial de 901mV foi selecionado pela sua posição dentro do platô demonstrado no segundo ciclo do voltamograma. Além desses, os potenciais de 1201mV e 1401mV foram selecionados pela sua

relação ao processo de desprendimento de oxigênio, que ocorre em condições padrões no potencial de +1229mV vs. EPH (Lange; Dean, 1998, p. 972).

Figura 11 – Voltamograma da liga Mn15Fe em acetato de sódio 0,5M pH 8,5



Fonte: O Autor

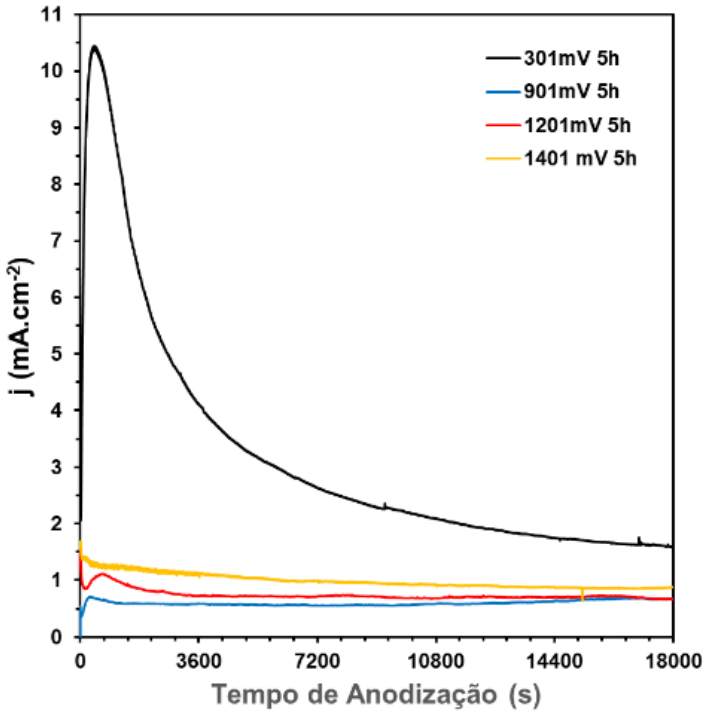
4.3 ANODIZAÇÃO DA LIGA DE Mn15Fe

A fim de produzir a superfície catalíticamente ativa para a reação de desprendimento de oxigênio composta por MnO_2 e, ao mesmo tempo, reduzir a concentração de ferro na liga, foi realizado o processo de anodização seletiva do material. Para tal, foram aplicados os potenciais constantes de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV em relação ao EPH e registrados os comportamentos da corrente ao decorrer de 5 horas. Na Figura 12 estão disponíveis os amperogramas obtidos.

A carga de elétrons transferidos por unidade de área é proporcional à integral da densidade de corrente com o tempo, assim como demonstrado na equação (11) (Halliday e Resnick, 2007, p.746), onde j(t) é a função da densidade de corrente com o tempo, t o tempo (s) e q a carga consumida por unidade de área ($mC.cm^{-2}$). Isto indica que, as curvas com maiores áreas sobre o eixo das abscissas, demonstraram maior transferência elétrons durante o experimento.

$$q = \int_{t_0}^{t} j(t).dt \qquad (12)$$

Figura 12 – Amperograma da liga Mn15Fe em acetato de sódio 0,5M pH 8,5 nos potenciais de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV

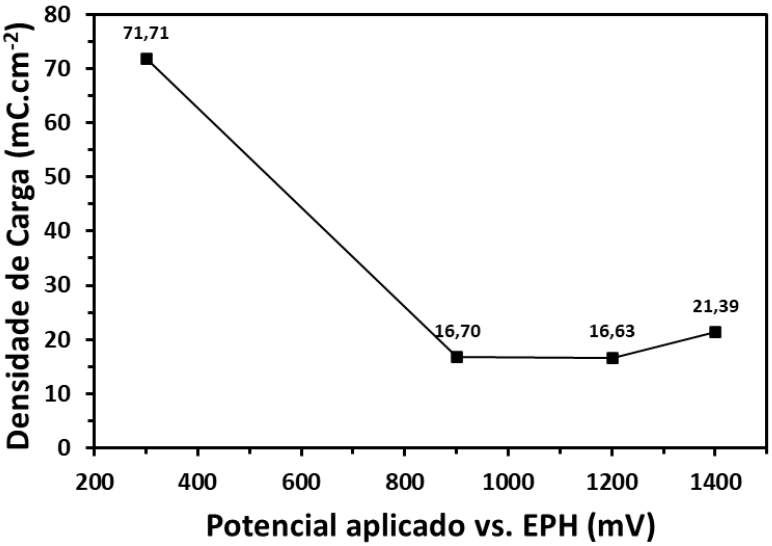


Fonte: O Autor

Desta forma, integrando as curvas utilizando o método dos trapézios, como demonstrado na Equação 12, foi possível estimar a carga consumida em cada um dos casos. Tais valores estão dispostos na Figura 13. Desta forma, chegou-se a conclusão que em potenciais baixos, como em 301mV vs. EPH, existe um maior consumo de cargas em comparação com potenciais superiores. Quando avaliada a coloração do eletrólito após o a anodização, verificou-se uma tonalidade marrom avermelhada mais forte no potencial com maior transferência de carga em comparação aos restantes, indicando uma possível maior dissolução da liga em tais condições. Tal fato é endossado pela voltametria cíclica realizada previamente, dado o grande pico anódico em baixos potenciais.

$$q = \sum_{n=0}^{n} (t_{n+1} - t_n) * \frac{[j(t_{n+1}) + j(t_n)]}{2} \quad (13)$$

Figura 13 – Variação da carga consumida por cm² com o potencial aplicado



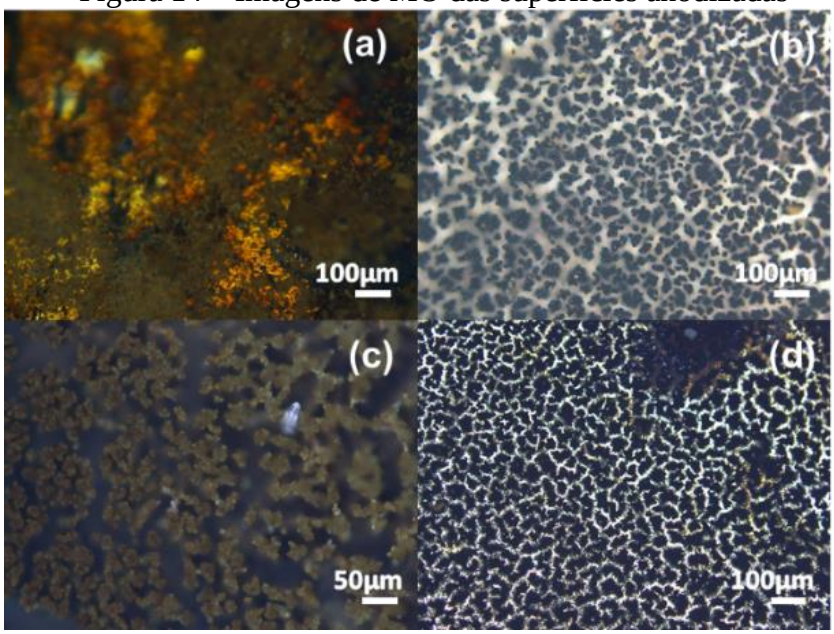
Fonte: O Autor

4.3.1 Caracterização superficial do anodizado

Após o processo de anodização, a superfície resultante foi caracterizada através de MO, MEV, EDS e espectroscopia Raman. Inicialmente, foram analisadas as imagens de MO. Na Figura 14 (a) está uma imagem da superfície do eletrodo produzido a 301mV durante 5h. Tal superfície já demonstrou características semelhantes aos óxidos de ferro, com coloração avermelhada e textura lamelar. Já na Figura 14 (b), com a superfície do anodizado em 901mV por 5h, apresentaram-se relevos esferoidais de coloração escura, lembrando a estrutura de minerais de óxido de manganês. Além disso, as estruturas eram segmentadas por intercalações de formato dendrítico, com a superfície metálica exposta. Na Figura 14 (c), feitos através de 1201mV por 5h, demonstraram-se as mesmas segmentações, agora com os relevos em tonalidades de ferrugem. Na Figura 14 (d), o material produzido com 1401mV por 5h, também demonstrou segmentações dendríticas com relevos escuros e disformes.

Na Figura 15 estão demonstradas as imagens obtidas através de MEV. As imagens foram obtidas com baixa tensão (3kV), dado que a superfície se trata de óxidos que, comumente, são isolantes elétricos, evitando o carregamento da superfície. A Figura 15 (a1), com menor magnitude, demonstrou que o anodizado produzido à 301mV apresenta irregularidade superficial, com regiões de óxidos empilhados. Na Figura 15 (a3) é possível verificar a existência de estruturas no formato de escamas, além de ser possível verificar a existência de poros, sendo uma superfície potencialmente mesoporosa.

Figura 14 – Imagens de MO das superfícies anodizadas



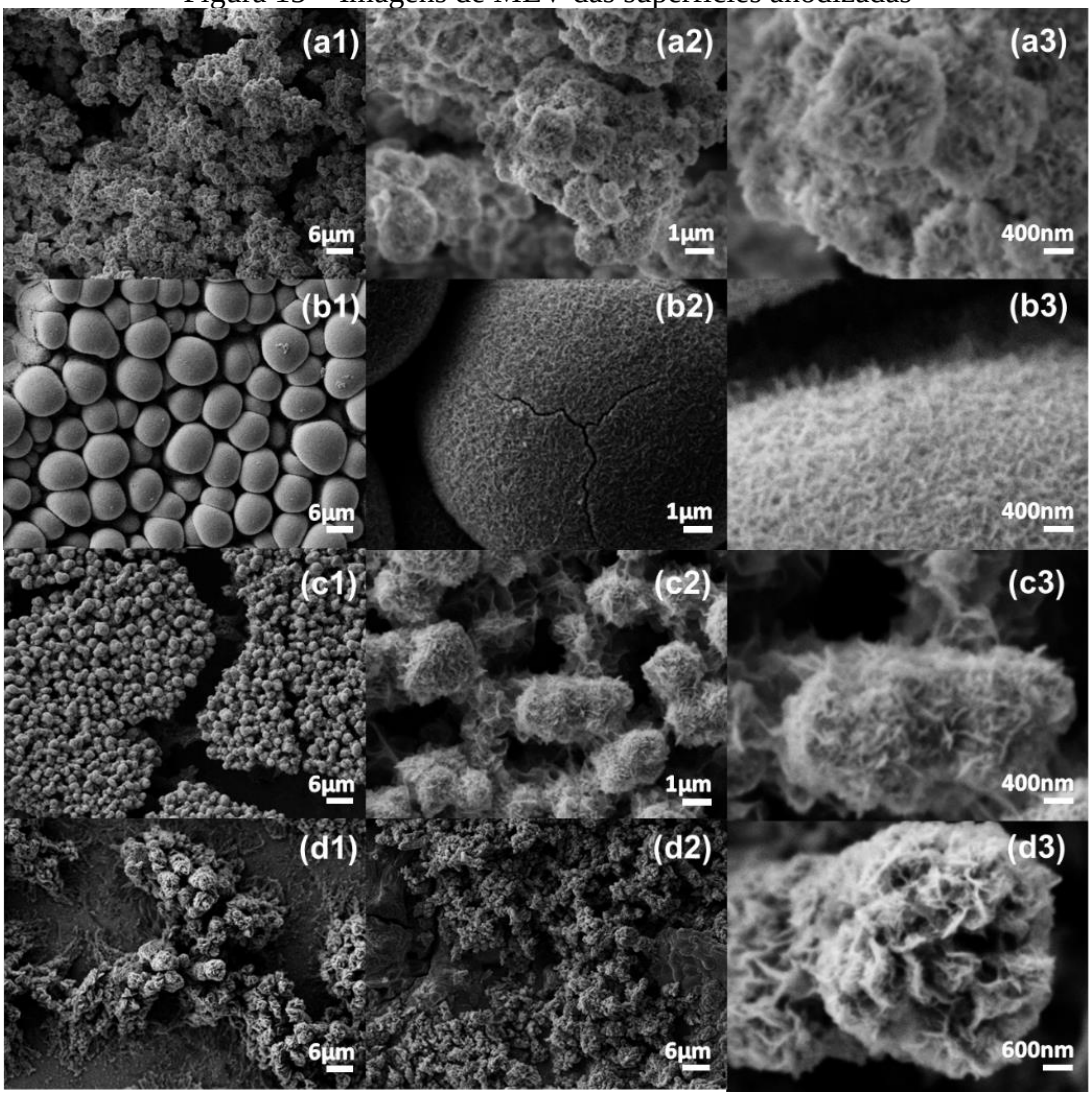
Fonte: O Autor

Quando avaliadas as micrografias do anodizado de 901mV 5h, Figura 15 (b), notou-se a formação de estruturas altamente organizadas nas regiões em que haviam os relevos, tratando-se de microesferas, que em maior magnitude, Figura 15 (b3), apresentou filamentos sobre sua superfície. Quando quebradas, as esferas se apresentam porosas em seu interior. Dada a magnificação máxima atingida pelas condições obtenção de imagem aplicadas, é possível supor que se trata de uma estrutura mesoporosa, dependendo de caraterização por adsorção de gases para a real confirmação.

As figuras 15 (c1) a (c3) apresentam as micrografias do anodizado à 1201mV por 5 horas. Nestas condições, a estrutura do óxido perdeu sua forma definida, dando espaço à maior formação de nanoflocos. Pelo estudo realizado por Huang et al. (2022), a formação de tais estruturas é uma tendência do δ-MnO_2, sugerindo que, através das condições aplicadas no experimento, existe uma certa tendência para a formação de birnessitas.

Quando avaliada a estrutura da superfície do experimento realizado à 1401mV em 5h, verificou-se que houve um aumento da distância dos interstícios detectados pelas micrografias de MO, indicando que possivelmente ocorra uma maior solubilização dos óxidos de manganês nestas condições. Comparando com o diagrama de Pourbaix para o manganês, em altos potenciais existe a tendência da formação da forma solúvel permanganato do metal, justificando a apresentação de maiores áreas planas, mas com alguns relevos de nanoflocos de óxido como na Figura 15 (d3).

Figura 15 – Imagens de MEV das superfícies anodizadas



Fonte: O Autor

Considerando que um dos objetivos do projeto era a formação de óxidos de manganês, além da redução da concentração de ferro. Também foi realizada a análise de EDS para quantificar a porcentagem atômica dos dois elementos antes e após o processo de anodização seletiva. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 1. Através dos dados, foi possível concluir que para baixos potenciais, existe uma tendência da dissolução seletiva do manganês frente ao ferro, indicando que o pico anódico demonstrado pela voltametria cíclica (Figura 11) se tratava da dissolução do manganês. Com o aumento do potencial de anodização, a concentração de manganês no material aumentou, ao ponto de se tornar maior que a liga original, indo de 84% ± 1,5 p.p. para 92% ± 1,84 p.p., no potencial de 1201mV por 5h. Tal fato indica que a hipótese inicial de que seria possível a dissolução do metal mais nobre pela adição

de um complexante com maior constante de estabilidade para o ferro frente ao manganês é verdadeira. Por fim, em 1401mV, houve uma nova redução na concentração de manganês, estando ainda acima da liga originária, indicando que de fato, estava ocorrendo a dissolução do manganês, em menor grau que os dois primeiros experimentos, dado que em tal potencial elevado, seguindo o digrama de Pourbaix para o manganês, há a formação do íon permanganato.

Para a confirmação do tipo de óxido de manganês que foi obtido em cada um dos experimentos, foi realizada a espectrometria Raman das superfícies. Os espectrogramas tratados estão dispostos na Figura 16, com indicação do respectivo experimento na parte superior do gráfico.

Tabela 1 – Porcentagem atômica de Fe e Mn no anodizado em diferentes potenciais

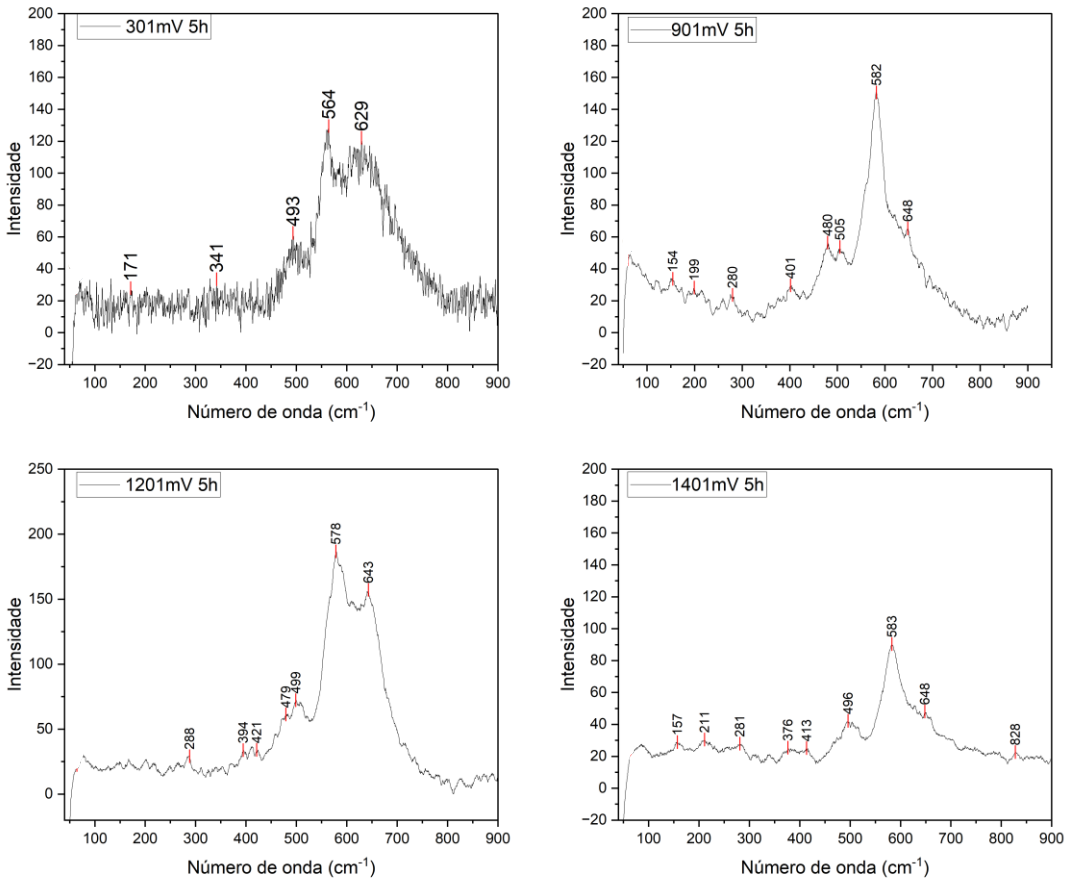
Experimento	% Atômica		Desvio médio (p.p)
	Fe	Mn	
301mV 5h	74%	26%	±5,44
901mV 5h	50%	50%	-
1201mV 5h	8%	92%	±1,84
1401mV 5h	13%	87%	-

Fonte: O Autor

Quando avaliado os 4 espectros, existe uma grande semelhança entre os dos experimentos 901mV 5h, 1201mV 5h e 1401mV 5h. Nos três casos há a apresentação de 3 picos característicos, em torno de 580cm^{-1} e 640cm^{-1} de intensidade forte e 500cm^{-1} de intensidade média. Quando avaliado ao qual tipo de estiramento se trata cada um dos picos, Julien et al. (2003), citam que no número de onda 640cm^{-1}, em birnessitas, dada a presença das espécies MnO_6 nos espaços entre lamelas, existe o estiramento das ligações Mn-O, produzindo tal sinal. Os mesmos autores citam que o outro pico, em torno de 575cm^{-1}, também indica a presença das espécies MnO_6 na estrutura, pois se trata da vibração do estiramento do plano basal da molécula, tendendo este ser o pico mais intenso nas birnessitas dada a elevada presença das variedades Mn^{4+} na estrutura. Considerando que para tais experimentos, o eletrólito continha sódio em sua composição, é natural que tal íon seja incorporado à estrutura obtida. Desta forma, Julien et al. (2003) citam que para as birnessitas contendo sódio nas interlamelas, tendem a apresentar um pico médio em torno de 500cm^{-1}. Quando comparados os espectrogramas com o de estruturas tuneladas de manganês como o α-MnO_2 e afins, utilizando como base o estudo realizado por Post, McKeown e Heaney (2020), as holanditas apresentam

picos de média intensidade em torno de 180cm^{-1}, o que não foi verificado nos experimentos realizados no presente projeto, indicando que não se trata de uma estrutura de α-MnO_2. Baseando-se no estudo dos mesmos autores, comparando com estruturas de romanechitas, dióxido de manganês com estrutura tunelada no arranjo 2x3, os anodizados apresentaram os mesmos estiramentos Mn-O do MnO_6 interlaminar que as birnessitas, reiterando a presença de estruturas interlamelares de maior tamanho. Por fim, foi possível concluir que para os experimentos realizados em 901mV, 1201mV e 1401mV, os óxidos de manganês formados se tratavam de birnessitas, também conhecidas como δ-MnO_2. Quanto ao experimento realizado em 301mV, não foi possível concluir se a estrutura final se tratava de um dióxido de manganês em fase amorfa, ou que houve a formação de um spinel com óxidos de ferro, sendo necessário a caracterização da estrutura por difração de raios x para uma conclusão definitiva.

Figura 16 – Espectrogramas Raman dos anodizados



Fonte: O Autor

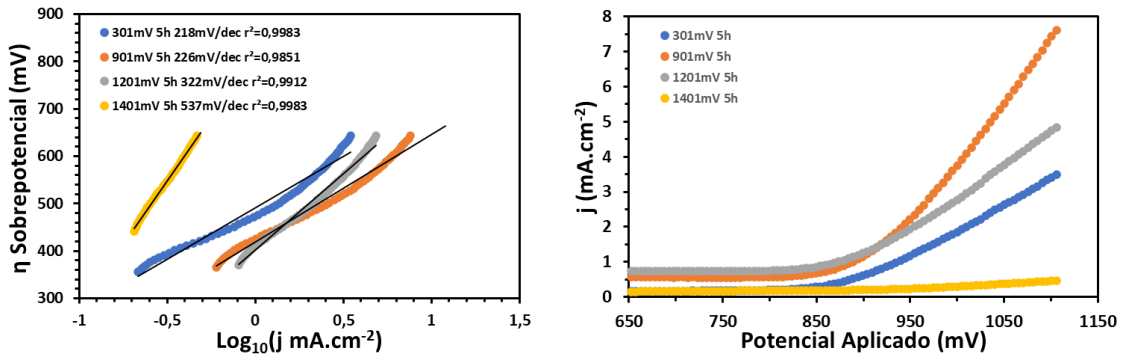
4.4 DESEMPENHO DOS ANODIZADOS

A análise dos parâmetros da reta de Tafel é uma boa forma de avaliar o desempenho de um eletrocatalisador frente à uma reação eletroquímica, já que relaciona o sobrepotencial teórico com o observado, bem como a densidade de corrente observada (Shinagawa; Garcia-Esparza; Takanabe, 2015). Dentro de tal perspectiva, foram realizadas voltametrias lineares em uma solução 0,1M de NaOH, com pH 13 (Figura 17 b) e em 0,033M H_2SO_4, com pH 2. Em meio ácido o anodizado se dissolveu de forma a não permitir a avaliação do desprendimento de oxigênio, já demonstrando a inviabilidade da utilização de tal material em células MTP, já que existe a formação de uma interface altamente ácida no ânodo de tais sistemas. Em meio básico, o sobrepotencial padrão para reação foi calculado através da equação de Nerst, como demonstrado na Equação 14.

$$E = E° - 0{,}059 \, . \, pH \tag{14}$$

Onde E é o potencial em Volts, E° é o potencial padrão da reação, que para a oxidação da água é 1,229V (Lange; Dean, 1998, p. 972), e pH o pH da solução. Desta forma, em pH 13, o valor resultante para o potencial de início da reação de desprendimento de oxigênio é de 462mV. Então foi feito um gráfico (Figura 17 a) relacionando o logaritmo da densidade de corrente com a diferença entre o potencial medido e o potencial padrão do início da reação, o sobrepotencial (η). Através do ajuste linear das curvas, foram obtidas as inclinações de Tafel, coeficiente angular da reta, assim como o η em 10mA.cm^{-2}. Tais valores estão dispostos na Tabela 2.

Figura 17 – Medidas eletroquímicas de desempenho dos anodizados para a RDO



Fonte: O Autor

Quando avaliados os valores da inclinação de Tafel, é notável que, à medida que a concentração de ferro no anodizado final decresce, o valor da inclinação de Tafel (a) aumenta, indicando que existem maiores perdas ôhmicas para sistemas enriquecidos em manganês. Já para o sobrepotencial (η), chega-se à conclusão que as superfícies com maior grau de organização aparentem e possível maior cristalinidade, tendem a apresentar sobrepotenciais menores frente às superfícies que apresentaram algum defeito. A título de comparação, no estudo de Meng et al. (2014) também foi aplicando o δ-MnO2 como eletrocatalisador para o desprendimento de oxigênio em 0,1M KOH pH 13, só que utilizando o método de *drop-casting*, que consiste na evaporação de uma película de uma solução contendo o óxido. Como resultado, foi obtido um eletrodo com sobrepotencial de 740mV em 10mA.cm^{-2}, indicando que possivelmente, os métodos desenvolvidos pelo presente projeto, levem à formação superfícies de maior atividade catalítica.

Tabela 2 – Parâmetros de desempenho dos diferentes experimentos

Experimento	a mV.dec^{-1}	η mV (10mA.cm^{-2})
301mV 5h	218	709
901mV 5h	226	645
1201mV 5h	322	724
1401mV 5h	537	1354

Fonte: O Autor

No entanto, avaliando um contexto geral de catalisadores, a inclinação de Tafel obtida indica uma perda excessiva de eficiência elétrica por perdas térmicas e não com a produção de oxigênio. Catalisadores compostos por NiFe demonstraram sobrepotenciais de 340mV em 10mA.cm^{-2} e inclinações de Tafel de 14,8 mV.dec^{-1} com as mesmas condições de processo do presente estudo (McCrory et al. 2015). Logo, não seria recomendável a utilização de tal eletrocatalisador, já que existem alternativas tão boas quanto e com valores comerciais equivalentes.

5 CONCLUSÃO E PRÓXIMOS PASSOS

No presente trabalho, foi proposto o desenvolvimento de um processo que permitisse a produção de uma superfície catalíticamente ativa para a reação de desprendimento de oxigênio,

composta por dióxido de manganês, reduzindo a concentração de ferro e oxidando, concomitantemente, uma liga de Mn15Fe. Desta forma, foram realizadas caracterizações do material de partida por MO, MEV-BSD e EDS, avaliação de características eletroquímicas da interação entre a liga e um meio complexante para o ferro por voltametria cíclica, anodização e dealloying da liga em diferentes potenciais, caracterização da superfície resultante por MO, MEV, EDS e espectroscopia Raman, avaliação da eficiência dos materiais frente à reação de desprendimento de oxigênio pela análise das retas de Tafel bem como análise das implicações da utilização do material em um processo de produção de hidrogênio.

Através da caracterização do material base, foi possível concluir que se tratava de uma liga contendo 84% Mn e 16% Fe atômicos, além de se tratar de uma superfície sem divisão de fases aparentes, além de conter algumas irregularidades por se tratar de um bruto de fundição. Na caracterização eletroquímica da interação do eletrólito de acetato de sódio com a liga em posição anódica, verificou-se um pico anódico em potenciais nulos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio no primeiro ciclo da voltametria cíclica, sem a reincidência do pico nos ciclos seguintes, indicando uma passivação do material, além de um platô em potenciais acima de 600mV vs. EPH. Assim foram selecionados os potenciais de 301mV, 901mV, 1201mV e 1401mV vs. EPH para o processo de anodização e *dealloying* seletivos. Junto ao processo foram registradas as evoluções da densidade de corrente para cada potencial num período de 5h. Tais registros indicaram que há um processo de dissolução de metal acentuado para o potencial de 301mV durante a primeira hora, sendo que para os outros potenciais, a densidade de corrente manteve-se praticamente constante.

Quanto à superfície final, através da caracterização por MEV, foi possível concluir que para potenciais próximos ao platô observado na voltametria cíclica, há a formação de estruturas ordenadas e esferoidais, que por espectrometria Raman, demonstraram se tratar da forma δ-MnO_2. Por EDS foi confirmada a dissolução seletiva do metal mais nobre (Fe) em potenciais elevados, 1201mV e 1401mV, enquanto em potenciais inferiores, há a preferência pela dissolução do manganês.

Ao avaliar a eficiência da superfície obtida frente à reação de desprendimento de hidrogênio, foram avaliadas as retas de Tafel para cada experimento, indicando que quanto maior a concentração de ferro na superfície, menores são as perdas ôhmicas durante o processo. Pela avaliação do sobrepotencial em $10mA.cm^{-2}$, foi possível concluir que para estruturas superficiais ordenadas a barreira termodinâmica para o início da reação é menor. Quando comparado com um caso semelhante com a literatura, Meng et al. (2014), o processo de anodização seletiva em 301mV, 901mV e 1201mV produziram um eletrocatalizador com

menor sobrepotencial que o descrito, mas com desempenhos muito inferiores frente à catalisadores como o de NiFe descrito por McCrory et al. (2015).

Por fim, avaliando as implicações do estudo no projeto da planta de produção de hidrogênio verde, concluiu-se que a utilização do material desenvolvido não é atrativa frente aos catalisadores presentes no mercado pela sua elevada perda energética na forma de calor, o que geraria ineficiências diretas à reação de desprendimento de oxigênio, bem como na maior necessidade de utilidades para o resfriamento do sistema.

De forma geral, é possível concluir que o processo desenvolvido teve sucesso em oxidar a superfície da liga, retirando ao mesmo tempo, o material mais nobre em potenciais elevados. No entanto, ao contrário do exposto por Stelmachowski et al. (2018), a maior presença do ferro na superfície final, melhorou o desempenho do catalisador, sendo necessário um maior estudo sobre a influência do ferro na estrutura final de óxidos de manganês. Além disso, é possível concluir o δ-MnO_2 produzido tem um desempenho melhor frente ao material similar produzido por Meng et al. (2014), no entanto, pobre em comparação com outros eletrocatalisadores no mercado.

Como próximos passos, visando a completude do presente projeto, seria de grande relevância avaliar a concentrações dos metais no eletrólito com o passar do tempo durante a anodização seletiva, para avaliar quanta corrente é dedicada para a dissolução de cada um dos metais e para processos paralelos. Outro ponto relevante é a realização da análise de difração de raios-x da superfície para a real definição da estrutura formada, complementando a espectrometria Raman.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA INTERNACIONAL DA ENERGIA. **Hydrogen in Latin America**: From near-term opportunities to large-scale deployment. 2021. Disponível em: https://iea.blob.core.windows.net/assets/65d4d887-c04d-4a1b-8d4c-2bec908a1737/IEA_HydrogeninLatinAmerica_Fullreport.pdf. Acesso em 9 set. 2023.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5ºC Climate Goal.** Abu Dhabi, 2020. ISBN 978-92-9260-295-6.

ALMQUIST, C.; KREKELER, M.; JIANG, L. An Investigation on the Structure and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide Materials Prepared by Different Synthesis Routes. **Chemical Engineering Journal**, vol. 252, set. 2014, p. 249–62. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.102.

ARAUJO, J. V. S.; SILVA, R. M. P.; KLUMPP, R. E.; COSTA, I. O PROCESSO DE ANODIZAçãO DO ALUMíNIO E SUAS LIGAS: UMA ABORDAGEM HISTóRICA E ELETROQUíMICA. **Química Nova**, 2021. DOI: https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170748.

BECKER. H.; MURAWSKI, J.; SHINDE, D.V.; STEPHENS, I. E. L.; HINDS, G.; SMITH, G. Impact of impurities on water electrolysis: a review. **Sustainable Energy & Fuels**, vol. 7, no 7, 2023, p. 1565–603. DOI: https://doi.org/10.1039/D2SE01517J.

BURKE, M. S.; KAST, M. G.; TROTOCHAUD, L.; SMITH, A.; M. BOETTCHER, S. W. Cobalt–Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 137, no 10, mar. 2015, p. 3638–48. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.5b00281.

CRAGNOLINO, G. A. 2 - Corrosion fundamentals and characterization techniques. **Techniques for Corrosion Monitoring**, Elsevier, 2021, p. 7–42. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103003-5.00002-3.

CRAPNELL, Robert D.; BANKS, Craig E. **Electroanalytical overview: the electroanalytical sensing of hydrazine. Sensors & Diagnostics**, v. 1, n. 1, p. 71-86, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1039/d1sd00006c. Acesso em: 19 jan. 2024.

CROSSLAND, A. C.; THOMPSON, G. E.; SMITH, C. J. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P. Formation of manganese-rich layers during anodizing of Al-Mn alloys. **Corrosion Science**, 1999, vol. 41, p. 2053-2069.

ERBER, P. Fontes Intermitentes para geração de energia elétrica. **Valor Econômico**. São Paulo, 5 mai. 2016.

FÓRUM ECONÔMICO MUNDIAL. **Grey, blue, green – why are there so many colours of hydrogen?** Genebra, 2021. Disponível em: https://www.weforum.org/agenda/2021/07/clean-energy-green-hydrogen/. Acesso em 18 dez. 2023.

GHOSH, S. K. Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications. **ACS Omega**, vol. 5, no 40, out. 2020, p. 25493–504. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03455.

HE, Y.; KANG, Z.; LI, J.; LI, Y.; TIAN, X. Recent progress of manganese dioxide based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Industrial Chemistry & Materials**, vol. 1, no 3, 2023, p. 312–31. DOI: https://doi.org/10.1039/D3IM00034F.

HIGAREDA, A.; HERNÁNDEZ-ARELLANO, D. L.; ORDOÑES, L. C.; BARBOSA, R; ALONSO-VANTE, N. Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: From Single- to Multielement Materials. **Catalysts**, vol. 13, no 10, out. 2023, p. 1346. DOI: https://doi.org/10.3390/catal13101346.

HUANG, X.; CUI, W.; YU, J.; LU, S.; LIAO, X. Preparation of Mesoporous MnO_2 Catalysts with Diferent Morphologies for Catalytic Ozonation of Organic Compounds. **Catalysis Letters**, vol. 152, no 5, mai. 2022, p. 1441–50. DOI: https://doi.org/10.1007/s10562-021-03745-y.

JULIEN, C.; MASSOT, M.; BADDOUR-HADJEAN, R.; FRANGER, S.; BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J.P. Raman spectra of birnessite manganese dioxides**. Solid State Ionics**, vol. 159, no 3–4, abr. 2003, p. 345–56. DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3.

KITCHAEV, D. A.; DACEK, S.T.; SUN, W.; CEDER, G. Thermodynamics of Phase Selection in MnO_2 Framework Structures through Alkali Intercalation and Hydration. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 139, no 7, fev. 2017, p. 2672–81. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.6b11301.

KUMBHAR, V. S.; LEE, H.; LEE, J.; LEE, K. Recent advances in water-splitting electrocatalysts based on manganese oxide. **Carbon Resources Conversion**, vol. 2, no 3, dez. 2019, p. 242–55. DOI: https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.11.003.

LANGE, N. A.; DEAN, J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15th ed, McGraw-Hill, 1998.

MACHADO, S. A. S. **Eletrólise da Água**. Apostila de ensino. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5806238/mod_resource/content/1/Aula%2009%20-%20Eletrolise%20da%20Agua.pdf#:~:text=A%20eletr%C3%B3lise%20da%20%C3%A1gua%20come%C3%A7ou,eletrol%C3%ADtica%20da%20mol%C3%A9cula%20de%20%C3%A1gua. Acesso em 6 de jan, 2024.

MAN, I. C.; SU, H.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H. A.; MARTÍNEZ, J. I.; INOGLU, N. G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL;J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. **ChemCatChem**, vol. 3, no 7, jul. 2011, p. 1159–65. DOI: https://doi.org/10.1002/cctc.201000397.

MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Passivation of Iron in Solutions Containing Borate Using Rotating Ring-Disc Measurements. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 10, no 6, dez. 1999, p. 505–11. DOI: https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000600014.

MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; FERRER, I. M.; CHATMAN, S. M.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 137, no 13, abr. 2015, p. 4347–57. DOI: https://doi.org/10.1021/ja510442p.

MCCUE, I; BENN, E.; GASKEY, B.; ERLEBACHER, J. Dealloying and Dealloyed Materials. **Annual Review of Materials Research**, vol. 46, no 1, jul. 2016, p. 263–86. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031739.

MELDER, J.; BOGDANOFF, P.; ZAHARIEVA, I.; FIECHTER, S.; DAU, H.; KURZ, P. Water-Oxidation Electrocatalysis by Manganese Oxides: Syntheses, Electrode Preparations, Electrolytes and Two Fundamental Questions**. Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, vol. 234, no 5, mai. 2020, p. 925–78. DOI: https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1491.

MENG, Y.; SONG, W.; HUANG, H.; REN, Z.; CHEN, S.; SUIB, S. Structure–Property Relationship of Bifunctional MnO_2 Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, no 32, ago. de 2014, p. 11452–64. DOI: https://doi.org/10.1021/ja505186m.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Conheça a ciência por trás dos alertas do aquecimento global**. 2023. Disponível em: https://news.un.org/pt/story/2023/12/1824367. Acesso em 18 dez. 2023.

PERRY, S. C. et al. Pourbaix Diagrams as a Simple Route to First Principles Corrosion Simulation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 11, p. C3186—C3192, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1149/2.0111911jes. Acesso em: 19 jan. 2024.

POST, J. E.; MCKEOWN, D. A.; HEANEY, P. J. Raman Spectroscopy Study of Manganese Oxides: Tunnel Structures. **American Mineralogist**, vol. 105, no 8, ago. 2020, p. 1175–90. DOI: https://doi.org/10.2138/am-2020-7390.

SANTANA, A. L. **Sumário Mineral 2008.** Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral/DNPM, 2008.

SANTOS, D.M.F.; SEQUEIRA, C. A. C.; FIGUEIREDO, J. L. Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. **Química Nova**, vol. 36, no 8, 2013, p. 1176–93. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017.

SHINIGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A.T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. Scientific Reports, vol. 5, no 1, set. 2015, p. 13801. www.nature.com, DOI: https://doi.org/10.1038/srep13801.

SIMOES, C**. Os principais projetos com H2 Verde na região Nordeste**. 2023. Disponível em: https://www.linkedin.com/pulse/os-principais-projetos-com-h2-verde-na-regi%C3%A3o-nordeste-charles-simoes/?originalSubdomain=pt. Acesso em: 15 nov. 2023.

SINGH, J.; SRIVASTAV, A. N.; SINGH, N.; SINGH, A. Stability Constants of Metal Complexes in Solution. **Stability and Applications of Coordination Compounds**, organizado por Abhay Nanda Srivastva, IntechOpen, 2020. DOI: https://doi.org/10.5772/intechopen.90183.

STELMACHOWSKI, P.; VIDELA, A.H.A.M.; JABUBEK, T.; KOTARBA, A.; SPECCHIA, S. The Effect of Fe, Co, and Ni Structural Promotion of Cryptomelane (KMn_8O_{16}) on the Catalytic Activity in Oxygen Evolution Reaction. **Electrocatalysis**, vol. 9, n° 6, nov. 2018, p. 762–69. DOI: https://doi.org/10.1007/s12678-018-0488-9.

SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; GASTEIGER, H. A.; GOODENOUGHT, J. B.; SHAO-HORN, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital

Principles. **Science**, vol. 334, no 6061, dez. 2011, p. 1383–85. DOI: https://doi.org/10.1126/science.1212858.

WALKER, J. **Halliday & Resnick fundamentals of physics**. 10th edition, Wiley, 2014.

WIECHEN, M.; NAJAFPOUR, M.M.; ALLAKHVERDIEV, S.I.; SPICCIA, L. Water oxidation catalysis by manganese oxides: learning from evolution. **Energy & Environmental Science**, vol. 7, no 7, jun. 2014, p. 2203–12. DOI: https://doi.org/10.1039/C4EE00681J.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. J. **Mineral processing technology**: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7. ed., Elsevier/BH, 2006.

ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Scanning microscopy for nanotechnology:** techniques and applications. Springer, 2007, p. 41.

APÊNDICE A – DESCRIÇÃO DO PROJETO DESENVOLVIDO NAS DISCIPLINAS DE PLANEJAMENTO E PROJETO DA INDÚSTRIA QUÍMICA I E II

ESCOLHA DA TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO

O objetivo do projeto de estudo é desenvolver uma planta de hidrogênio verde que atenda 1% de toda a demanda da américa latina, 28 quilotoneladas ano, segundo a Agência Internacional da Energia (2021), com pressão final de 70 MPa. Como o hidrogênio molecular é um gás de difícil armazenamento e transporte, a capacidade e pressão da planta, foram escolhidas para satisfazer uma necessidade regional.

Outra característica importante do mercado de hidrogênio está ligada à sua sustentabilidade. Segundo Erber (2016), grande parte das fontes renováveis de energia são intermitentes, logo, qualquer abordagem de produção verde de hidrogênio, deve ser adaptável às diversas condições de produção de eletricidade. Tais afirmações levam a necessidade da construção de um sistema modular, e com capacidade ajustável, de acordo com a oferta de energia renovável e demanda tanto de H_2 como de O_2, outro gás de elevado valor agregado.

Segundo a AIER (2020) existem 4 formas de produção eletroquímica de hidrogênio sendo estudadas na atualidade, a eletrólise alcalina, membrana de troca protônica (MTP), membrana de troca aniônica (MTA) e óxido sólido, sendo as duas primeiras, as mais consolidadas e utilizadas no mercado. A mais antiga tecnologia, a eletrólise alcalina, centra-se na equação de Nernst, a qual permite calcular o potencial elétrico da reação eletroquímica de um sistema sabendo somente o potencial padrão de reação e a razão entre as concentrações das espécies iônicas no meio, sendo que para a presença de íons hidrônio e água, o próprio pH, como demonstrado na Equação (A1).

$$E = E° - 0{,}059 \, . \, pH \qquad \text{(A1)}$$

Considerando que o potencial padrão de redução do oxigênio é +1,229V (Lange; Dean, 1998, p. 972), o aumento do pH favorece o processo reduzindo o potencial necessário para que ocorra a reação. Logo, a utilização de um meio alcalino seria uma escolha racional para a produção de hidrogênio.

Segundo a AIER (2020), os sistemas de eletrólise alcalina são constituídos por uma célula eletrolítica nas quais os eletrodos são compostos por níquel, principalmente por sua estabilidade química e atividade em meios com pH elevado. Além disso, como eletrólito, existe

uma preferência pela utilização do hidróxido de potássio ao invés do hidróxido de sódio, pois, segundo Santos, Sequeira e Figueiredo (2013), o primeiro geraria uma solução com maior condutividade elétrica. Para tais sistemas, o custo médio por quilowatt de consumo de eletricidade ficaria entre os valores de US$ 500 a US$1000 (Agência Internacional de Energias Renováveis, 2020).

O sistema MTP, diferentemente, apresenta um eletrólito sólido ao invés de líquido. Tal eletrólito é uma membrana de Nafion®, um polímero de tetrafluoroetileno sulfonado que contém propriedades iônicas que permitem a migração de íons hidrônio em um sistema sólido. A importância de tal tecnologia se centra no fato de não necessitar dissolver um hidróxido no sistema, bastando somente, a adição de água como matéria prima. Outro ponto relevante é que tal sistema permite a segmentação do cátodo e ânodo de uma forma compacta, provendo correntes de elevada pureza de cada gás produzido, também necessitando de uma menor quantidade de etapas para a purificação do produto.

O sistema MTP necessita de eletrodos com uma elevada resistência à corrosão além de eletrocatalisadores depositados na superfície para promover a reação, fato que eleva o custo de capital de tais sistemas. De forma geral, no cátodo são utilizados eletrodos de platina e no ânodo eletrodos de platina recobertos por nanoestruturas de irídio ou rutênio, metais de elevada nobreza. Segundo a Agência Internacional de Energias Renováveis (2020), os eletrodos representam de 40% a 50% de todo o custo do sistema de eletrólise, sendo o custo médio do sistema estando entre os valores de US$ 700 a US$1400 por quilowatt de potência a ser consumida.

Como as tecnologias MTA e óxido sólido ainda estão em escala de bancada e dependem de uma maior maturidade para avaliar sua viabilidade em escalas industriais, estas não foram consideradas como alternativas para a escolha do projeto. Tomando as considerações de modularidade e tamanho do sistema, foi definido que para a elaboração do projeto seria escolhido o sistema MTP.

QUIMISMO DA REAÇÃO

O processo de produção de hidrogênio através da eletrólise da água já é conhecido e descrito desde meados de 1800 (Machado, 2020). Sendo uma reação endotérmica com entalpia no valor de +286 $kJ.mol^{-1}$ em 25°C e 101.325 Pa. Além disso, necessita de uma diferença de potencial com valores iguais ou maiores que 1,23 V para que ocorra espontaneamente (Santos;

Sequeira; Figueiredo, 2013). O mecanismo simplificado pode ser exemplificado na Equação (B1).

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \ \Delta\overline{H^\circ} = +286kJ \quad \text{(B1)}$$

Dependendo da tecnologia adotada para a produção H_2V, existem diferentes mecanismos para a semirreação catódica e anódica. A mudança, normalmente, ocorre devido ao íon carreador de carga que será transmitido entre um eletrodo e outro. No caso do presente projeto, onde foi utilizada a tecnologia MTP, as semirreações catódicas e anódicas são expressas pelas equações (B2) e (B3) respectivamente.

$$4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2 \quad \text{(B2)}$$

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(B3)}$$

Outro ponto relevante à eletrólise da água é a estrutura da célula eletroquímica que deve ser adotada, para o adequado funcionamento e eficiência do processo. Atualmente, células MTP são compostas por três componentes, um cátodo, um ânodo e uma membrana de troca de prótons.

Segundo a Agência Internacional de Energias Renováveis (2020), o cátodo destes sistemas é constituído por uma placa sinterizada de titânio recoberta por nanopartículas de platina suportadas em negro de fumo. Já o ânodo é constituído por uma placa sinterizada de titânio recoberta por platina, onde está suportado óxido de irídio, um eletrocatalisador da reação de desprendimento de oxigênio. Por fim, a membrana de troca de prótons (MTP), é composta por um polímero com propriedades iônicas, atuando como um eletrólito sólido, normalmente composto por PFSA.

LOCALIZAÇÃO DA PLANTA

Para a escolha da localização da planta de produção de hidrogênio verde, foram considerados aspectos econômicos, logísticos e de disponibilidade de matéria prima para a produção. Quanto ao primeiro ponto, análise de aspectos econômicos e de competitividade, um dos grandes fatores para a escolha do local, foi a questão da existência de projetos já em desenvolvimento nas proximidades do local escolhido. Segundo o artigo publicado por Simoes

(2023), já existem diversas iniciativas sendo realizadas na região nordeste do brasil, como o investimento no porto do Pecém no Ceará para o escoamento de hidrogênio para regiões do norte global, bem como projetos da empresa UNIGEL na Bahia para a construção de plantas de amônia verde para o mercado nacional. Desta forma, qualquer abordagem que fosse feita com o objetivo de situar a planta no norte brasileiro, encontraria impeditivos quanto à saturação do mercado. Logo, qualquer iniciativa que visasse o escoamento do gás para regiões situadas ao sul do globo teria uma maior possibilidade de desenvolvimento.

Tendo em vista tal objetivo, qualquer região com um bom fornecimento de energias de fontes renováveis, proximidade com fontes de água, polo industrial desenvolvido e facilidade de escoamento na região sul do Brasil seria um bom local para sediar a empresa. Tendo em vista que a região compreendida pelo município de Rio Grande no Rio Grande do Sul pareceu adequado, principalmente, pela presença de um porto de elevada capacidade, proximidade com outros países da bacia do prata e do sul da África, possibilidade da extensão de gasodutos para a capital gaúcha ou transporte via laguna dos patos. Quanto à abundância de matéria prima, a cidade se localiza perto de fontes hídricas como a laguna dos patos, lagoa mirim e do rio Piratini. Além disso, a região conta com o parque eólico ventos do sul.

ESTRUTURA DO PROCESSO

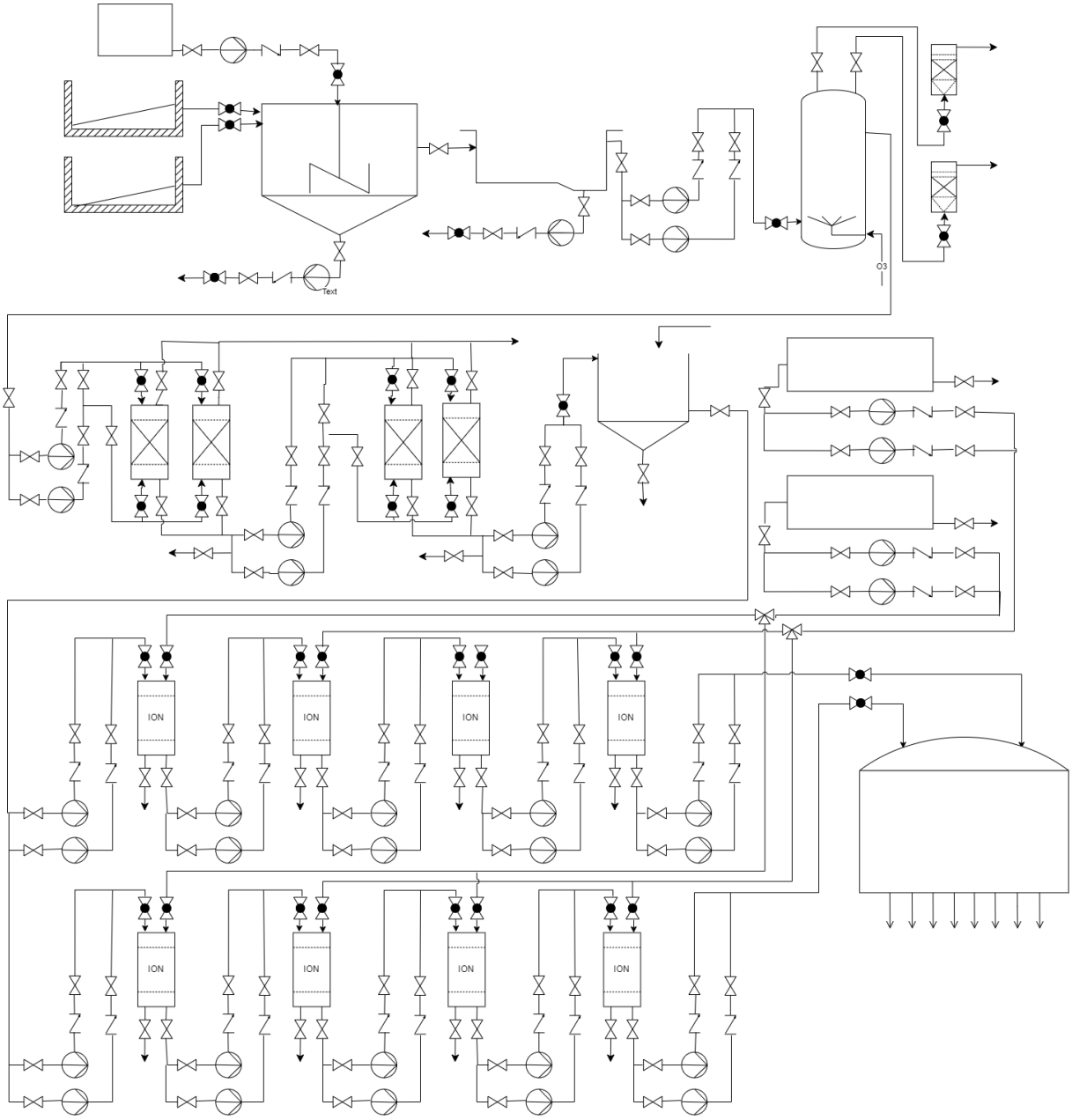
O processo de produção de H_2V pode variar de acordo com a tecnologia de reação, a qualidade da matéria prima (água), capacidade produtiva e pressão final dos gases. Considerando que a admissão de água será feita de fontes abundantes tais como lagunas, lagos e rios, a parte inicial do processo se compreende pela purificação da água. Segundo Becker et al. (2023), produtores de eletrolisadores especificam que a água de admissão deve ter condutividade menor que 1 $\mu S.cm^{-1}$, equiparando-se à uma água do tipo 2 segundo a norma ASTM D1193-06. Logo, a etapa de purificação deve compreender por um tratamento primário e secundário, bem como um polimento dotado de diversas redundâncias para a garantia da qualidade da água. Quanto à etapa de eletrólise, os eletrolisadores foram projetados da forma MTP, fato que reduz a quantidade de equipamentos auxiliares frente ao processo alcalino, além de produzir gases em correntes distintas, fator que facilita a próxima etapa, que é a purificação dos gases.

Tomando como base o eletrolisador Silyzer 300®, produzido pela Siemens Energy©, os gases saem do sistema já com pureza na casa de 99,999%. No entanto, dado que um processo industrial pode sofrer variações que afetem a qualidade do produto de saída da reação, é

necessário um sistema auxiliar de purificação. Tal sistema é conhecido como *dryer*, um reator de leito fixo onde o hidrogênio e oxigênio como contaminantes, reagem formando água, sendo assim, possível sua retirada.

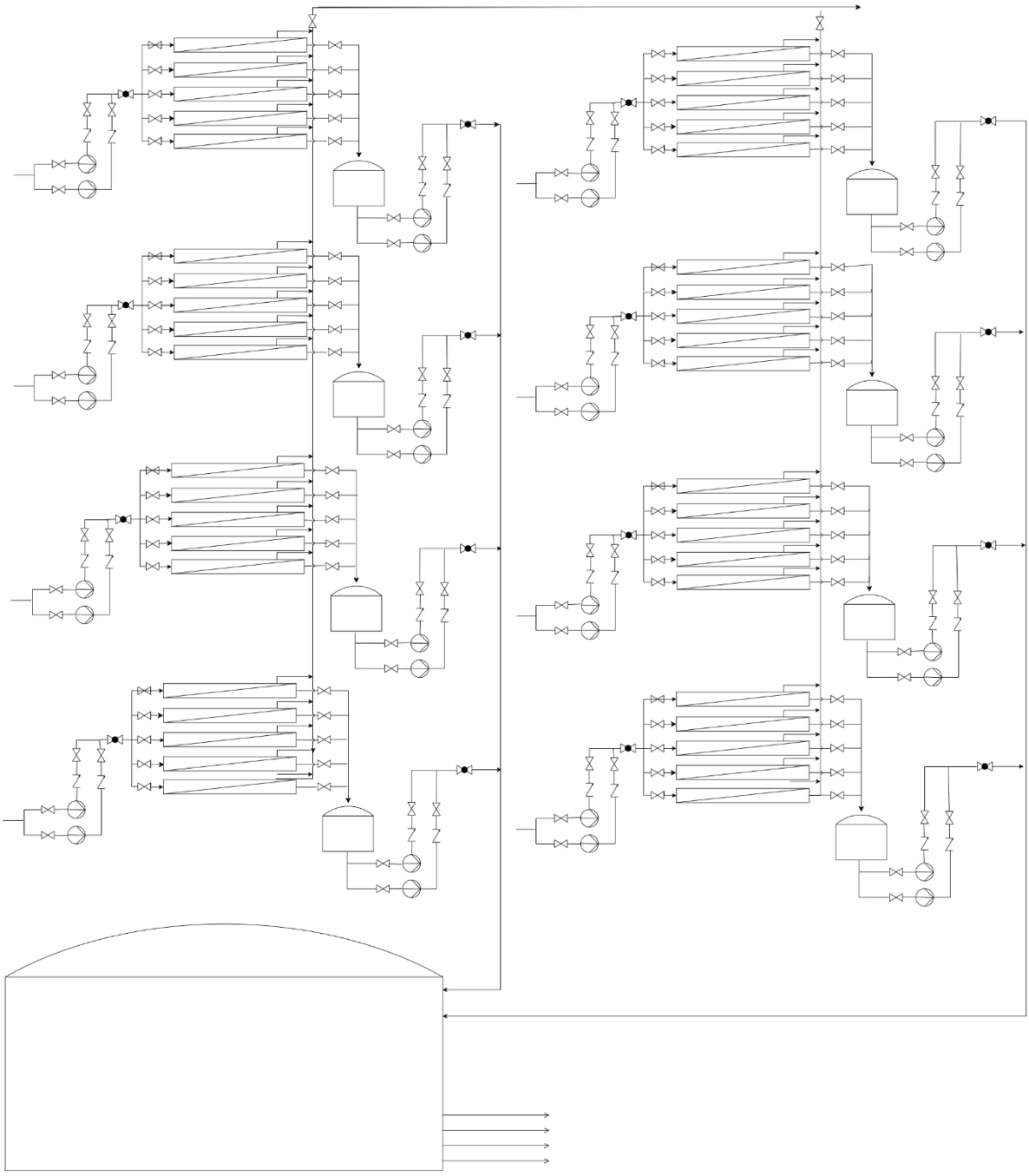
Por fim, ocorre o processo de pressurização do gás, que demanda demasiadas etapas de pressurização e resfriamento da corrente de gás a fim de chegar a elevadas pressões. Detalhes específicos do processo de produção podem ser encontrados nos apêndices E, F, G e H.

FLUXOGRAMA DE PRÉ-TRATAMENTO DA ÁGUA



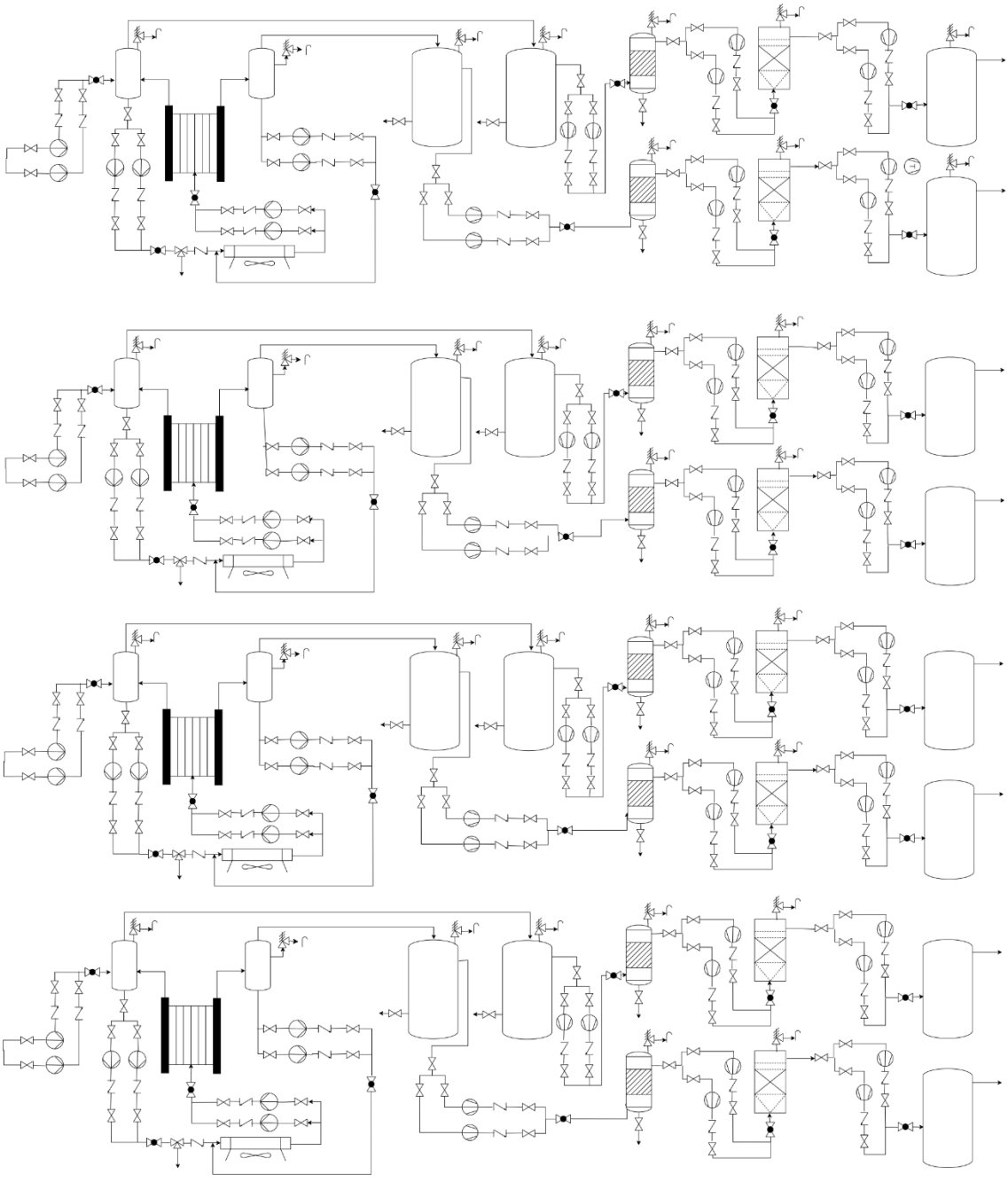
Fonte: O autor

FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE OSMOSE REVERSA



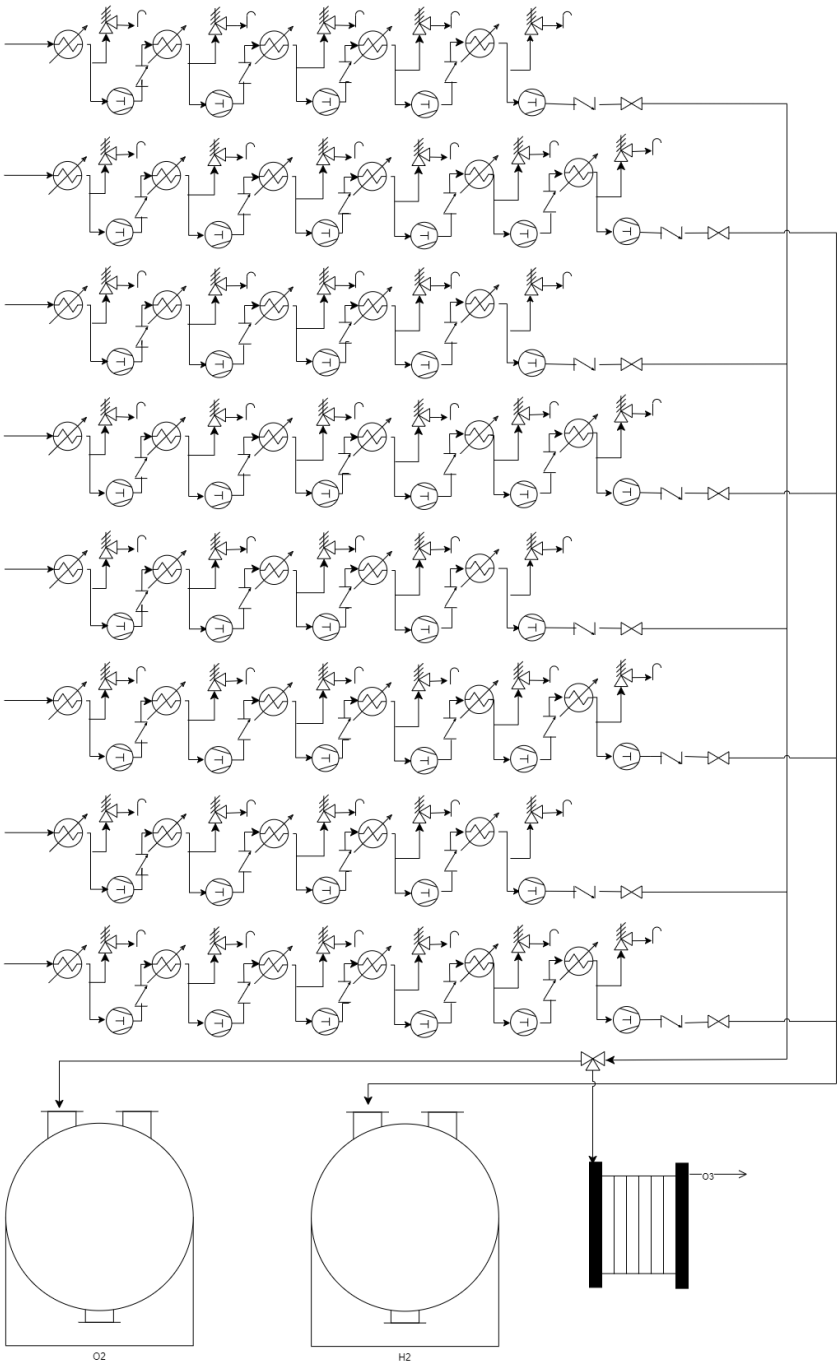
Fonte: O autor

FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE REAÇÃO



Fonte: O autor

FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE COMPRESSÃO DOS GASES



Fonte: O autor

PROBLEMÁTICA E DESAFIOS

Atualmente existem muitos problemas ainda não resolvidos quanto ao processo de produção de hidrogênio via rota eletroquímica. Muitos de tais desafios são econômicos e ligados ao consumo de eletricidade, eficiência da célula eletroquímica e custo do sistema de produção. Quando avaliado a nível do mecanismo de reação da reação eletroquímica de quebra da água, nota-se um fator limitante quanto ao processo de desprendimento de oxigênio.

Quando comparadas ambas as semirreações, anódicas e catódicas, verifica-se que, enquanto para cada hidrogênio molecular são despendidos dois elétrons, para a produção de uma molécula de oxigênio, são consumidos 4, indicando que, enquanto o mecanismo de produção de hidrogênio envolve duas etapas, o de oxigênio envolve 4. Além disso, segundo Higareda et al. (2023), por mais que através da teoria o potencial padrão de redução do hidrogênio seja 0V versus eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), existem outros entraves relacionados às características superficiais da interface transferidora de elétrons que levam à uma necessidade de potenciais maiores que os previstos teoricamente. Tais desvios são chamados de sobrepotenciais e ocorrem para reações eletroquímicas de qualquer natureza, inclusive a de desprendimento de oxigênio.

Dada que a reação de desprendimento de hidrogênio depende de poucas etapas, a facilidade também é representada em seu sobrepotencial, que poucas vezes fica acima de 100mV. No entanto, para o oxigênio, o melhor dos eletrocatalisadores, óxidos de rutênio, chegam a valores de 280mV, que em um grande período de campanha, pode representar uma considerável ineficiência energética. (MCCRORY et al., 2015).

Outro ponto relevante é o impacto do custo que adição de metais do grupo da platina em sistemas de eletrólise pode gerar. Dentre os mais utilizados para sistemas MTP estão o Irídio e o Rutênio, ambos com custos superiores ao Ouro, o que eleva significativamente o preço dos eletrodos necessários para a reação. A necessidade de tais elementos surge, principalmente, pelas suas estabilidades em sistemas altamente ácidos, já que durante a eletrólise da água, a semirreação de desprendimento de oxigênio gera uma alta concentração de íons hidrônio localmente sobre o ânodo.

Assim como qualquer catalisador, a área superficial também é um dos fatores importantes para eletrocatalisadores para a eletrólise da água. Segundo a Agência Internacional de Energias Renováveis (2020), um dos principais alvos de desenvolvimento no campo é o aumento da área específica dos materiais a patamares superiores aos 50 $m^2.g^{-1}$. Tal fato se deve

à necessidade de construção de eletrolisadores cada vez mais compactos e com melhor aproveitamento de espaço. Além da área, também é um problema atingir valores superiores à 80% de aproveitamento dos sítios ativos.

Tendo em vista o exposto, o presente projeto tem como objetivo estudar o desenvolvimento de uma superfície cataliticamente ativa para a reação de desprendimento de oxigênio, utilizando como base uma liga de metais não nobres (Mn15Fe), além de caracterizar sua eficiência em diferentes faixas de pH, estrutura e composição final da superfície.

IMPACTO NO PROJETO

Na hipótese de utilização dos materiais desenvolvidos no processo de produção de hidrogênio, os impactos seriam maiores na questão de tamanho do eletrolisador bem como do gasto energético. Tomando como base lei de Ohm modificada para o cálculo da potência requerida, Equação (J1).

$$P = I.V \tag{J1}$$

Onde P é a potência em Watts, I é a corrente em Ampere, e V a tensão aplicada em Volts. Para o caso em que houve o menor sobrepotencial, 901mV 5h, a tensão aplicada seria a soma do sobrepotencial e o potencial padrão de desprendimento de oxigênio, assim como demonstrado nas equações (J2), (J3) e (J4).

$$V = 1{,}23 - 0{,}059.pH + \eta \tag{J2}$$
$$V = 1{,}23 - 0{,}059.13 + 0{,}645 \tag{J3}$$
$$V = 1{,}109V \tag{J4}$$

Aplicando a lei de Ohm, considerando a densidade de corrente 0,01A.cm^{-2}, a potência requerida seria de 0,0111W por cm^2. Já para o material citado McCrory et al. (2015), com sobrepotencial de 0,34V em 0,01A.cm^{-2} geraria uma potência de 0,0034W por cm^2, uma economia de 69% em comparação ao material desenvolvido.

No entanto, no quesito regeneração do sistema, considerando que o método de obtenção dos anodizados do presente projeto possibilitaria a recuperação da superfície catalítica dentro do próprio eletrolisador, seria de interesse o estudo da fabricação de eletrocatalisadores de NiFe através do método proposto.

No quesito tamanho, com maiores perdas ôhmicas no sistema, um eletrocatalisador com inclinação de Tafel elevada, demandaria maiores sistemas de refrigeração, gerando um impacto ainda maior na eficiência energética do processo.