



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/02.24.19.10-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES POR SÍNTESES SUSTENTÁVEIS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO

Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima, aprovada em 22 de março de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/48K55JH>>

INPE
São José dos Campos
2023

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/02.24.19.10-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES POR SÍNTESES SUSTENTÁVEIS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO

Beatriz Carvalho da Silva Fonseca

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima, aprovada em 22 de março de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/48K55JH>>

INPE
São José dos Campos
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Fonseca, Beatriz Carvalho da Silva.

F33d Desenvolvimento de eletrocatalisadores por sínteses sustentáveis: caracterização e estudo do desempenho eletroquímico / Beatriz Carvalho da Silva Fonseca. – São José dos Campos : INPE, 2023.

xx + 126 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/02.24.19.10-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2023.

Orientadores : Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jorge Tadao Matsushima.

1. Licor negro. 2. Processos sustentáveis. 3. Tanino. 4. Eletrocatalisadores. 5. Redução eletroquímica do CO₂. I.Título.

CDU 544.478



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS
Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

DEFESA FINAL DE TESE DE BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA
BANCA Nº 040/2023, REGISTRO 519664/2019

No dia 22 de março de 2023, por videoconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: "DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES POR SÍNTESES SUSTENTÁVEIS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO"

Membros da Banca:

Dr. Maurício Ribeiro Baldan – Orientador/Presidente - INPE

Dr. Jorge Tadao Matsushima – Orientador - FATEC

Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat – Membro Interno - INPE

Dra. Valéria Cristina Fernandes – Membro Externo - UFBA

Dra. Claudia Renata Borges – Membro Externo - UESC



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Ribeiro Baldan, Pesquisador**, em 03/04/2023, às 10:51 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gisele aparecida amaral labat (E), Usuário Externo**, em 03/04/2023, às 14:49 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jorge Tadao Matsushima (E), Usuário Externo**, em 03/04/2023, às 19:50 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudia Renata Borges (E), Usuário Externo**, em 04/04/2023, às 13:58 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valéria Cristina Fernandes (E), Usuário Externo**, em 06/04/2023, às 15:57 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **10926796** e o código CRC **710764A5**.

Referência: Processo nº 01340.002068/2023-30

SEI nº 10926796

Dedico este trabalho a Deus, a meus pais Vera Lúcia e Antônio Anael, aos meus irmãos Lucas e Gustavo e, ao meu esposo Thiago.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela minha saúde e por todas as minhas conquistas.

A meus pais Vera Lúcia e Antônio Anael por todo amor, apoio, incentivo, confiança e por me mostrarem a importância dos estudos em minha vida.

Aos meus irmãos Lucas Carvalho e Gustavo Carvalho por todo amor, apoio e companheirismo.

Ao meu esposo Thiago Fonseca pelo amor, carinho, compreensão e apoio em todos os momentos difíceis desta minha jornada.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan por me receber em seu grupo de pesquisa, pela orientação, por toda confiança que depositou em mim, pelos ensinamentos e pelo apoio prestado durante todo o período do doutorado.

Ao Dr. Jorge Tadao Matsushima pela orientação, por toda confiança que depositou em mim, por todos os ensinamentos e experiência compartilhados, pelo apoio, e pela amizade construída durante todo o período do doutorado.

À Dra. Gisele Aparecida Amaral-Labat pelos ensinamentos e experiências compartilhados, por sua generosidade, pela paciência, pela amizade e por todo apoio.

A todos os professores e pesquisadores do grupo de pesquisa Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais (MAPA) e do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais por todos os ensinamentos, apoio e discussões enriquecedoras.

Ao Dr. Luís Presley Serejo dos Santos pela realização das medidas de difração de raios X, efetuadas no Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais (NAPCEM), do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo, campus São José dos Campos.

A todos os meus amigos do grupo MAPA pela parceria, ajuda, amizade e por todos os momentos de descontração.

A todos os meus amigos de outras instituições, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA e Universidade de São Paulo - USP, Alan Santos, Manuella Munhoz, Alan Boss e Patrícia Almeida, que estiveram ao meu lado durante esta jornada, pela ajuda, pelo apoio e pelos momentos de alegria.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)) é reconhecida pela assistência durante os experimentos (Proposta XPS 20220413).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro concedido.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade, bem como pela infraestrutura que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

E agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta pesquisa de doutorado.

RESUMO

Este estudo tem como objetivo principal desenvolver materiais compósitos porosos por meio de rotas altamente sustentáveis, diferenciadas e inovadoras, versando sobre a reutilização integral de um resíduo tóxico, o licor negro kraft. Estes materiais constituem-se de matrizes carbonosas oriundas de resíduos e fontes renováveis, e ainda aborda a utilização de metais de baixo custo adicionados à matriz por processos simples que também possuem baixo custo. São explorados e demonstrados dois diferentes tipos de rotas que propiciem a formação de materiais compósitos verdes, de alto valor agregado, com a diminuição de reagentes sintéticos no processo. Os materiais produzidos foram aplicados na redução eletroquímica de CO_2 , uma técnica que está sendo amplamente estudada para a captura e conversão de CO_2 em produtos de valor agregado, visando diminuir os impactos do efeito estufa. Até onde sabemos, eletrocatalisadores com suporte carbonoso derivado de licor negro e/ou tanino para a redução de CO_2 ainda não foram relatados na literatura. O primeiro estudo é pioneiro na síntese de uma matriz carbonosa puramente sustentável, sem a utilização de reagentes sintéticos tóxicos para a reação de formação da matriz de carbono. Neste estudo, materiais compósitos formados por C e Sn, com diferentes teores de Sn, foram sintetizados por uma rota altamente inovadora e sustentável, em que licor negro e tanino foram utilizados como precursores da matriz carbonosa. Neste processo foram empregados *templates* ((poli (metacrilato de metila) (PMMA) e Pluronic F-127)) para a geração de porosidade; o reagente dimetilformamida para a incorporação de estruturas nitrogenadas e cloreto de estanho como precursor de Sn. Os materiais sintetizados foram caracterizados e a melhor atividade atingida na reação de redução eletroquímica de CO_2 foi da amostra MC-N-Sn-28, que possui o maior teor de Sn estimado (28 %), um maior recobrimento de Sn na matriz carbonosa, um maior percentual de mesoporos e planos cristalinos intensos com maior predominância de SnO. Além disso, foram observadas uma maior concentração de grupos N-piridínico e O-Sn neste material. No segundo estudo, outro tipo de compósito constituído de suporte carbonoso oriundo do licor negro kraft e nanopartículas de cobre foi produzido a partir do método de polimerização convencional resorcinol-lignina-formaldeído, seguido de uma rota de deposição eletroquímica de Cu. A rota de deposição eletroquímica apresentada é simples, de baixo custo, sem reagentes tóxicos e pioneira para adição de Cu em suporte carbonoso oriundo do licor negro kraft. Nesta abordagem, um método de evaporação do licor negro bruto foi explorado para se conseguir uma maior área superficial e maior volume de poros. O compósito C-Cu produzido exibiu atividade eletrocatalítica na ativação de CO_2 , resultante dos sítios ativos superficiais de Cu metálico incorporados a matriz carbonosa. Para ambos os estudos, foi verificado que os processos de síntese empregados foram satisfatórios para a incorporação de Sn ou Cu nas matrizes carbonosas. Além disso, a incorporação de Sn ou Cu aos suportes carbonosos foi crucial para aumentar a atividade catalítica nos processos eletroquímicos, em especial na redução eletroquímica de CO_2 .

Palavras-chave: Licor negro. Processos Sustentáveis. Tanino.
Eletrocatalisadores. Redução eletroquímica do CO₂.

DEVELOPMENT OF ELECTROCATALYSTS BY SUSTAINABLE SYNTHESSES: CHARACTERIZATION AND STUDY OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE

ABSTRACT

This work aims to develop porous composite materials through highly sustainable, differentiated, and innovative routes, with the integral use of toxic waste, kraft black liquor. These materials consist of carbonaceous matrices derived from waste and renewable sources and address the use of low-cost metals added to the matrix by simple and low-cost processes. Two different routes are explored for the formation of green composite materials, with high added value and reduction of synthetic reagents in the process. The materials produced were applied in the electrochemical reduction of CO₂, a technique that is being widely studied for the capture and conversion of CO₂ into value-added products, aiming to reduce the impacts of the greenhouse effect. To the best of our knowledge, electrocatalysts incorporated to a carbonaceous support derived from black liquor and/or tannin for CO₂ reduction have not yet been reported in the literature. The first study is a pioneer in the synthesis of a purely sustainable carbon matrix, without the use of toxic synthetic reagents for the carbon matrix formation. In this study, composite materials formed by C and Sn, with different Sn contents, were synthesized by a highly innovative and sustainable route, in which black liquor and tannin were used as precursors of the carbonaceous matrix. In this process, templates ((poly (methyl methacrylate) (PMMA) and Pluronic F-127)) were used to generate porosity; the dimethylformamide reagent for the incorporation of nitrogenous structures and tin chloride as a precursor of Sn. The synthesized materials were characterized, and the best activity achieved in the electrochemical reduction of the CO₂ reaction was from the MC-N-Sn-28 sample, which presented the highest estimated Sn content (28 %), a larger Sn coverage, a higher percentage of mesopores, and intense crystalline planes with a higher predominance of SnO. In addition, a higher concentration of N-pyridine and O-Sn groups were observed in this material. In the second study, a composite consisting of carbonaceous support derived from kraft black liquor and copper nanoparticles was produced through the conventional resorcinol-lignin-formaldehyde polymerization method, followed by an electrochemical Cu deposition route. The deposition route is simple, low cost, without toxic reagents, and a pioneer for the addition of Cu in carbonaceous support from kraft black liquor. In this approach, a crude black liquor evaporation method was explored to achieve a larger surface area and larger pore volume. The C-Cu composite exhibited electrocatalytic activity in CO₂ activation, resulting from surface active sites of metallic Cu incorporated into the carbonaceous matrix. For both studies, it was verified that the synthesis processes were satisfactory for the incorporation of Sn or Cu in the carbonaceous matrices. Furthermore, the incorporation of Sn or Cu into carbonaceous supports was crucial to increase the catalytic activity in electrochemical processes, especially in the electrochemical reduction of CO₂.

Keywords: Black liquor. Sustainable process. Tannin. Electrocatalysts.
Electrochemical reduction of CO₂.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Representação da estrutura da lignina e suas unidades monoméricas.....	12
Figura 2.2 – Representação da estrutura hierárquica da celulose.	13
Figura 2.3 – Unidades de flavonoides presentes em taninos condensados.....	15
Figura 2.4 – Sistema eletroquímico típico para a redução eletroquímica de CO ₂	21
Figura 3.1 – Fluxograma com as etapas do trabalho.	30
Figura 3.2 – Fluxograma com a rota experimental de obtenção dos materiais compósitos.	34
Figura 3.3 – Célula eletroquímica projetada para a redução eletroquímica do CO ₂	36
Figura 4.1 – Micrografias da amostra MC.	38
Figura 4.2 – Micrografias da amostra MC-N.....	39
Figura 4.3 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-7.....	41
Figura 4.4 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-14.....	42
Figura 4.5 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-28.....	43
Figura 4.6 – Espectros EDS dos compósitos.	45
Figura 4.7 – Mapeamento elemental dos compósitos por análise EDS.....	47
Figura 4.8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das matrizes carbonosas e compósitos.	52
Figura 4.9 – Distribuição de tamanhos de poros das matrizes carbonosas e compósitos.	53
Figura 4.10 – Espectros DRX das matrizes carbonosas e compósitos.	55
Figura 4.11 – Espectros Raman das matrizes carbonosas e compósitos.	58
Figura 4.12 – Espectros <i>survey</i> das matrizes carbonosas e compósitos.	60
Figura 4.13 – Espectros XPS de alta resolução das amostras MC e MC-N, (a) C1s, (b) O1s e (c) N1s.	62
Figura 4.14 – Espectros XPS de alta resolução dos compósitos, (a) C1s e (b) O1s.....	66
Figura 4.15 – Espectros XPS de alta resolução dos compósitos, (a) N1s e (b) Sn3d.....	69
Figura 4.16 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compósitos em atmosfera de N ₂	74
Figura 4.17 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compósitos em atmosfera de N ₂ e CO ₂	75
Figura 4.18 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compósitos em saturação de CO ₂	77

Figura 4.19 – Curvas de voltametria de varredura linear do compósito MC-N-Sn-28 em atmosfera de N ₂ e CO ₂	78
Figura 5.1 – Diagrama ilustrativo dos processos de obtenção do suporte carbonoso e compósito C-Cu.	88
Figura 5.2 – Micrografias das amostras C (a, b) e C-Cu (c, d).	90
Figura 5.3 – Espectro EDS do compósito C-Cu.	91
Figura 5.4 – Mapeamento elementar do compósito C-Cu.	92
Figura 5.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do suporte C.	96
Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de poros do suporte C.	96
Figura 5.7 - Espectros DRX do suporte C e compósito C-Cu.	97
Figura 5.8 - Curvas de voltametria de varredura linear do (a) suporte C e (b) compósito C-Cu em atmosfera de N ₂ e CO ₂	99
Figura 5.9 - Curvas de voltametria de varredura linear do suporte C e compósito C-Cu em atmosfera de CO ₂	100

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Área superficial e volume de poros das matrizes carbonosas e compósitos.	48
Tabela 4.2 – Propriedades de compósitos carbono-estanho.	49
Tabela 4.3 – Porcentagem elemental XPS dos componentes das matrizes carbonosas e compósitos.	60
Tabela 4.4 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros C1s das amostras MC e MC-N.	63
Tabela 4.5 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros O1s das amostras MC e MC-N.	64
Tabela 4.6 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros C1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.	67
Tabela 4.7 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros O1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.	68
Tabela 4.8 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros N1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.	70
Tabela 4.9 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros Sn3d das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.	71
Tabela 4.10 – Potenciais <i>onset</i> verificados nas medidas voltamétricas com borbulhamento de N ₂ e saturação de CO ₂	77
Tabela 4.11 – Teor sustentável de materiais carbonosos obtidos a partir de tanino e/ou licor negro.	82
Tabela 5.1 – Área superficial e volume de poros das amostras CBL16, C e C-Cu.	93
Tabela 5.2 – Propriedades de materiais carbonosos oriundos do licor negro. .	94
Tabela 5.3 – Comparação dos custos de folhas de Cu, Ag e Au com área de 25 cm ² e espessura de 0,25 mm (Sigma Aldrich).	101

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
1.1.	Objetivos 5
1.1.1.	Objetivo geral 5
1.1.2.	Objetivos específicos 5
1.2.	Divisão da tese 6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8
2.1.	Materiais carbonosos oriundos de biomassa 8
2.1.1.	Licor negro 10
2.1.2.	Tanino 14
2.2.	Redução eletroquímica do CO ₂ 17
2.2.1.	Eletrocatalisadores..... 21
2.2.2.	Eletrocatalisadores baseados em estanho suportado em carbono22
2.3.	Justificativa..... 26
3	METODOLOGIA 30
3.1.	Síntese dos eletrocatalisadores 31
3.1.1.	Precusores de carbono e <i>templates</i> 31
3.1.2.	Determinação do teor de cinzas do licor negro 31
3.1.3.	Procedimento experimental para a síntese dos materiais..... 32
3.2.	Caracterização dos materiais 34
3.3.	Confecção dos eletrodos..... 35
3.4.	Ensaio eletroquímico 36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES - COMPÓSITOS MC-N-Sn 37

4.1.	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	37
4.2.	Caracterização elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	44
4.3.	Propriedades texturais – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	47
4.4.	Difração de raios X	54
4.5.	Espectroscopia Raman	57
4.6.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X	59
4.7.	Atividade catalítica para a redução eletroquímica de CO ₂ – Análise voltamétrica	72
4.8.	Avaliação do teor sustentável da matriz carbonosa	81
5	ESTUDO DO COMPÓSITO C-Cu	85
5.1.	Metodologia	87
5.1.1.	Síntese do eletrocatalisador C-Cu	87
5.1.2.	Caracterização do eletrocatalisador C-Cu	88
5.1.3.	Confecção dos eletrodos e ensaios eletroquímicos dos eletrocatalisadores C-Cu	89
5.2.	Resultados e discussões – C e C-Cu	90
5.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	90
5.2.2.	Caracterização elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	91
5.2.3.	Propriedades texturais – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	92
5.2.4.	Difração de raios X	96
5.2.5.	Atividade catalítica para a redução eletroquímica de CO ₂ – Análise voltamétrica	97

6	CONCLUSÕES.....	102
7	TRABALHOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
	ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	122

1 INTRODUÇÃO

Materiais carbonosos funcionais, oriundos de fontes renováveis, como, a biomassa, têm sido amplamente estudados. A utilização deste tipo de matéria orgânica é uma alternativa sustentável na produção de materiais carbonosos porosos, pois a biomassa possui alto teor de carbono fixo devido à elevada quantidade de lignina presente na mesma. Além disso, a utilização de biomassa abrange outros apelos ambientais como a substituição de combustíveis fósseis e o tratamento de resíduos sólidos. Os materiais carbonosos derivados de biomassa possuem diversas aplicações, desde a produção de adsorventes até no seu emprego em processos catalíticos e biológicos, ou ainda em conversão e armazenamento de energia (YANG et al., 2019). No entanto, a maioria dos trabalhos envolvem a utilização de lignina extraída do licor, aumentando as etapas de obtenção e o custo final dos produtos. Neste trabalho é proposto a utilização integral do licor negro kraft, e o fenólico natural, tanino.

O licor negro é um subproduto tóxico devido ao seu teor alcalino (pH ~14), gerado em grandes quantidades nas indústrias de papel e celulose, comumente queimado em caldeiras para a produção de energia (FU et al., 2013; JALALIAN et al., 2018). A crescente fabricação de papel gera quantidades cada vez maiores deste resíduo, fazendo com que seja necessário buscar formas mais nobres para sua utilização. Uma forma eficiente e sustentável é na aplicação como matéria prima para a obtenção de produtos de maior valor agregado (MOREIRA et al., 2021). O licor negro é constituído basicamente de uma mistura aquosa alcalina, com predominância de lignina, resquícios de hemicelulose e matéria inorgânica (FOULET et al., 2016; AL-KAABI et al., 2019). A alta proporção de lignina no resíduo líquido possibilita a sua utilização e, conseqüentemente, o uso do licor negro em processos de síntese de materiais carbonosos (SEO et al., 2014; ZHU et al., 2020). O uso integral do licor negro, isto é, sem tratamentos de purificação e extração de lignina, é altamente viável, já que a ausência de etapas prévias de tratamento do licor negro facilita e diminui o custo do processo (ZHAO et al., 2020; AMARAL-LABAT et al., 2021a).

O extrato de tanino condensado, originado da extração de cascas de madeira, é uma fonte fenólica natural, renovável, de baixo custo e abundante, já utilizado industrialmente em curtume de couros e na produção de resinas. Este fenólico natural é amplamente explorado para a produção de materiais porosos (BRAGHIROLI et al., 2019). Além do seu uso como fonte de carbono, o tanino é um substituto promissor de fenólicos sintéticos, tóxicos e de alto custo como o resorcinol e o fenol (GRISHECHKO et al., 2013).

Os processos de síntese de materiais carbonosos que utilizam lignina e envolvem etapas de polimerização em sistemas contendo precursores sintéticos tóxicos como o formaldeído, fenol ou resorcinol são abordadas na literatura, porém o uso integral do licor negro é pouco explorado. Por outro lado, a produção de géis e espumas de carbono oriundos de tanino já envolvem metodologias consolidadas. Portanto, neste trabalho a utilização integral do licor negro em conjunto com a adição de um fenólico natural proporcionou a formação de matrizes carbonosas altamente renováveis e de baixo custo. A matriz carbonosa sustentável produzida foi empregada como suporte para sítios ativos gerados por meio da inserção de precursores de metais à síntese. Assim, a primeira rota de síntese deste estudo foi baseada na elaboração de compósitos de carbono e estanho (Sn) juntamente com a aplicação na redução eletroquímica de CO₂.

A rota utilizada para a produção dos compósitos C-Sn é simples, de baixo custo, sem o emprego de aparatos sofisticados evitando altas temperatura e pressão. Além disso, a produção dos compósitos foi otimizada para minimizar o número de várias etapas. Assim, os compósitos formados pela matriz carbonosa sustentável recoberta com Sn foram sintetizados em uma etapa reacional única (“*one-pot synthesis*”) sendo o precursor de Sn adicionado diretamente ao meio reacional de obtenção da matriz.

Este trabalho de doutorado é pioneiro na síntese de uma matriz carbonosa puramente sustentável. Até onde sabemos, não há estudos que tenham desenvolvido uma matriz carbonosa porosa constituída de licor negro e tanino, sem a utilização de reagentes sintéticos no meio reacional. Além disso,

eletrocatalisadores com suporte carbonoso derivado de licor negro e tanino para a redução de CO₂ ainda não foram relatados na literatura.

A redução eletroquímica de CO₂ é um processo que está sendo amplamente estudado para a captura e conversão de CO₂ em produtos de valor agregado, visando diminuir os impactos da alta concentração de CO₂ na atmosfera (LI; HUANG; LI, 2020). O sistema para a redução eletroquímica de CO₂ apresenta uma configuração simples, possibilitando a utilização de energia elétrica de fontes renováveis e grande potencial para emprego em larga escala na produção de produtos químicos, tais como combustíveis (KOU et al., 2020; LI; HUANG; LI, 2020) e gás de síntese em processos industriais (LIU et al., 2021). Porém, este processo ainda apresenta alguns desafios, como: a alta energia para a quebra das ligações do CO₂; a evolução de H₂, que é concorrente e compete com a redução de CO₂ em meio aquoso; e o direcionamento para a produção de um produto específico, já que muitos tipos diferentes podem ser formados. No sentido de contornar estes obstáculos, o desenvolvimento de materiais eletrocatalisadores ativos, seletivos e duráveis, é a base para tornar a redução eletroquímica de CO₂ um processo viável e eficiente (LI; HUANG; LI, 2020). Eletrocatalisadores baseados em Sn são promissores devido a seu baixo custo, obtenção simples e não toxicidade (CHEN; KANAN, 2012; CHEN; YAO; LIU, 2017; WANG; NIU; WANG, 2018). Além disso, o formiato, considerado um importante portador de energia, é o principal produto obtido em eletrocatalisadores baseados em Sn (QIAN et al., 2020). A adição de um suporte carbonoso poroso sustentável contribui para a dispersão de sítios ativos e promove o processo de difusão do CO₂ (YU et al., 2017).

Outro estudo paralelo, apresentado nesta tese, envolveu o desenvolvimento de eletrocatalisadores constituídos de suporte carbonoso oriundo do licor negro kraft e nanopartículas de Cu. Nesta abordagem, o processo de polimerização convencional pelo sistema resorcinol-lignina-formaldeído é apresentado como uma outra opção para o desenvolvimento de eletrocatalisadores. Apesar de se basear em uma rota de síntese convencional, este segundo estudo tem como inovação uma etapa prévia de evaporação do licor negro bruto e, também, é

pioneiro na deposição eletroquímica de cobre em suporte carbonoso oriundo do licor negro. A etapa de evaporação do licor consiste em aumentar o seu teor de sólidos para se alcançar uma maior área superficial e maior volume de poros. A rota de deposição superficial de cobre é simples, de baixo custo e sem uso de reagentes tóxicos. O cobre também tem uma grande importância no campo da redução de CO₂, pois, diferentemente de outros metais, os materiais a base de cobre podem catalisar as reações de conversão de CO₂ em álcoois e hidrocarbonetos, produtos de alto teor energético para diversas aplicações (LEE; HONG; LEE, 2017; YAN et al., 2021).

A utilização de CO₂ no presente trabalho é uma abordagem estratégica na condição de diminuição de emissão de gases de efeito estufa, pois envolveria a reutilização de um resíduo para a redução de um poluente. A emissão de CO₂ foi recentemente relatada na conferência sobre mudanças climáticas, a COP 27. Portanto, este trabalho apresenta relevância tecnológica neste contexto, pois envolve diferentes estratégias: (I) o aproveitamento de um resíduo industrial para produção de materiais de maior valor agregado, estimulando assim a produção de materiais verdes; (II) a produção de eletrocatalisadores por meio de sínteses altamente sustentáveis e com utilização de fontes renováveis; (III) estudo e aplicação de técnicas para o sequestro de CO₂ e sua conversão em produtos de maior valor agregado.

Além da inovação nos processos de síntese, este estudo é pioneiro na aplicação da redução eletroquímica de CO₂ no grupo de pesquisa MAPA (Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais). Desta forma, o presente estudo lança o interesse para o aprimoramento da tecnologia no desenvolvimento e utilização de materiais sustentáveis em dispositivos direcionados a aplicações aeroespaciais. O aperfeiçoamento do sistema de redução do CO₂ possibilitaria uma possível união deste sistema com outros dispositivos de armazenamento de energia, como as células combustíveis, de forma que os produtos obtidos na conversão de CO₂ possam ser utilizados para abastecer estas células.

Neste trabalho, os compósitos produzidos foram testados como eletrocatalisadores na redução eletroquímica de CO₂. No entanto, estes

materiais são promissores para diversas aplicações nas áreas aeroespacial e sobretudo nos campos que envolvam a utilização de materiais avançados, como, processos catalíticos, sensores de gás, biosensor eletroquímico e dispositivos de armazenamento de energia. A gama de aplicações promissoras para estes materiais se deve à versatilidade da rota utilizada, em que diversos parâmetros de síntese podem ser variados e otimizados no processo reacional, com o intuito de atender as atuais demandas sócio-econômicas e ambientais visando um produto renovável, de baixo custo e elevado valor tecnológico.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo e desenvolvimento de eletrocatalisadores por meio de rotas de síntese simples e sustentáveis e com a utilização de resíduo e fontes renováveis. O estudo baseia-se na investigação das propriedades dos materiais sintetizados por meio de diversas técnicas de caracterização e ensaios eletroquímicos aplicados à redução eletroquímica de CO₂.

1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar compósitos formados por matriz carbonosa porosa sustentável e Sn;
- Sintetizar as matrizes carbonosas sustentáveis para efeitos de comparação;
- Variar a proporção de Sn e incorporar estruturas nitrogenadas na estrutura dos compósitos;
- Investigar a morfologia, composição e porosidade dos materiais C-N-Sn por meio de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e isothermas de adsorção/dessorção de N₂;

- Investigar as propriedades estruturais dos materiais C-N-Sn por meio da difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman;
- Investigar a composição química de superfície dos materiais C-N-Sn por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Confeccionar os eletrodos e montar o aparato experimental dos ensaios eletroquímicos;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais C-N-Sn por meio de ensaios eletroquímicos (voltametria);
- Sintetizar um compósito formado por matriz carbonosa sustentável e nanopartículas de cobre (C-Cu), por meio de deposição eletroquímica;
- Investigar as propriedades morfológicas, texturais, químicas, estruturais e eletrocatalíticas do compósito C-Cu.

1.2. Divisão da tese

- Capítulo 2: Revisão Bibliográfica com uma revisão sucinta que explora o estado da arte dos materiais renováveis, sínteses, eletrocatalisadores e processos de redução eletroquímica de CO₂.
- Capítulo 3: Procedimentos Experimentais com a descrição das metodologias de síntese e caracterização dos materiais C-N-Sn.
- Capítulo 4: Apresentação e discussão dos resultados obtidos para os materiais C-N-Sn.
- Capítulo 5: Estudo paralelo do material C-Cu, abrangendo uma breve introdução, metodologia, resultados e discussões.
- Capítulo 6: Conclusões finais.
- Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros.

- Referências Bibliográficas.
- Anexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais carbonosos oriundos de biomassa

A biomassa é uma fonte renovável promissora, de grande disponibilidade, que pode ser convertida em produtos sólidos, líquidos e gasosos. Ela é formada por produtos biológicos complexos disponíveis naturalmente e pode ser processada para gerar energia e conter a poluição (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). A composição química da biomassa é dependente da espécie, das condições de crescimento e da localização geográfica, sendo constituída basicamente de carbono, oxigênio, enxofre, nitrogênio e pequenas quantidades de metais (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

Materiais carbonosos funcionais podem ser produzidos a partir da conversão de biomassa, por meio de processos biológicos, químicos e termoquímicos (YANG et al., 2019). A biomassa possui alto potencial de conversão em carbono e engloba fontes a base de plantas, excrementos de animais, resíduos industriais e agrícolas e lodo de esgoto (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; YANG et al., 2019). A utilização de biomassa é uma alternativa sustentável que vem recebendo grande atenção devido ao seu potencial para substituição de combustíveis fósseis e tratamento de resíduos sólidos. As principais aplicações são como adsorventes de CO₂, em processos catalíticos e biológicos e, em conversão e armazenamento de energia (YANG et al., 2019).

A pirólise e a carbonização hidrotermal são as técnicas mais utilizadas para a conversão de biomassa em materiais carbonosos e podem ser selecionadas de acordo com a biomassa utilizada e as propriedades requeridas para o produto. O conteúdo de umidade é um dos parâmetros para a escolha da técnica, em que, para a biomassa menos úmida se aplica a pirólise, e a biomassa com mais umidade pode ser convertida por meio da carbonização hidrotermal. Além disso, diferentes combinações nos processos de síntese podem originar uma infinidade de características diferentes no produto final, como a área superficial, grupos funcionais de superfície, porosidade e hidrofobicidade. As condições do processo que podem determinar estas características finais do material são: o

tipo da matéria-prima, temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e pressão (YANG et al., 2019).

A pirólise é utilizada não apenas para a produção de carvão, mas também para a obtenção de óleo, gases e substâncias semelhantes ao alcatrão (YANG et al., 2019). Este processo termoquímico de degradação de matéria orgânica numa faixa de temperatura de 400-1200 °C, ocorre em atmosfera inerte, ou seja, livre de oxigênio, garantindo assim que a combustão não ocorra (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; YANG et al., 2019). Duas importantes etapas constituem o processo de pirólise, sendo a primeira caracterizada por desidratação, descarboxilação e/ou desidrogenação dos componentes voláteis com a produção do bio-óleo, seguido do craqueamento de hidrocarbonetos pesados com a formação do carvão ou gases (YANG et al., 2019). As principais vantagens da pirólise são: utilização de diversos tipos de matéria-prima; flexibilidade das condições operacionais que podem ser selecionadas de acordo com o produto e textura desejados e; considerada ambientalmente sustentável, já que os produtos contêm baixa quantidade de enxofre e gases NO_x (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

A carbonização e a ativação são tratamentos térmicos de conversão de derivados orgânicos em materiais carbonosos. A carbonização consiste no aquecimento de matéria orgânica entre 600-1000 °C, em atmosfera inerte. O processo de ativação, empregado para melhorar as propriedades texturais, possui duas categorias, ativação física e ativação química. Na ativação física, CO₂ ou vapor são introduzidos ao forno contendo a matéria orgânica, com temperatura na faixa de 700-900 °C. Na ativação química, agentes químicos como H₃PO₄, KOH, NaOH, ZnCl₂, entre outros, são adicionados à matéria orgânica e, o processo térmico ocorre em temperaturas entre 400 e 800 °C (BRAGHIROLI et al., 2019).

Outro processo termoquímico comumente utilizado é a carbonização hidrotermal, que permite a conversão de biomassa em materiais carbonosos funcionalizados, sob condições brandas de processamento. Basicamente, uma mistura contendo biomassa e água é aquecida na faixa de 150-350 °C, sob

pressão autógena. Além de proporcionar o meio reacional, a água dissolve alguns gases produzidos, minimizando a poluição atmosférica. Assim, resíduos agrícolas ou urbanos, com alto teor de umidade, podem ser utilizados, ampliando o campo de materiais renováveis. Assim como na pirólise, hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação são as etapas predominantes da reação hidrotermal. A principal desvantagem associada a esta técnica é a baixa área superficial e porosidade atingidas, fazendo com que seja necessário introduzir ativação física ou química ao processo, tornando-o desfavorável para algumas aplicações (CAO et al., 2013; GAO et al., 2016; YANG et al., 2019).

A seguir serão apresentados dois tipos de biomassa renovável que podem ser aplicadas na produção de materiais carbonosos: licor negro kraft (constituído de lignina) e tanino.

2.1.1. Licor negro

O licor negro kraft é um subproduto tóxico das indústrias de papel, gerado no processo de polpação kraft (FU et al., 2013; TIAN; ZHOU, 2022). Este método de polpação se baseia na quebra das ligações da lignina com a celulose pela ação de um solvente alcalino (licor branco) a base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (KAI et al., 2016). Este processo gera lignina de cadeias menores e solúveis em água (KAI et al., 2016), com mais grupos fenólicos e uma estrutura C-C mais condensada (YANG et al., 2019) e, com alto teor de enxofre (1-2% em peso) (KAI et al., 2016). No processo kraft são geradas 10 toneladas de licor negro para cada tonelada de celulose produzida (AL-KAABI et al., 2019). O licor negro formado nesse processo é constituído de uma mistura alcalina aquosa que contém lignina e resquícios de hemicelulose (FOULET et al., 2016). Além disso, o licor negro kraft é constituído por sólidos e matéria inorgânica oriunda do cozimento (AL-KAABI et al., 2019).

O licor negro é comumente empregado em caldeiras para produção de energia e abastecimento da própria planta industrial (JALALIAN et al., 2018; MOREIRA et al., 2021). Porém, a crescente demanda por papel faz com que seja gerada

quantidades cada vez maiores deste resíduo e uma alternativa eficiente e sustentável é a sua transformação em produtos de valor agregado, já que possui uma grande quantidade de lignina em sua composição, o que o torna uma fonte fenólica promissora (MOREIRA et al., 2021). Os resíduos industriais de fábricas de papel estão entre as principais fontes de lignina (YANG et al., 2019), pois a cada 50 milhões de toneladas produzidas anualmente, cerca de 5% são aplicados comercialmente (aditivos, dispersantes e surfactantes), sendo o restante descartado como resíduo em sistemas aquáticos ou queimado como combustível (YANG et al., 2020).

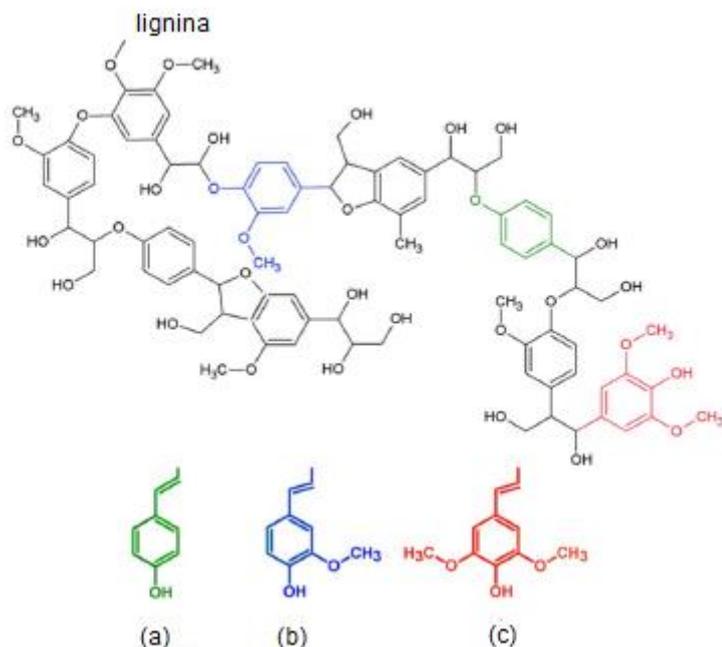
O alto conteúdo de carbono, a alta estabilidade térmica, a rigidez e as propriedades antioxidantes, tornam a lignina promissora para o desenvolvimento de produtos de valor agregado para diversas aplicações (KAI et al., 2016). A alta reatividade da lignina (SEO et al., 2014) e seu alto conteúdo de carbono (ZHU et al., 2020) possibilitam a utilização do licor negro para a produção de materiais carbonosos porosos (FONSECA et al., 2022). Adicionalmente, o teor fenólico da lignina torna-o um substituto de fenol em espumas fenólicas e, também, a abundância dos grupos funcionais em sua composição possibilita modificações químicas, gerando blocos de construção para diversas rotas sintéticas (JALALIAN et al., 2018).

A lignina é um biopolímero aromático, de estrutura complexa, considerada o segundo maior polímero natural depois da celulose (YANG et al., 2019; LI et al., 2022a). Ela é formada por uma estrutura heterogênea e amorfa situada nas paredes celulares de plantas vasculares, age no fortalecimento dessas paredes, regula o transporte de água e possui ação antibacteriana (KAI et al., 2016).

A estrutura polimérica da lignina possui grupos metoxilo, hidroxil fenólicos e alguns grupos aldeídos terminais, sendo o hidroxil fenólico o grupo mais reativo da lignina (KAI et al., 2016). Estes grupos aromáticos são constituídos de várias unidades de fenilpropano ligadas entre si (LI et al., 2022a), incluindo blocos de construção formados por álcool p-cumarílico, coniferil e sinapil, conforme mostrado na Figura 2.1. A polimerização destas unidades origina as estruturas p-hidroxifenil, guaiacil e siringil (KAI et al., 2016). A proporção dos monômeros e

o teor de lignina variam de acordo com a espécie vegetal e com o método de extração (WIKBERG et al., 2015), que pode ser de fontes botânicas ou de processo químico de polpação (KAI et al., 2016).

Figura 2.1 – Representação da estrutura da lignina e suas unidades monoméricas.

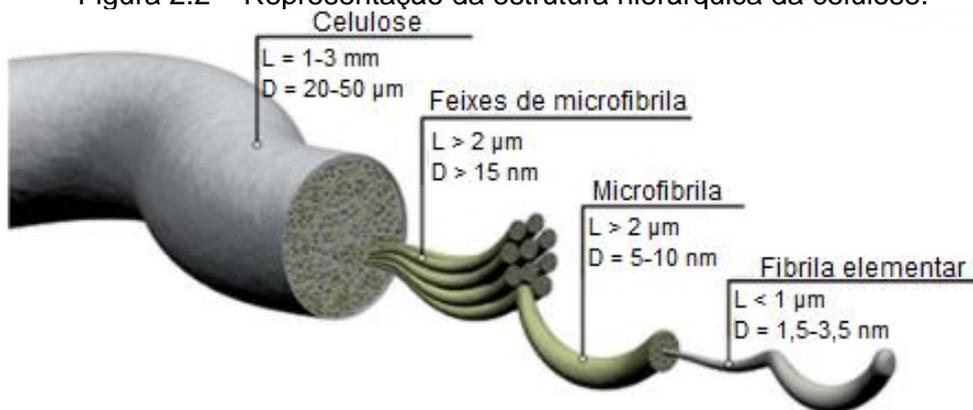


(a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapil.

Fonte: Adaptada de Serrano et al. (2019).

Além de lignina, o licor negro kraft é constituído também de resquícios de celulose e hemicelulose, as quais podem participar de reações de polimerização na obtenção de materiais carbonosos (AMARAL-LABAT et al., 2021a). A celulose, polímero natural mais abundante, é formada por cadeias conectadas que podem se alinhar em paralelo e formar estruturas fibrilares, criando-se uma rede fibrosa por ligações de hidrogênio (YANG et al., 2019). As unidades básicas se distribuem em uma estrutura hierárquica dentro da fibra, conforme mostrado na Figura 2.2, com variações de comprimento e diâmetros, a fibrila elementar, microfibrilas e feixes de microfibrila, resultando em mesoporos dentro da fibra (ZHU et al., 2014; YANG et al., 2019). A hemicelulose tem sua composição variada de acordo com a espécie, consistindo em heteropolímeros, como xilanas, mananas, xiloglucanas e glucomanas (YANG et al., 2019).

Figura 2.2 – Representação da estrutura hierárquica da celulose.



Fonte: Adaptada de Zhu et al. (2014).

O uso integral do licor negro é vantajoso, já que a extração de lignina do licor engloba várias etapas que dificulta e encarece o processo, com a utilização de ácidos e etapas adicionais de secagem (ZHAO et al., 2020), ou outros métodos, como, extração por solvente de alto ponto de ebulição, extração por filtração e extração por floculante (ZHANG et al., 2011). Além disso, o uso integral do licor possibilita o aproveitamento dos outros componentes presentes, como, sais inorgânicos (ZHAO et al., 2020), celulose e hemicelulose (AMARAL-LABAT et al., 2021a).

As espumas estão entre os materiais produzidos a partir de licor negro. Jalalian et al. (2018) produziram espumas a partir da agitação mecânica do licor negro expostas em infusões mecânicas de ar, na presença de reticulante e surfactante. As espumas foram submetidas à pirólise, que resultou em uma rede de macroporos interconectados. Merle et al. (2019) apresentaram uma metodologia para o preparo de espumas isolantes macroporosas a base de lignina proveniente do licor negro e tanino. O preparo se baseou em agitação mecânica e cura, em que várias combinações das formulações foram testadas.

Monólitos rígidos macroporosos, com alta área superficial e boas propriedades elétricas foram preparados a partir do uso integral do licor negro kraft, a partir de emulsificação, seguido de reticulação e pirólise (FOULET et al., 2016). Materiais carbonosos feitos a partir de licor negro bruto ou lignina extraída do licor negro também são encontrados em aplicações ambientais, como adsorventes para

metais tóxicos (GAO et al., 2013) e contaminantes orgânicos (GUSTAFSSON et al., 2017), e eletrodos para supercapacitores (LIU et al., 2019). Além destas, materiais carbonosos derivados do licor negro foram aplicados para absorção eletromagnética (VERGARA et al., 2019; BISPO et al., 2021) e como suporte eletrocatalítico para células combustíveis (AMARAL-LABAT et al., 2021a).

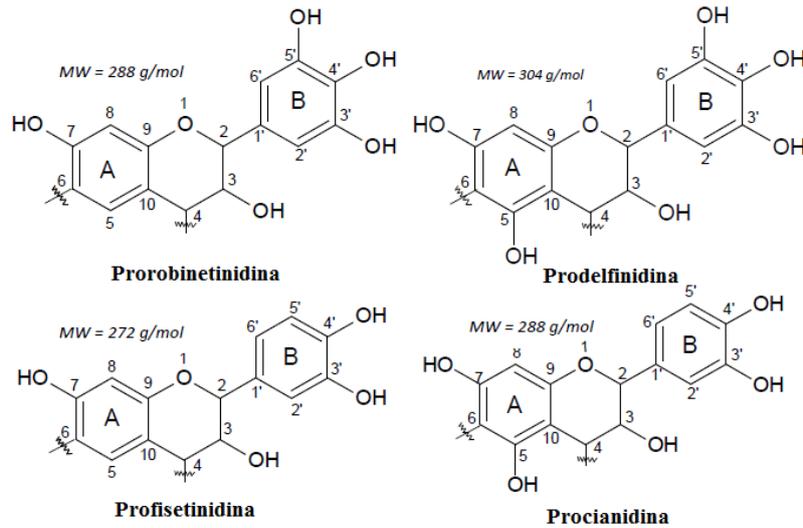
2.1.2. Tanino

Outra fonte fenólica renovável é o tanino, localizado no citoplasma de células vegetais, possui um alto teor de flavonoides, com uma associação de unidades de polihidroxifenóis (BRAGHIROLI et al., 2019; MOREIRA et al., 2021). É considerado um dos compostos da biomassa mais abundante, ficando atrás da celulose, hemicelulose e lignina. Com base em seu monômero, existem duas classes de tanino, os chamados taninos hidrolisáveis e os taninos poliflavonoides condensados. Estes últimos são obtidos a partir de casca triturada ou cavacos de madeira, compreendem mais de 90% da produção anual de tanino, possuem alta reatividade e, baixo custo, tornando-os mais interessantes para a preparação de adesivos, resinas e géis (BRAGHIROLI et al., 2019).

Dentre os taninos condensados, o extrato de mimosa é uma das maiores fontes comerciais e em sua estrutura química coexistem cada uma das quatro combinações de resorcinol e floroglucinol (anéis A) com catecol e pirogalol (anéis B), conforme apresentado na Figura 2.3. Cerca de 70% da parte fenólica do tanino é constituída de robinetidinina, baseados no anel A do resorcinol e anel B do pirogalol. O padrão secundário, cerca de 25% da fração polifenólica, é baseado na fisetidinina, anéis A de resorcinol e anéis B de catecol. Paralelo a estes dois padrões, existem grupos menores de combinações de anéis A e B (BRAGHIROLI et al., 2019).

O processo de extração de tanino consiste em extração de água quente em contracorrente (70-90 °C), com adição de pequenas quantidades de sulfito ou metabissulfito de sódio e, às vezes, adição de bicarbonato de sódio. O rendimento da extração está em torno de 28-33% do peso original da casca ou madeira utilizados (BRAGHIROLI et al., 2019).

Figura 2.3 – Unidades de flavonoides presentes em taninos condensados.



Fonte: Adaptada de Braghioli et al. (2019).

Materiais porosos a base de géis de tanino são normalmente sintetizados por rotas sol-gel. Primeiramente, ocorre uma reação de adição entre o tanino e um reticulante (aldeído), seguido por reações de policondensação que origina a reticulação de partículas e, por fim, um aglomerado de tamanho macroscópico é formado por meio do crescimento das cadeias poliméricas (gelificação). O gel formado é um sistema semi-sólido que contém uma rede de nódulos esféricos interconectados por gargalos estreitos, contidos em um meio solvente. O pH influencia a formação dos nódulos, sendo que um meio ácido leva à formação de uma cadeia tridimensional com grandes nódulos, formando maiores volumes de poros com poros maiores. Por outro lado, um material sem porosidade é desenvolvido em condições alcalinas. A rede formada na etapa de gelificação é altamente flexível e propicia que as cadeias se movam umas em relação às outras, ligações covalentes e cruzadas ocorrem dentro da rede principal. Uma etapa chamada de envelhecimento antecede a etapa de secagem, a qual garante a máxima formação de reticulações e evolução de porosidade a partir de vazios gerados pela evaporação da água (BRAGHIROLI et al., 2019).

Propriedades texturais específicas em materiais porosos podem ser conseguidas de acordo com a escolha do método de secagem, que compreende a secagem em condições ambientais, com congelamento ou em condição

supercrítica. Quando a secagem ocorre em condições ambientais tem-se a secagem subcrítica; se condições de congelamento são induzidas pela liofilização, criogéis são formados; e, por último, aerogéis são obtidos por meio de secagem supercrítica, com aumento de pressão e temperatura além do ponto crítico de um fluido. Em relação a aparência final, o xerogel apresenta um encolhimento considerável, o criogel contém fissuras e o volume e porosidade são preservados no aerogel (BRAGHIROLI et al., 2019).

O conjunto resorcinol-formaldeído é amplamente empregado para a síntese de géis orgânicos, como, aerogel de carbono (GRISHECHKO et al., 2013; ALSHRAH; NAGUIB; PARK, 2018; LI et al., 2019), espumas de carbono (PARK et al., 2015; SUN et al., 2021) e resinas (ZHANG et al., 2015a; NUR et al., 2017). O alto custo do resorcinol é um obstáculo para a produção em larga escala desses materiais e, assim, a busca por compostos fenólicos de baixo custo e sustentáveis se faz necessária (GRISHECHKO et al., 2013). O extrato tanino *Acacia mearnsii* já se mostrou como um substituto promissor para o resorcinol em sínteses de aerogéis, criogéis (GRISHECHKO et al., 2013) e xerogéis (MEDEIROS et al., 2022). O tanino possui um custo menor que precursores sintéticos, sendo em torno de 39 e 86 vezes menor comparado ao resorcinol e fenol, respectivamente (AMARAL-LABAT et al., 2021b; MEDEIROS et al., 2022).

Muitas pesquisas têm sido realizadas para a obtenção de materiais carbonosos via processos sustentáveis e com fontes renováveis (LI et al., 2022a). Este trabalho está entre estas pesquisas e, conforme será explorado mais adiante, além da utilização integral do licor negro kraft, o tanino (*Acacia mearnsii*) será utilizado como precursor de carbono e substituto do resorcinol na síntese.

Até o presente momento foram encontrados dois trabalhos na literatura que utilizaram licor negro e tanino na síntese de materiais carbonosos, mas, com a utilização de formaldeído no processo. Moreira et al. (2021) produziram material carbonoso de base biológica, utilizando-se licor negro kraft e tanino, via processo hidrotermal. Formaldeído e hidróxido de sódio também foram introduzidos na síntese e, para fins de comparação, a carbonização ocorreu via processo hidrotermal e via pirólise. Os materiais obtidos foram aplicados como

adsorventes na remoção de fármacos. Em outro trabalho, resina fenólica biológica foi produzida por método sol-gel, seguido de pirólise, a partir da mistura de licor negro kraft, tanino e formaldeído. A resina foi aplicada como adsorvente para a remoção de fármacos (MOREIRA et al., 2022).

Materiais carbonosos podem ser aplicados no sequestro de carbono, armazenamento de energia, como adsorvente, suporte catalítico e sensores (MOREIRA et al., 2021). Neste trabalho, o material carbonoso poroso oriundo de licor negro bruto e tanino será aplicado como suporte eletrocatalítico para a redução eletroquímica de CO₂. Este processo está sendo amplamente estudado e será detalhado a seguir.

2.2. Redução eletroquímica do CO₂

O aumento das atividades humanas desde a revolução industrial tem dificultado a ocorrência natural do ciclo de carbono, o qual propicia um fluxo constante de carbono entre atmosfera, oceano e terra. O rompimento desse equilíbrio leva à um aumento rápido da concentração de CO₂ na atmosfera e causa impactos ambientais negativos, como, o aquecimento global e a acidificação dos oceanos. A adoção de fontes de energia renováveis e o desenvolvimento de técnicas que além de capturar o CO₂ da atmosfera, promova a sua reutilização, são formas de amenizar os impactos citados (LI; HUANG; LI, 2020).

As técnicas eletroquímica, fotoquímica, termoquímica e bioquímica têm sido exploradas para transformar CO₂ em produtos químicos e combustíveis (LI; HUANG; LI, 2020). Dentre elas, a redução eletroquímica de CO₂ se destaca por apresentar uma configuração experimental simples, condições de operação moderadas, forte manobrabilidade, alta eficiência de conversão, grande potencial para emprego em larga escala e possibilidade de utilização de energia elétrica de fontes renováveis (KOU et al., 2020; LI; HUANG; LI, 2020). No entanto, esta técnica apresenta algumas dificuldades a serem vencidas, como por exemplo, alta energia necessária, pois, a molécula de CO₂ possui uma alta estabilidade termodinâmica, sendo que a ligação dupla C=O possui uma energia de ligação consideravelmente alta (750 kJ/mol) comparado às ligações C-C (336

kJ/mol), C-O (327 kJ/mol) e C-H (411 kJ/mol) (LI; HUANG; LI, 2020). Dessa forma, é primordial a utilização de eletrocatalisadores a fim de diminuir a alta barreira de ativação e promover a cinética de reação (LI; HUANG; LI, 2020). Outro desafio encontrado é direcionar a seletividade para um produto específico e economicamente viável, já que uma ampla variedade de produtos, como, CO, formiato/ácido fórmico, CH₄, C₂H₄, etanol, entre outros, podem ser obtidos (LI; HUANG; LI, 2020). Ainda, em relação à seletividade, outro problema encontrado é a reação de evolução de hidrogênio, que em geral apresenta uma cinética mais rápida e concorre com a redução do CO₂ (LI; HUANG; LI, 2020).

O desenvolvimento de materiais eletrocatalisadores ativos, seletivos e duráveis, é a base para tornar a redução eletroquímica de CO₂ um processo viável e eficiente, e, superar os obstáculos apresentados. Os estudos pioneiros foram iniciados há trinta anos com o emprego de diferentes metais e, atualmente, se apresenta como uma pesquisa interdisciplinar e que atrai pesquisadores de diversas áreas do conhecimento, como, ciência dos materiais, química e física (LI; HUANG; LI, 2020).

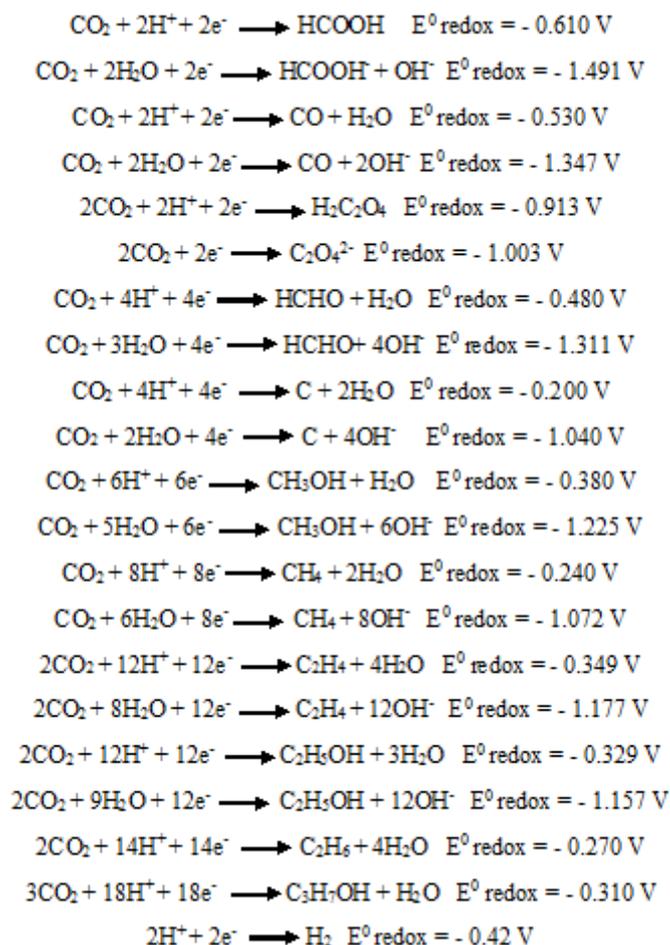
A redução eletroquímica de CO₂ ocorre na interface eletrodo-eletrólito e, basicamente, esse processo catalítico segue três etapas principais (SUN et al., 2017; FAN et al., 2018):

- i) Adsorção química de CO₂ na superfície do catalisador (catodo).
- ii) Transferência de elétrons e/ou migração de prótons para a quebra de ligações C-O e/ou formação de ligações C-H, ou ligações C-C.
- iii) Rearranjo de produtos das reações seguido por dessorção da superfície do eletrodo e difusão em eletrólito.

A redução direta de CO₂ em meio aquoso (pH 7) é altamente desfavorável. Esta etapa envolve a transferência de um elétron para a formação do radical (*CO₂⁻) em um potencial redox negativo de -1,90 V (versus o eletrodo padrão de hidrogênio) (SUN et al., 2017; FAN et al., 2018). A redução eletroquímica de CO₂ pode ocorrer por meio de diferentes reações e podem ser formados até 16

produtos diferentes, que se diferenciam pela quantidade de elétrons e prótons transferidos. Alguns dos produtos formados são: CO, HCOOH, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e C₂H₅OH (SUN et al., 2017).

A seguir, são apresentadas algumas das equações e potenciais de redução do CO₂ (versus eletrodo padrão de hidrogênio em pH 7) (SUN et al., 2017):



Alguns fatores podem provocar mudanças nas características das equações apresentadas, os quais incluem-se tipos de eletrocatalisadores (composição, tamanho, forma, estado de oxidação e estrutura cristalográfica), eletrólitos (cátion, ânion, concentração e pH), temperatura, pressão e potencial aplicado (SUN et al., 2017).

Além da barreira termodinâmica, a cinética da redução eletroquímica de CO₂ é dependente da concentração de prótons na solução. Assim, os eletrocatalisadores necessitam de sítios ativos que transfiram elétrons e que

estejam próximos à sítios que fornecem prótons. A hidrogenação de intermediários constituídos por um carbono na composição, como, por exemplo, o *CO , é cineticamente mais favorável do que a formação de ligações C-C, o que limita a produção de hidrocarbonetos (SUN et al., 2017).

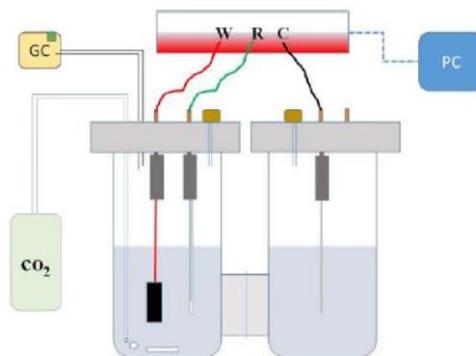
Os eletrólitos constituem o meio para a transferência de elétrons e prótons (e^-/H^+), e, o tipo, a concentração e a presença de impurezas afetam a atividade catalítica e a seletividade (SUN et al., 2017; FAN et al., 2018). Dentre os tipos, podem ser empregados eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos. Na redução eletroquímica de CO_2 , os tipos de eletrólitos mais utilizados são os aquosos formados por ácidos fracos ou soluções alcalinas contendo sais inorgânicos com ânions HCO_3^- , SO_4^{2-} ou Cl^- e cátions Na^+ e K^+ (SUN et al., 2017; FAN et al., 2018). Os cátions podem afetar a concentração de espécies carregadas próximas ao eletrodo, impactando a seletividade e a densidade de corrente. O tamanho dos cátions pode afetar a seletividade, sendo que cátions grandes podem suprimir a evolução de H_2 e, já mostraram ser seletivos para a formação de $HCOOH$ em eletrodo de Hg, C_2H_4 em eletrodo de cobre, e CO em eletrodo de Ag (MURATA; HORI, 1991; THORSON; SIIL; KENIS, 2013; SUN et al., 2017). Espécies aniônicas (Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , e $H_2PO_4^-$) afetam o pH no eletrodo e, conseqüentemente, a formação dos produtos. Um pH local alto inibe a evolução de hidrogênio, devido à baixa concentração de prótons (SUN et al., 2017).

Geralmente, estudos de revisão mostram uma alta predominância de eletrólitos constituídos de $KHCO_3$ nas reações de redução eletroquímica de CO_2 (SUN et al., 2017; FAN et al., 2018; MA et al., 2019; LI; HUANG; LI, 2020). Ânions HCO_3^- agem como fonte de prótons e, em equilíbrio com as moléculas de CO_2 dissolvidas, atuam também como fornecedores de espécies reagentes (FAN et al., 2018).

Com relação a configuração do sistema, a estrutura típica para a redução eletroquímica de CO_2 consiste em uma célula formada por anodo e catodo dispostos em duas câmaras separadas por uma membrana condutora de íons. No anodo, água é oxidada em oxigênio molecular, ao passo que CO_2 é reduzido

em partes de carbono no catodo. Um potencial externo é necessário para conduzir a reação geral (LU; JIAO, 2016). A Figura 2.4 ilustra um sistema eletroquímico típico para a redução eletroquímica de CO₂, sendo evidenciados as ligações dos eletrodos com o potenciostato (W, R e C), e a inserção de CO₂ na câmara do catodo.

Figura 2.4 – Sistema eletroquímico típico para a redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: Yu et al. (2017).

Diversas configurações de células eletroquímicas têm sido estudadas e os dois tipos mais comuns são: célula eletroquímica tipo-H e célula de fluxo contínuo. A primeira é formada por dois compartimentos e três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo), as câmaras anódicas e catódicas são separadas por um condutor de prótons ou uma membrana polimérica de troca iônica. Esta configuração tipo-H permite a condutividade iônica e previne o transporte de produtos catódicos para o anodo. As células de fluxo contínuo são normalmente formadas por eletrodos de difusão de gás e permitem detectar os produtos formados em tempo real. Nesta configuração, catodo e anodo podem ser testados usando um eletrodo de referência externo (SUN et al., 2017).

2.2.1. Eletrocatalisadores

Desde os trabalhos pioneiros em 1980 e 1990 com eletrodos metálicos, muitos avanços têm sido feitos para o desenvolvimento de eletrocatalisadores que propiciem maior seletividade dos produtos formados e menor energia de ativação no processo de redução eletroquímica de CO₂ (MA et al., 2019). No

entanto, este processo ainda enfrenta dificuldades devido ao sobrepotencial alto (em torno de 1.0 V), baixa densidade de corrente, baixa eficiência faradaica, cinética de transferência de elétrons lenta, seletividade insatisfatória e desativação de eletrodos em menos de 100 horas, limitando o uso prático e comercialização tecnológica. Além disso, quando em meio aquoso, a redução de CO₂ enfrenta ainda a competição da reação de evolução de hidrogênio (SUN et al., 2017; WANG; NIU; WANG, 2018; MA et al., 2019). Dentro desse contexto, esforços são necessários para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores, mais eficientes, robustos e seletivos (MA et al., 2019).

No sentido de melhorar a eficiência nos processos de redução eletroquímica do CO₂, têm sido desenvolvidos eletrocatalisadores formados por metais nanoestruturados (WANG; NIU; WANG, 2018). Com base em produtos primários e na energia de ligação de intermediários, os catalisadores metálicos são classificados em três grupos principais. O primeiro grupo inclui a formação de CO como produto primário de reação em Au, Ag, Zn e Pd. Ácido fórmico e formiato são produzidos em eletrodos formados por catalisadores do segundo grupo, tais como Sn, Pb, Hg, In e Bi. O terceiro grupo é representado pelo Cu e a redução de CO₂ favorece a produção de metano, etileno, etanol e acetato (WANG; NIU; WANG, 2018; LI; HUANG; LI, 2020). Além dos metais, outros materiais desenvolvidos para a redução do CO₂ são: ligas, óxidos metálicos e materiais de carbono dopado (KOU et al., 2020).

2.2.2. Eletrocatalisadores baseados em estanho suportado em carbono

Eletrocatalisadores a base de estanho são promissores para a aplicação em larga escala, devido a seu baixo custo, síntese simples (CHEN; KANAN, 2012; WANG; NIU; WANG, 2018) e não toxicidade (CHEN; YAO; LIU, 2017). Resultados obtidos por Chen e Kanan (2012) e Zhang, Kang e Meyer (2014) indicaram que a atividade eletrocatalítica é dependente da morfologia e estado de oxidação. Muitos estudos têm mostrado que óxidos de estanho são mais ativos na adsorção de moléculas de CO₂ devido a maior área superficial, acompanhado de uma rugosidade alta. Em geral, nanopartículas de SnO

apresentam maiores densidades de corrente e seletividade do que SnO₂ (CHENG et al., 2021a).

Suportes catalíticos formados por materiais carbonosos com alta área superficial e grande volume de poros contribuem para a dispersão de sítios ativos e promovem o processo de difusão do CO₂ (YU et al., 2017). Grafite, negro de fumo e nanotubos de carbono já são utilizados como suportes, porém, o elevado custo destes materiais os tornam inviáveis para aplicação em larga escala (GANG et al., 2020). Aerogel de carbono (YU et al., 2017; HAN et al., 2019; XIAO et al., 2019), xerogel de carbono (PÉREZ-CADENAS et al., 2013), nanotubos de carbono (BASHIR et al., 2016) e grafeno (MA et al., 2019) já são utilizados na síntese de eletrocatalisadores para a redução de CO₂. Contudo, a confecção de alguns destes materiais, por vezes, podem envolver processos complicados e de alto custo, e, assim, se faz necessário a busca por métodos simples e de baixo custo.

Apesar da grande disponibilidade e baixo custo de alguns materiais de carbono, há a dificuldade da ativação da molécula de CO₂ e adsorção de intermediários por eles (LI; HUANG; LI, 2020). Uma alternativa é a dopagem do carbono com heteroátomos (N, P, B, F), que pode causar uma modificação na densidade de cargas e estrutura eletrônica, levando à polarização de átomos de carbono próximos aos dopantes, ou introdução de defeitos estruturais (LI; HUANG; LI, 2020). Materiais de carbono dopados com metais de transição coordenados a nitrogênio (Fe-N, Co-N, Ni-N, Mn-N e C-N) tem apresentado alta atividade, alta seletividade e excelente estabilidade (KOU et al., 2020). A dopagem com nitrogênio origina a formação de três configurações nitrogenadas, nomeadas como piridínica, pirrólica e grafítica. Muitos estudos consideram N-piridínico como sítio ativo primário na redução eletroquímica do CO₂, o qual pode melhorar a ancoragem de CO₂ e intermediários, devido a seus pares de elétrons acessíveis (LI; HUANG; LI, 2020).

Alguns materiais baseados em Sn suportados em carbono já foram aplicados à redução eletroquímica do CO₂. Yu et al. (2017) investigaram a atividade eletrocatalítica de catalisadores formados por nanopartículas de SnO₂

suportadas em aerogel de carbono (CA), via método hidrotermal, para diferentes proporções mássicas entre SnO₂-CA. Eles concluíram que a atividade catalítica depende fortemente do potencial e da quantidade de SnO₂ nas amostras.

Zhang, Kang e Meyer (2014) depositaram SnO₂ na superfície de suportes carbonosos (negro de fumo e grafeno) via método hidrotermal. Eles avaliaram a atividade eletrocatalítica de óxido de estanho em escala nanométrica, com controlados tamanhos de partículas, e obtiveram bons resultados com partículas de 5 nm.

Zhao et al. (2018) desenvolveram um catalisador formado por Sn suportado em nanofibra de carbono dopado com nitrogênio, por meio de eletrofiliação acoplada a um processo de pirólise. Os autores concluíram que a forte interação entre carbono dopado com N-piridínico e sítios ativos de Sn favoreceram uma alta atividade e seletividade no processo de redução do CO₂.

Uma estrutura hierárquica formada por nanofolhas de SnO_x ancoradas em nanotubo de carbono comercial, modificado com grupos funcionais, foi relatada para a redução eletroquímica de CO₂. Os nanotubos de carbono foram expostos a diferentes funcionalidades (-COOH, -NH₂ e OH) e a reação hidrotermal foi empregada para a obtenção dos materiais. As amostras SnO_x-MWCNT com os grupos -NH₂ e -COOH exibiram maior atividade eletroquímica para a redução do CO₂. Estudos teóricos mostraram que ligações Sn-N propiciaram uma alta atividade do catalisador para a produção de CO (ZHANG et al., 2019).

Em outro trabalho, um eletrocatalisador formado por um empacotamento denso de nanopartículas (2,6 nm) de SnO em uma matriz de negro de fumo, produzido via o método de co-precipitação seguido de pirólise, apresentou alta atividade para redução de CO₂ em CO e formiato. De acordo com os autores, a alta densidade de nanopartículas na matriz induziu a um efeito de pH local, que direcionou a redução do CO₂ em CO. Dessa forma, eles concluíram que um ajuste na distribuição de nanopartículas catalisadoras em uma matriz carbonosa pode ser explorado para direcionar a seletividade da redução de CO₂ (GU et al., 2018).

A estrutura, a morfologia e a composição dos eletrocatalisadores impactam diretamente a atividade eletrocatalítica e são dependentes dos processos de síntese (LI et al., 2018). Alguns dos métodos citados na literatura para a síntese de eletrocatalisadores a base de estanho são: hidrotérmal, eletrodeposição e tratamento com plasma (LI et al., 2018). Outros métodos também são explorados, como por exemplo, impregnação úmida, o qual foi utilizado por Bashir et. al. (2016) para preparar eletrocatalisadores formados por SnO₂ e nanotubos de carbono. Recentemente, o método de impregnação foi utilizado para a deposição de SnO₂ em negro de fumo, acrescentado de um tratamento térmico com amônia para a dopagem do material com nitrogênio. Nesse trabalho foi verificado que a inserção de N na composição do catalisador favoreceu uma maior atividade eletrocatalítica na redução do CO₂ (LI et al., 2017b).

Outra matriz carbonosa utilizada como suporte catalítico para a redução de CO₂ é o tecido de carbono. Li et al. (2017a) produziram uma estrutura tridimensional composta por nanofolhas de SnO₂ mesoporosas suportadas em tecido de carbono, a partir da combinação de reação hidrotérmal e calcinação. O bom desempenho desse eletrocatalisador foi atribuído à estrutura porosa formada, a qual facilitou os processos de transferência de carga e massa.

A reação hidrotérmal e a calcinação também foram aplicadas para a síntese de um material híbrido constituído por SnO₂ e carbono orgânico (KUANG et al., 2020). De acordo com os autores, além de propiciar a estrutura de poros, a presença de carbono favoreceu o ajuste da estrutura eletrônica de Sn para formar ligações Sn-O-C, as quais aumentaram a adsorção e ativação do CO₂ e promoveram um transporte rápido de reagentes e produtos (KUANG et al., 2020).

Yiliguma et al. (2018) também estudaram a atividade de ligações interfaciais Sn-O-C. Eles mostraram que espécies Sn⁴⁺ e Sn²⁺ apresentam atividade catalítica para a redução eletroquímica de CO₂ e, que, o desempenho catalítico está associado com a transferência eletrônica de carga de Sn⁴⁺ para O do substrato de carbono através das ligações Sn-O-C. Eles desenvolveram uma estrutura esférica de carbono decorada com partículas de óxido de estanho e

demonstraram que esta estrutura favoreceu um aumento da quimissorção de CO₂, transferência rápida de elétrons e maior número de sítios ativos.

2.3. Justificativa

Com base em todas as informações apresentadas até aqui, este tópico é dedicado a apresentar um processo de síntese inovador para a obtenção de eletrocatalisadores constituídos por carbono e estanho. Como mencionado anteriormente, os materiais estudados neste trabalho foram aplicados na redução eletroquímica de CO₂, no entanto, outras aplicações são sugeridas no final. Este trabalho tem o intuito de apresentar um processo de síntese inovador que reúne características fundamentais que o torna promissor e com destaque entre os demais.

O estudo das rotas sustentáveis empregadas no presente trabalho correlaciona-se com os métodos convencionais de conversão de biomassa apresentados, porém, alguns parâmetros foram modificados, tornando os processos de síntese diferenciados, simples e de baixo custo. Em relação aos parâmetros de síntese e estrutura, o aparato utilizado é mais simples que no caso de reações hidrotermal, sem utilização de reatores sofisticados e não se baseia em autoclaves. Além disso, a temperatura empregada é relativamente mais baixa (110 °C) e com ausência de pressão. Tratamento térmico de carbonização convencional foi utilizado no fim do processo, evitando-se processos de ativação, que dificultam e encarecem o processo.

Na produção de sólidos, a temperatura facilita a desintegração das ligações em fragmentos e é crucial para as características finais do produto. Uma faixa de temperatura mais baixa leva à uma produção maior de sólidos enquanto altas temperaturas acelera a desidratação, formando produtos mais líquidos e gasosos. Além disso, tempos de residência maiores associados à baixas temperaturas contribuem para um maior rendimento (YANG et al., 2019). Almeja-se com esta rota preservar grupos funcionais, como no caso de reações hidrotermal, aliado a alta porosidade, que pode ser alcançada por uso de *templates* e pirólise. Na síntese dos materiais compósitos buscou-se otimizar o

processo, ou seja, evitar que várias etapas fossem aplicadas. Assim, a formação da matriz carbonosa recoberta com Sn/SnO_x foi realizada em uma etapa reacional única, sendo SnCl₂ adicionado diretamente ao meio reacional de obtenção da matriz carbonosa.

A rota de síntese consiste no uso do licor negro kraft e tanino como precursores da matriz carbonosa. Como já referenciado anteriormente, o uso do licor negro bruto, sem etapas de purificação, torna o processo mais simples e faz com que além da lignina, outros constituintes, como, celulose, hemicelulose e sais inorgânicos participem dos processos reacionais. A única etapa prévia aplicada é a evaporação do licor negro em condições ambiente. Licor negro seco foi utilizado para se ter um controle maior da proporção de sólidos e líquidos na síntese. Outros trabalhos (ZHAO et al., 2020; TIAN; ZHOU, 2022) utilizaram o licor negro seco, porém a evaporação ocorreu em estufa. Em relação ao tanino, como já descrito, além de sua função como precursor de carbono, ele age também como substituto do resorcinol comercial, tornando o processo mais acessível economicamente. Além disso, diferentemente de outros trabalhos citados previamente, neste estudo não foi utilizado formaldeído no meio reacional, o que garante maior sustentabilidade ao processo.

A porosidade da matriz carbonosa é explorada por meio do uso de *templates*, poli (metacrilato de metila) (PMMA) e Pluronic F-127. A utilização de moldes orgânicos é favorável, pois, estes podem ser dissolvidos em solventes orgânicos ou removidos durante a carbonização, formando poros bem definidos (SEO et al., 2014). Além de se produzir uma estrutura de poros, surfactantes podem ser utilizados para reduzir a tensão superficial durante a secagem (BRAGHIROLI et al., 2019). De acordo com Kou et al. (2020), a estrutura de poros que favorece o processo de difusão na redução eletroquímica de CO₂ é a formada por macroporos e mesoporos. Estes últimos podem proporcionar uma alta área superficial, enquanto os macroporos podem favorecer o transporte de massa de íons e moléculas, e, conseqüentemente, aumentar o acesso aos sítios ativos. Algumas técnicas que utilizam surfactantes e sílica como moldes, são empregadas para propiciar a formação de poros ordenados e uniformes na

estrutura carbonosa (KOU et al., 2020). A sílica faz parte da classe dos *hard template* que normalmente necessitam de ácido fluorídrico para a sua remoção, método perigoso devido ao alto teor corrosivo deste ácido (PARK et al., 2015). Já os *soft templates*, que podem ser removidos durante a carbonização, são baseados em estruturas poliméricas, como, o PMMA e copolímeros tribloco, Pluronic F127 e F123 (PARK et al., 2015). Assim, no presente estudo, Pluronic F127 é empregado como o agente formador de mesoporosidade, ao passo que macroporos são formados a partir do PMMA.

A dopagem da matriz carbonosa com heteroátomos, principalmente N, foi mencionada anteriormente como uma das abordagens para melhorar o desempenho dos eletrocatalisadores na redução eletroquímica do CO₂. No presente estudo, dimetilformamida (DMF) é utilizada como fonte precursora de nitrogênio. Dimetilformamida é um dos solventes mais utilizados em laboratórios e indústrias químicas e tem aplicação em sínteses orgânicas, participando como bloco de construção (CHENG et al., 2021b). Além disso, DMF pode ser utilizada como agente desidratante, agente redutor, catalisador (DING; JIAO, 2012), precursor de N (GUO et al., 2020) e amida (ZHANG et al., 2015b). Este reagente tem baixo custo e pode ser utilizado também em processos de aminação (CHENG et al., 2021b), amidação, cianação, formilação e cicloadição (DING; JIAO, 2012). Dimetilformamida já foi utilizada como precursor de N na dopagem de alguns materiais carbonosos, como, nanotubo de carbono (VAN DOMMELE et al., 2008; MOMBESHORA et al., 2017) e grafeno (NOVOA-DE LEÓN et al., 2019; DEBNATH; MAJUMDER; PRAKASH MONDAL, 2022). Kuang et al. (2019) desenvolveram carbono mesoporoso dopado com N, via tratamento com dimetilformamida, para aplicação na redução eletroquímica de CO₂. Análises eletroquímicas revelaram que o uso de DMF gerou sítios ativos (N-piridínico) e defeitos, os quais melhoraram a adsorção e ativação das moléculas de CO₂.

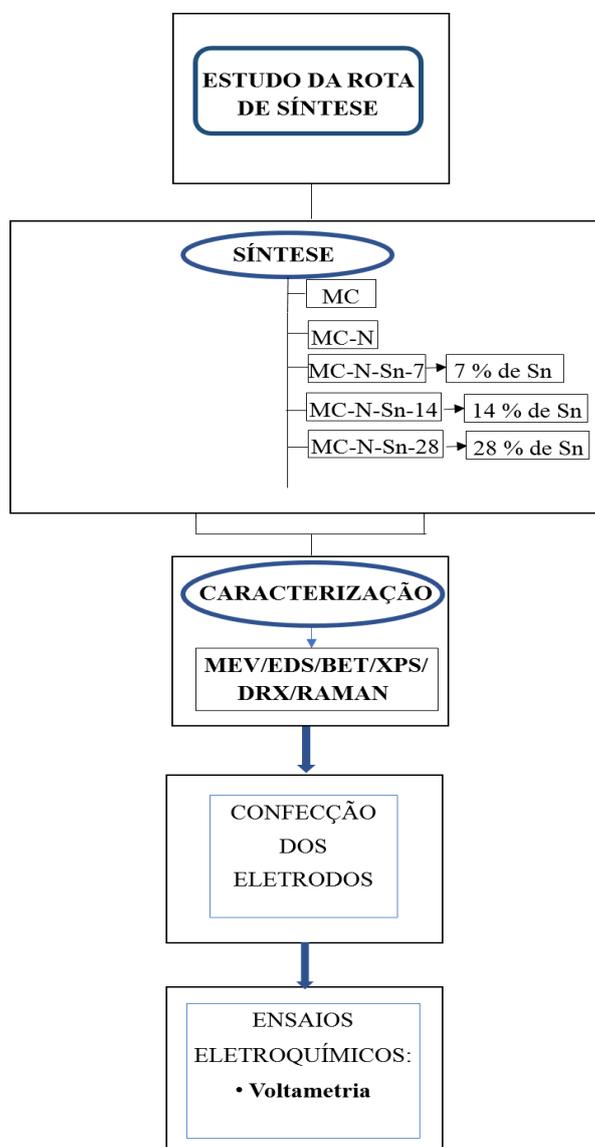
Os compósitos obtidos neste trabalho por meio da rota de síntese citada podem ser direcionados a outras aplicações, devido à versatilidade da rota utilizada, em que diversos parâmetros de síntese podem ser variados e otimizados no processo reacional. Materiais constituídos por C-Sn e/ou C-N-Sn são

empregados como eletrodos para supercapacitores (YANG et al., 2016; LI et al., 2022b), baterias (LIU et al., 2015; WANG et al., 2015, 2022; DAI; SUN; WANG, 2016; GUO et al., 2016; ZHANG; YIN, 2016; ZHAO et al., 2016; NITA et al., 2018; XU et al., 2019, 2022; ZHU et al., 2021; ZHUO et al., 2021), biosensor eletroquímico (QIN et al., 2022), sensor de gás (AL-ENIZI et al., 2018) e eletrocatalisador para a evolução de H₂ (SHINDE et al., 2015). Em termos de eletrocatalise, a produção de H₂ via reação de evolução de hidrogênio com o uso de eletrocatalisadores tem motivado pesquisas atuais devido o hidrogênio ser um combustível limpo, eficiente, renovável, sendo assim um candidato para a mitigação de questões globais, como a escassez energética (SHINDE et al., 2015). A construção de uma infraestrutura energética segura e limpa, em que eletricidade derivada de recursos renováveis haja na eletrólise da água e favoreça a produção sustentável de hidrogênio é promissora (DU et al., 2017). No entanto, este processo eletroquímico requer um sobrepotencial e, uma forma de baixá-lo e aumentar a eficiência é com o emprego de eletrocatalisadores. Metais nobres como a platina são eficientes para a produção de H₂ via reação de evolução de hidrogênio, com um sobrepotencial próximo de zero. Porém, a aplicação prática desses metais é limitada por seu alto custo, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo, compostos de elementos abundantes na terra (DU et al., 2017; ZHANG et al., 2018). SnO₂ apresenta boa estabilidade química e térmica e a formação de nanoestruturas com poros e alta área superficial propicia sítios ativos que podem ser aplicados na reação de evolução de hidrogênio (ZHANG et al., 2012).

3 METODOLOGIA

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma com todas as etapas realizadas para o estudo dos compósitos de carbono e estanho sintetizados. São pontuados no fluxograma as amostras sintetizadas, que envolve a síntese das matrizes carbonosas (MC e MC-N) e os compósitos com diferentes conteúdos de Sn na composição (MC-N-Sn-x); as técnicas de caracterização empregadas; confecção dos eletrodos e ensaios eletroquímicos. Cada um destes procedimentos são detalhados a seguir.

Figura 3.1 – Fluxograma com as etapas do trabalho.



3.1. Síntese dos eletrocatalisadores

3.1.1. Precursores de carbono e *templates*

O licor negro kraft utilizado nas sínteses foi fornecido pela Suzano Papel e Celulose (Mogi das Cruzes/SP). Uma quantidade deste licor foi exposta a evaporação em condições ambiente e uma porção sólida resultante foi utilizada para a produção dos materiais. Pó de tanino condensado (extrato natural de casca de árvore da espécie *Acacia mearnsii*) foi fornecido pela empresa TANAC S.A. (Montenegro, RS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi cedido pela UNIGEL Ltda. (São Paulo, SP). Foram utilizadas microesferas de PMMA com diâmetros na faixa de 800 a 100 μm . O surfactante pluronic F-127 foi adquirido da Sigma-Aldrich, sendo utilizado conforme recebido.

3.1.2. Determinação do teor de cinzas do licor negro

Uma etapa prévia de determinação do teor de orgânicos e inorgânicos do licor negro foi realizada com base na norma ASTM E1755-01. A partir desta verificação é possível estimar a quantidade total de orgânicos presentes no licor negro que, somados à massa de tanino, fornece uma estimativa do conteúdo total de orgânicos inseridos no processo de síntese. A partir desta estimativa, cálculos estequiométricos foram feitos para se determinar as quantidades de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ necessárias para se atingir um percentual de Sn equivalente a 7%, 14% e 28% nos compósitos, em relação a matriz carbonosa.

Na determinação do teor de cinzas, basicamente, se obtém o percentual de massa de biomassa que se mantém após uma etapa de oxidação em aproximadamente 575 °C. Para isso, um tubo de quartzo foi lavado e transferido para a estufa (120 °C), e, após seco, foi levado à um dessecador. Após esfriar, o tubo passou por pesagem em balança analítica (m_1) e retornou ao dessecador. Uma quantidade de 1 g de licor negro foi seco em estufa (120 °C) e transferido para o dessecador. Posteriormente, o licor seco foi transferido para o tubo de quartzo e levado para pesagem (m_2). Após a pesagem, o tubo de quartzo contendo o licor seco foi transferido para uma mufla, na qual a temperatura foi

aumentada até 575 °C, permanecendo por três horas a esta temperatura. Após isso, o tubo contendo o licor foi transferido para o dessecador e, após seu resfriamento, foi levado para pesagem (m_3). O teor de inorgânicos (Ti) foi calculado a partir da Equação 3.1:

$$\% \text{Ti} = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Este procedimento foi realizado em triplicata e o teor de inorgânicos (cinzas) obtido foi de aproximadamente 51 %.

3.1.3. Procedimento experimental para a síntese dos materiais

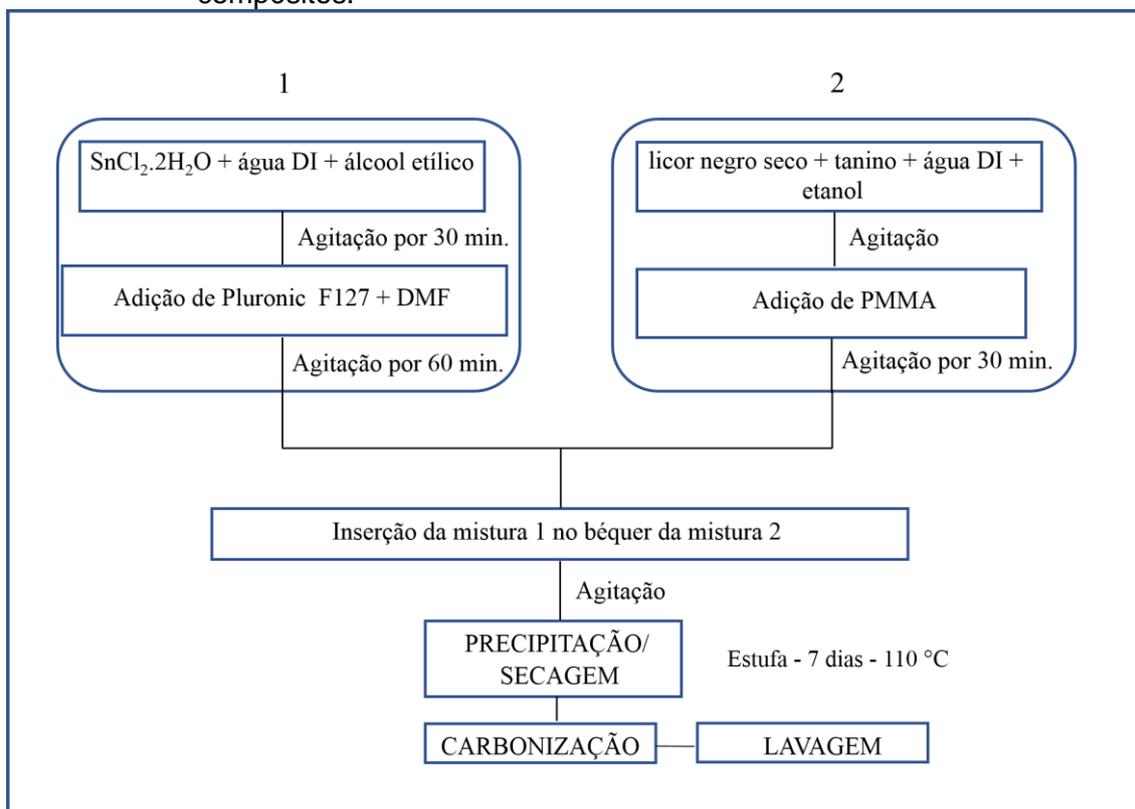
A Figura 3.2 apresenta o fluxograma de obtenção dos materiais compósitos. Inicialmente, a síntese dos materiais compreendeu o preparo de duas soluções. Para o preparo da solução 1, em um béquer de 200 mL foram adicionadas quantidades calculadas de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 40 g de água deionizada e 20 g de álcool etílico. Esta solução permaneceu em agitação até a completa dissolução do sal. Em seguida, foram acrescentados 2 g de pluronic F-127 e 4 g de dimetilformamida (DMF) e continuou em agitação por 1 hora. Para o preparo da solução 2, em um béquer de 500 mL foram acrescentados 5 g de licor negro seco, 5 g de tanino, 40 g de água deionizada e 20 g de etanol. A mistura formada foi mantida em agitação, e, posteriormente, foram acrescentados 3 g de poli(metacrilato de metila) (PMMA). Após isso, a solução 1 foi inserida lentamente no béquer da solução 2, permanecendo sob agitação durante 90 min. Por fim, a mistura final foi transferida para um frasco de vedação hermética e transferida para a estufa, onde permaneceu por 7 dias, à uma temperatura de 110 °C. Nesta fase ocorreu a formação de um precipitado, um sólido foi sendo formado lentamente no fundo do frasco até a completa solidificação e ausência de solventes. O sólido formado foi carbonizado à 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , durante 2 h, em atmosfera inerte (N_2). Após a carbonização, os materiais obtidos foram lavados com água deionizada até se atingir um pH neutro. O processo de obtenção dos materiais

foi finalizado com a obtenção de um pó fino, com diâmetro de particulado menor que $38\mu\text{m}$.

Este processo de síntese foi repetido três vezes para obtenção de compósitos com os diferentes percentuais estimados de Sn: 7%, 14% e 28%. Os compósitos obtidos foram nomeados de acordo com estes percentuais de Sn: MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28. As quantidades de Sn foram calculadas por estequiometria, em função da estimativa de conteúdo orgânico da matriz carbonosa, ou seja, a partir da massa de tanino mais a massa orgânica do licor, obtida pelo procedimento descrito anteriormente.

Para fins de comparação, as matrizes carbonosas nomeadas como MC e MC-N foram obtidas pelo mesmo processo descrito anteriormente e apresentado no fluxograma da Figura 3.2. A MC corresponde à matriz carbonosa sem a incorporação de N por DMF e a MC-N é a matriz carbonosa sintetizada com a adição de DMF. Assim, para a síntese da MC não houve a inserção de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e DMF na solução 1. Já, para a síntese da MC-N, não houve a inserção $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e DMF foi mantido.

Figura 3.2 – Fluxograma com a rota experimental de obtenção dos materiais compósitos.



3.2. Caracterização dos materiais

A morfologia das amostras foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), no microscópio TESCAN, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, modelo MIRA 3, no modo SE e voltagem de 5 kV. A quantificação e mapeamento elementar dos compósitos foram realizadas pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se o detector Oxford X-MAX 50 EDS.

As propriedades texturais (área superficial e volume de poros) de todos os materiais sintetizados foram determinadas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, à 77 K, por meio do equipamento Micromeritics ASAP 2020 Plus, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. As amostras foram submetidas a um tratamento prévio de degaseificação, à 200 °C, por 24h. A área superficial (S_{BET}) foi calculada pelo método Brunauer-Emmet-

Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e o método Dubinin-Radushkevich (DUBININ, 1989) foi empregado para o cálculo do volume de microporos. O volume de mesoporos foi obtido a partir da diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos. O modelo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (TARAZONA, 1995) foi aplicado para o cálculo da distribuição de tamanho de poro.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para se analisar os grupos químicos de superfície dos materiais sintetizados. Foi utilizado o espectrômetro da Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com radiação de raios X Al-K α , instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Os dados adquiridos foram analisados pelo programa CASA XPS.

As caracterizações estruturais dos materiais foram realizadas a partir das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Para a caracterização por DRX foi utilizado o difratômetro Ultima IV (Rigaku) do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais (NAPCEM), do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo, campus São José dos Campos. As medidas foram efetuadas com radiação Cu- K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), na faixa 2θ de $10 - 120^\circ$. A análise por espectroscopia Raman foi realizada no equipamento da marca Horiba Scientific, modelo Labram Hr Evolution, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, com a utilização do laser verde (514,5 nm).

3.3. Confeção dos eletrodos

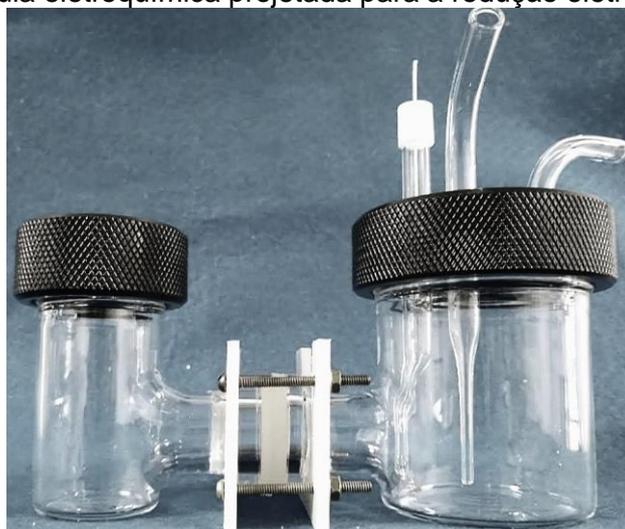
Os eletrodos foram produzidos a partir da deposição de uma mistura contendo os eletrocatalisadores, um ligante e um solvente, em um coletor de corrente. Diversos testes foram realizados até que se chegasse a um eletrodo de composição uniforme e resistente. O melhor processo alcançado foi o que envolveu a mistura contendo 15 mg de amostra, 70 μL de Nafion 5% e 100 μL de etileno glicol. Esta suspensão permaneceu em agitação ultrassônica durante 65 min e, em seguida foi depositada em placa de grafite. Por fim, ocorreu a

secagem em estufa, à 50 °C, por 24 h. Este processo foi repetido para a confecção dos eletrodos de todas as amostras sintetizadas.

3.4. Ensaio eletroquímico

A atividade catalítica dos materiais para a redução eletroquímica do CO₂ foi avaliada por medidas de voltametria linear, conduzidas em um potenciostato (Solartron analytical 1470E), com célula eletroquímica de configuração tipo-H projetada e desenvolvida para este trabalho (Figura 3.3). Esta configuração é baseada no emprego de três eletrodos, com câmara de catodo e anodo separados por uma membrana portadora de prótons (Nafion 117). Um eletrodo retangular de platina foi usado como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas em eletrólito aquoso de KHCO₃ (1 mol L⁻¹). A célula foi previamente purgada com N₂ e as medidas foram realizadas a uma taxa de varredura de potencial de 5 mVs⁻¹, na faixa de 0,2 à -1,6 V. Em seguida, CO₂ foi adicionado ao meio (45 mL min⁻¹) por um tempo de 45 min., e as medidas foram efetuadas nas mesmas condições.

Figura 3.3 – Célula eletroquímica projetada para a redução eletroquímica do CO₂.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES - COMPÓSITOS MC-N-Sn

4.1. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) foi utilizada para investigar a morfologia das amostras. Assim, as características superficiais de porosidade, rugosidade e distribuição das partículas metálicas foram observadas. Primeiramente serão apresentadas as micrografias das matrizes carbonosa e, em seguida, as micrografias dos compósitos.

As micrografias da MC estão evidenciadas na Figura 4.1. Nesta amostra observa-se uma estrutura porosa, sendo encontradas regiões com poros definidos e uniformes, conforme visualizadas nas partes circuladas em laranja (Figura 4.1(a)). Regiões com estruturas hierárquicas de poros também são visualizadas, conforme apontadas pelas setas amarelas, em que uma mesma região exibe poros maiores e menores, acoplados uns aos outros. Macroporos são observados na micrografia 4.1(b) e, em uma ampliação maior (Figura 4.1(c)), são observados poros menores distribuídos por toda a extensão da amostra, acompanhado de uma rugosidade na superfície.

Na Figura 4.2 são apresentadas as micrografias da MC-N. Assim como na MC, nota-se uma estrutura porosa hierárquica, contendo poros maiores e menores, porém, a MC-N possui uma menor distribuição de poros, sendo que regiões mais lisas são observadas, conforme as micrografias 4.2(b) e 4.2(c). Em uma ampliação maior (Figura 4.2(c)), observa-se poros grandes e uma rugosidade menor, comparado à MC. A porosidade observada nestas amostras será comparada com as propriedades texturais (área superficial e volume de poros) mais adiante.

Figura 4.1 – Micrografias da amostra MC.

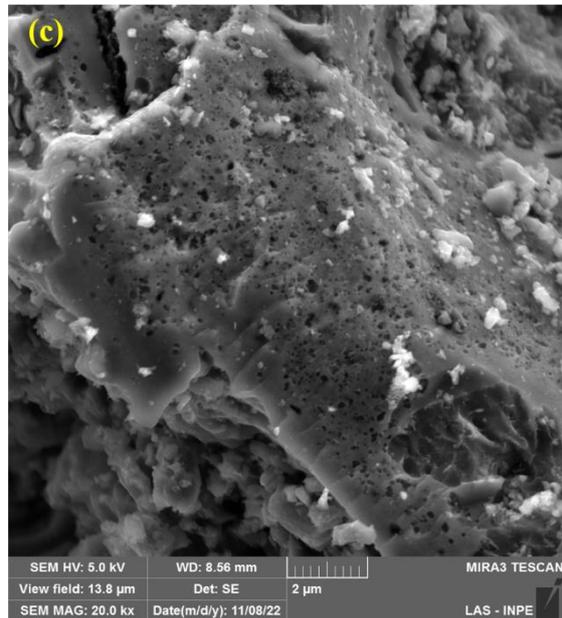
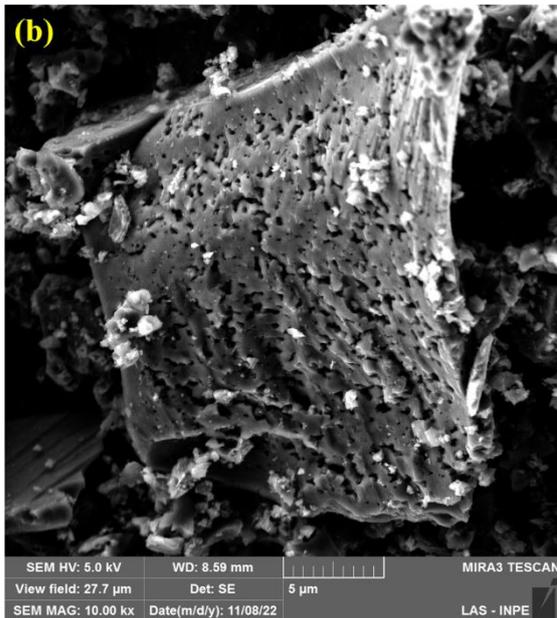
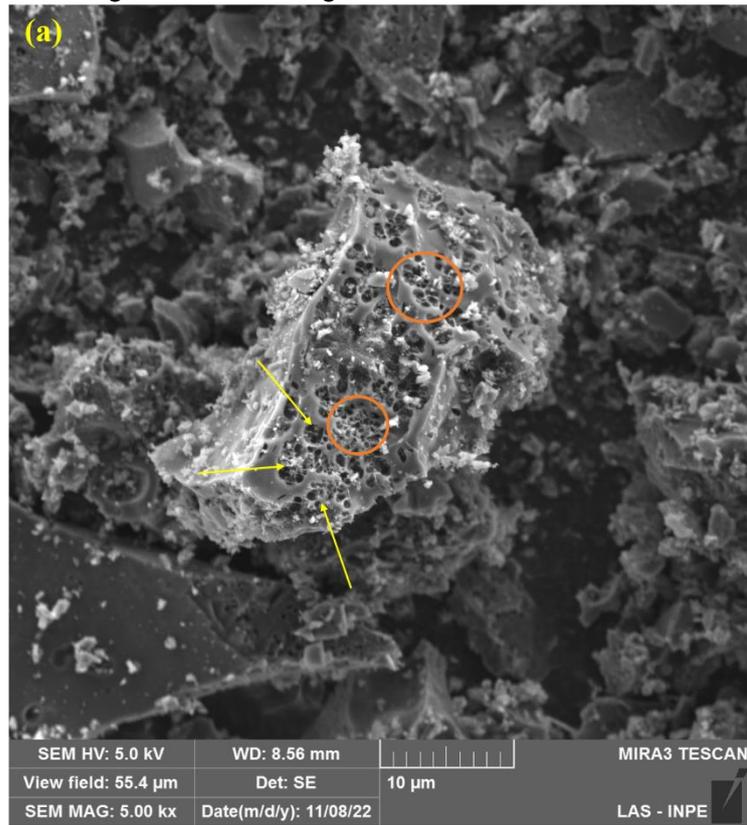
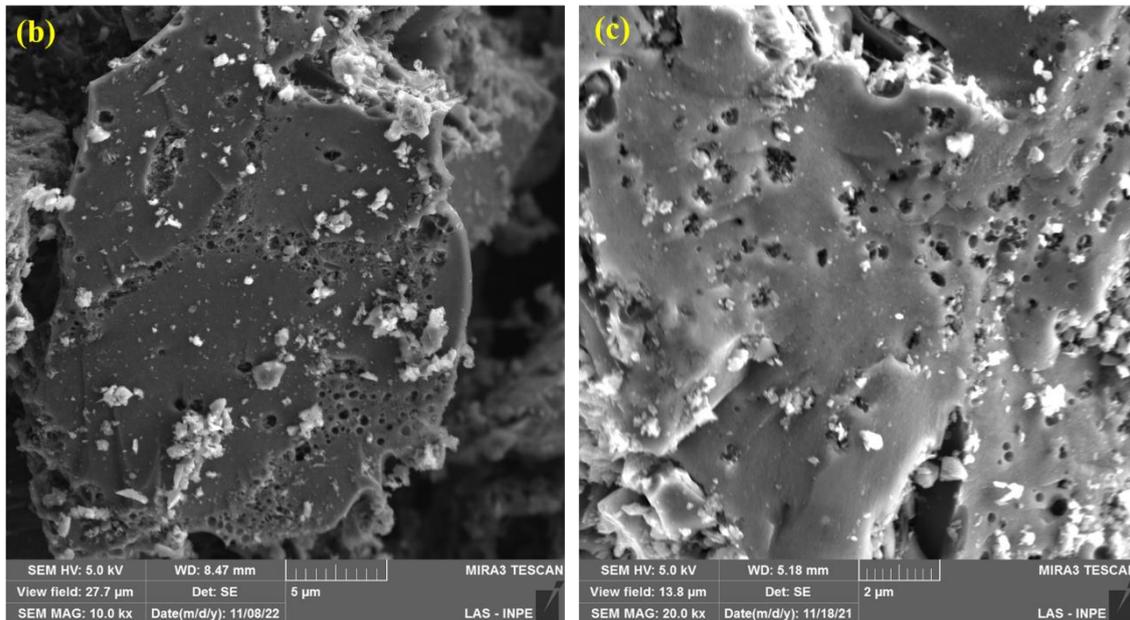
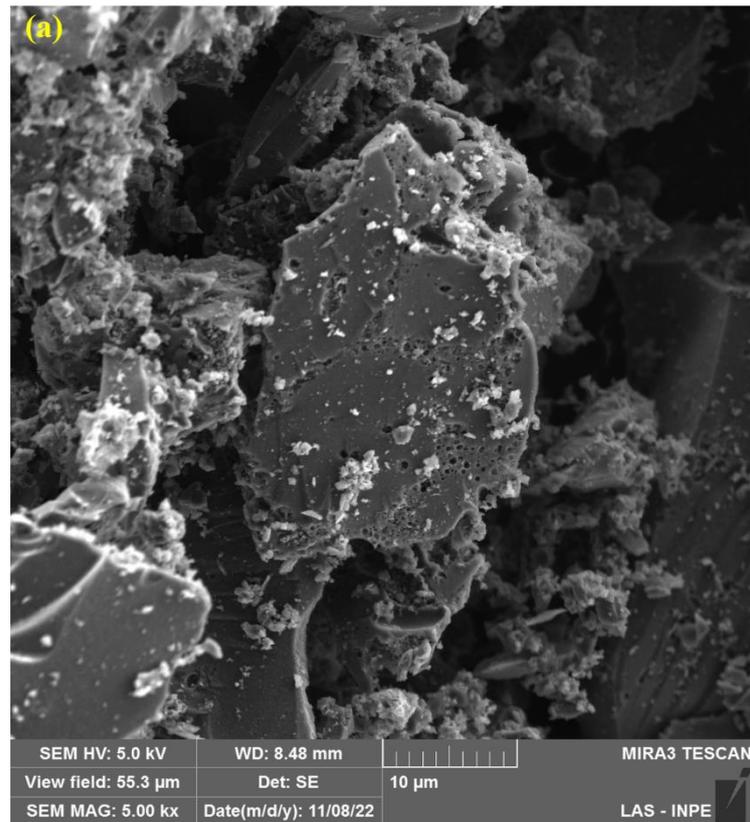


Figura 4.2 – Micrografias da amostra MC-N.



As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam as micrografias referentes aos compósitos MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28, respectivamente. Na micrografia 4.3(a) do compósito MC-N-Sn-7 são observadas partes da estrutura carbonosa exposta (setas amarelas) e aglomerados de particulados (setas vermelhas), os quais

possivelmente são de natureza metálica Sn/SnO_x provenientes da inserção de cloreto de estanho na síntese. Em ampliações maiores (Figuras 4.3(b) e 4.3(c)) pode-se observar que as partículas destes aglomerados possuem formatos esféricos ou irregulares. Partículas de Sn de forma esferoidal já foram observadas em nucleações de Sn na matriz de aerogéis de nanotubo de carbono (CHEN; YAO; LIU, 2017) e em nanofibras de carbono (ZHAO et al., 2018). Os nódulos apontados pelas setas alaranjadas (Figura 4.3(c)) são característicos de sistemas com tanino e já foram reportados em outros trabalhos (AMARAL-LABAT et al., 2021b; MEDEIROS et al., 2022).

Aglomerados de partículas de estrutura não ordenada estão presentes também na extensão da matriz carbonosa dos compósitos MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28, como pode ser observado pelas Figuras 4.4 e 4.5. Além destes aglomerados, verifica-se uma grande rugosidade superficial nestes compósitos e a presença dos nódulos de tanino, os quais podem ser observados nas Figura 4.4(c) e Figura 4.5(c) (setas amarelas). O compósito MC-N-Sn-28 aparenta estar mais recoberto com aglomerados de Sn de estrutura desordenada, apresentando menos regiões de matriz exposta. Camadas de Sn com morfologia irregular e alta rugosidade já foram observadas em materiais de Sn depositado em substrato de ZnSe (BARUCH et al., 2015). Em outro trabalho, eletrocatalisadores mesoporosos constituídos por Sn/SnO_x, obtidos via oxidação anódica, apresentaram camadas de óxidos de morfologia irregular (LAI et al., 2020). Um empilhamento de camadas de SnO_x com diversas dimensões de tamanho de partículas de estrutura desordenada foram observadas em catalisadores preparados por síntese hidrotermal (PAN; GONG; ZHANG, 2022). A morfologia das partículas desordenadas deste último se assemelham aos aglomerados observados nos compósitos MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.

Figura 4.3 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-7.

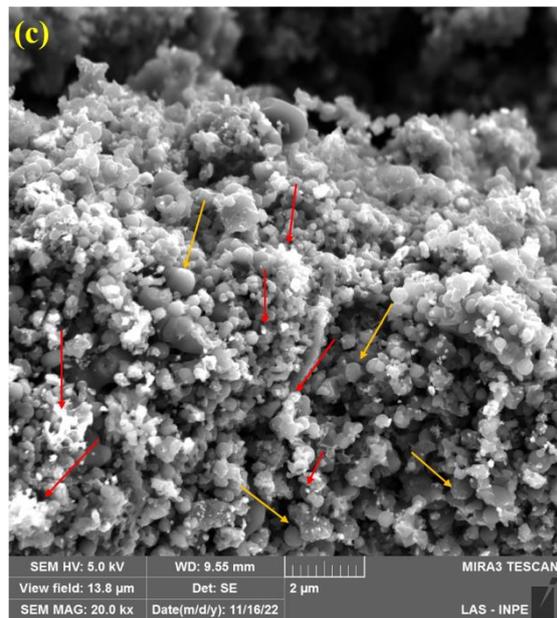
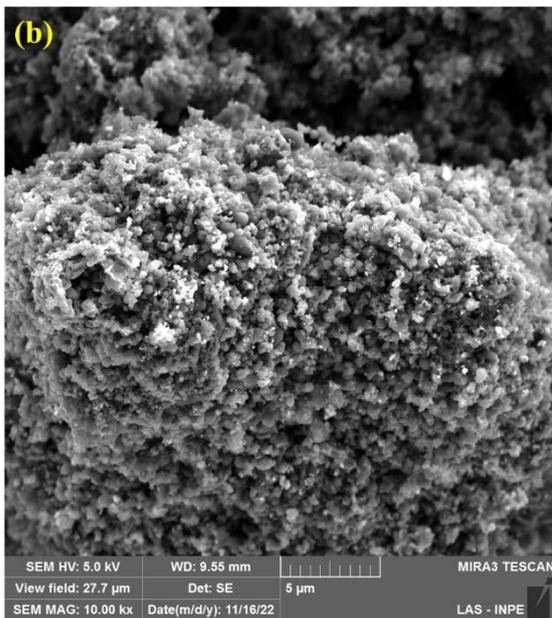
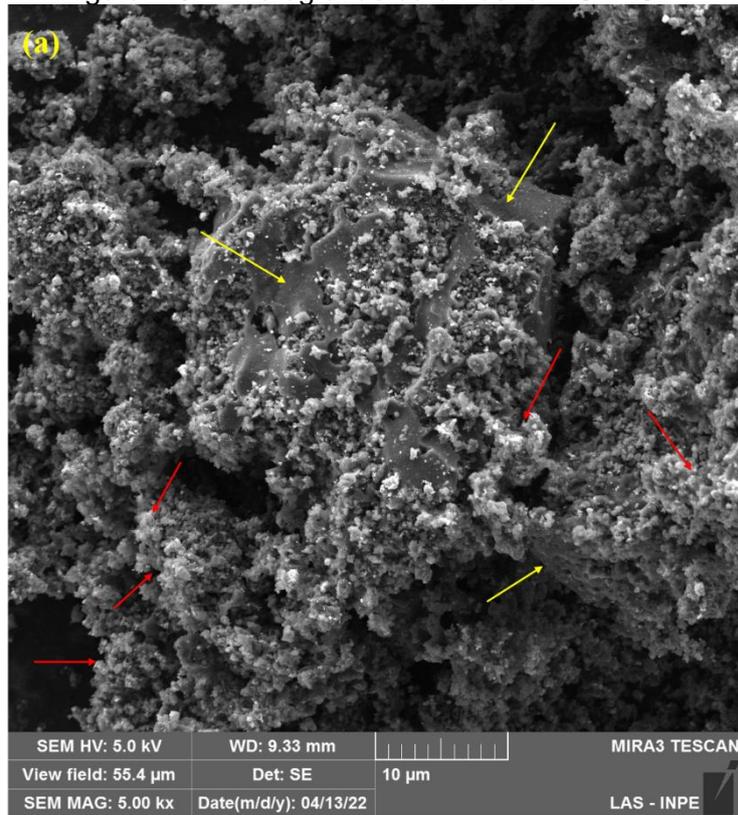


Figura 4.4 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-14.

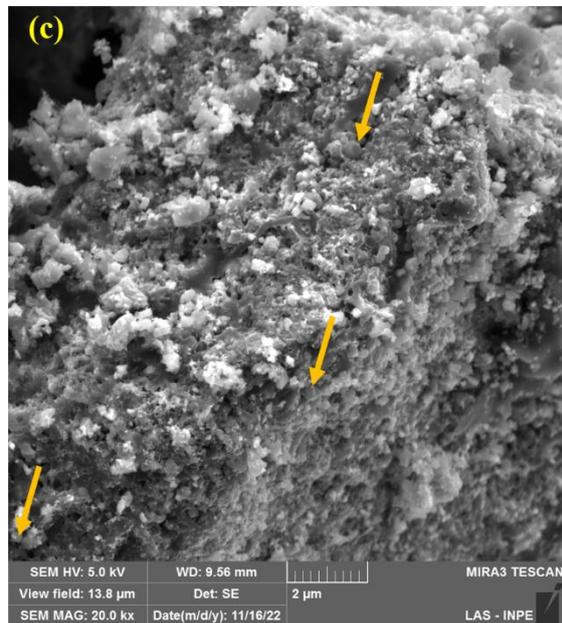
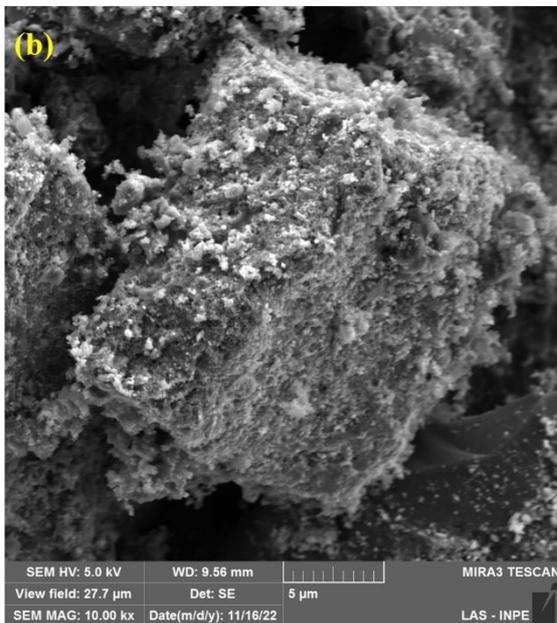
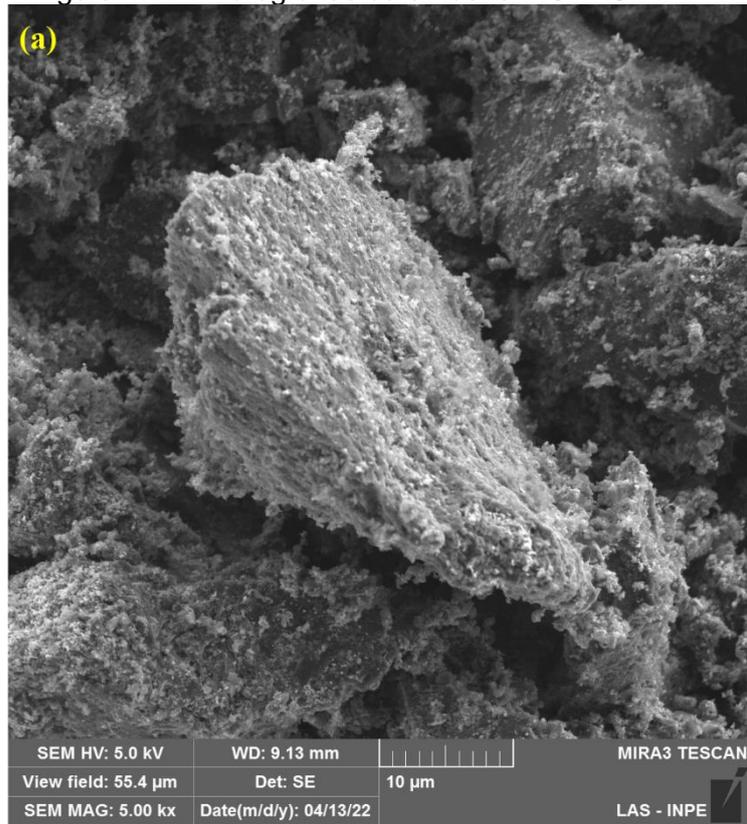
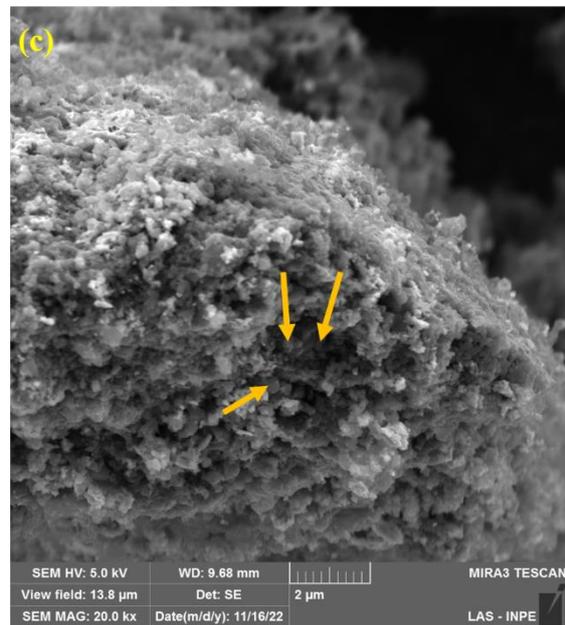
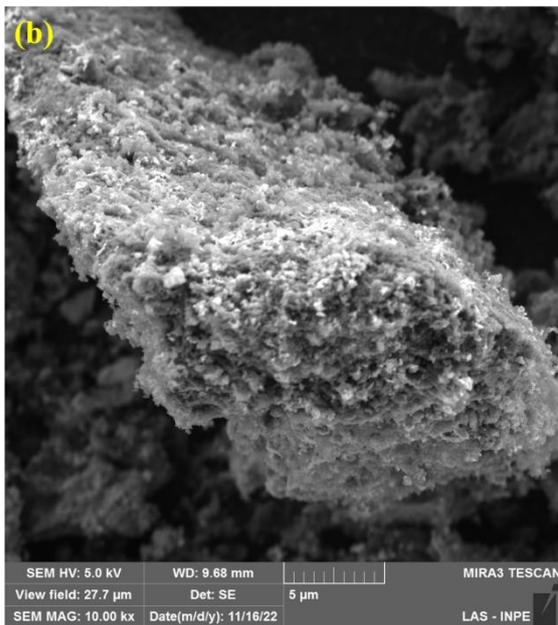
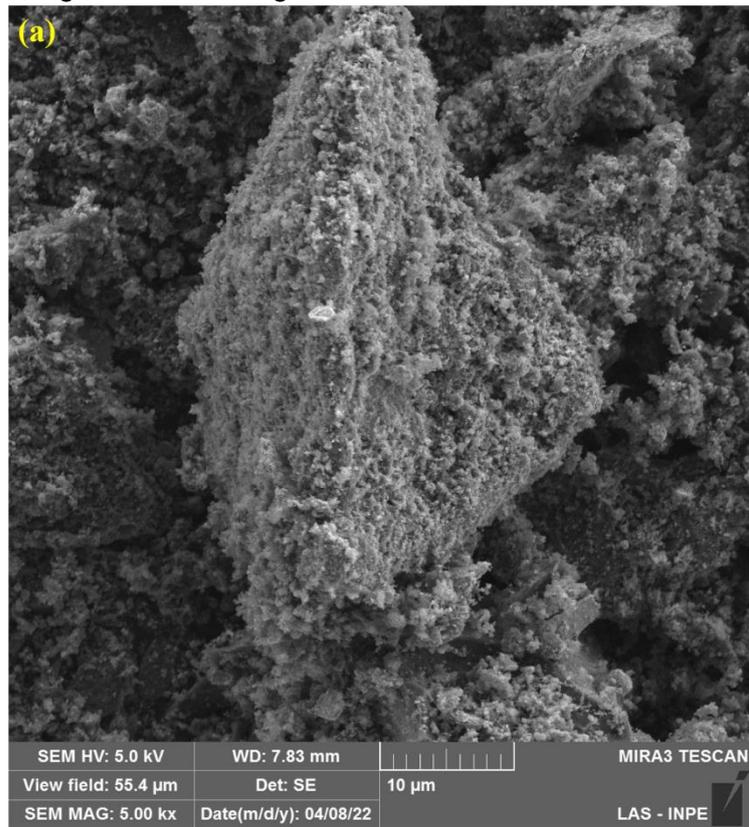


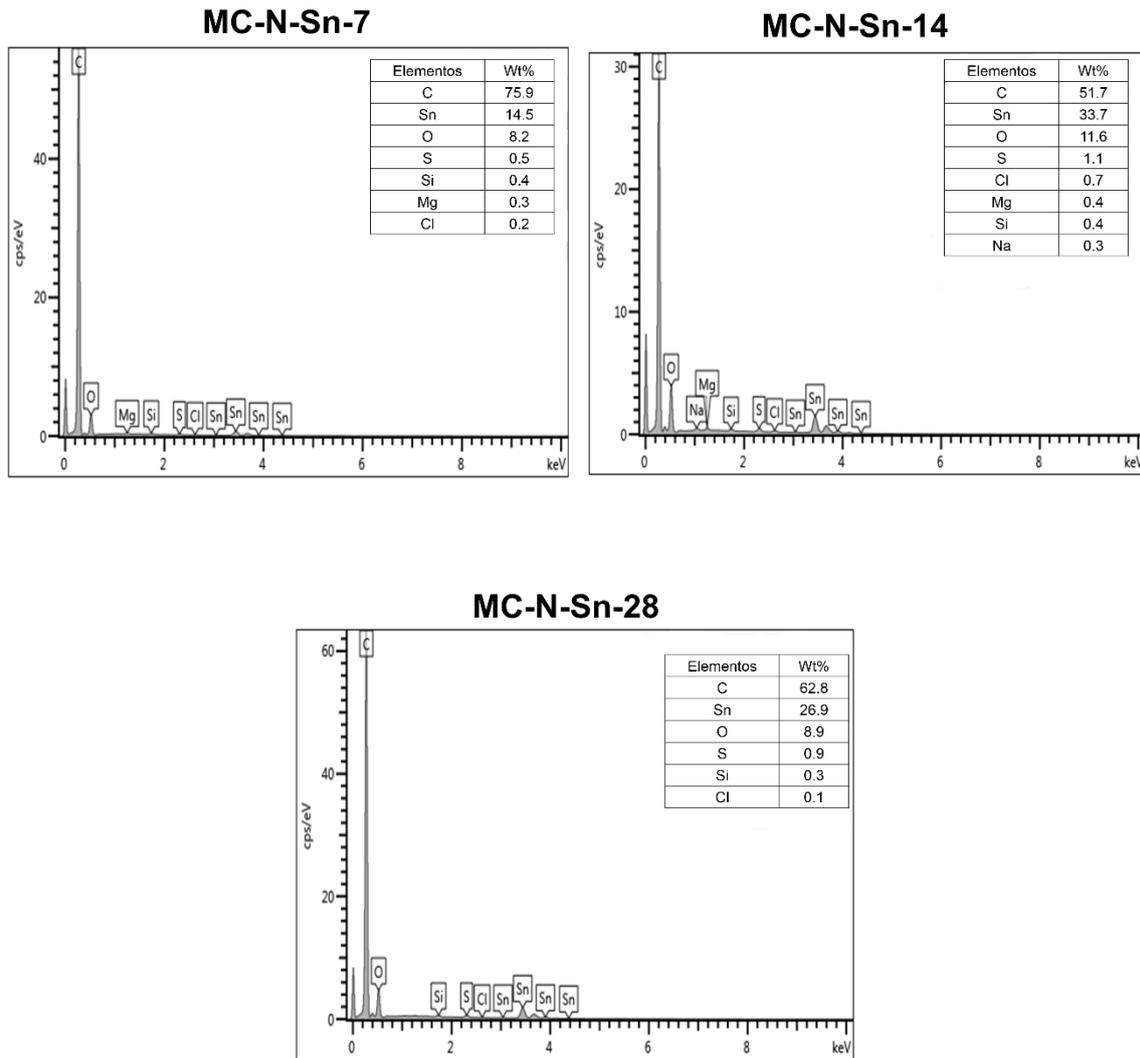
Figura 4.5 – Micrografias da amostra MC-N-Sn-28.



4.2. Caracterização elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para se analisar a composição e distribuição elementar nos compósitos. A Figura 4.6 contém os espectros EDS obtidos para os compósitos MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28. Os espectros de todos os compósitos confirmam a presença de C, O e Sn na composição das amostras. Algumas impurezas foram detectadas, sendo que S, Na e Si já foram identificados em espectro EDS de outro material oriundo de licor negro kraft (AMARAL-LABAT et al., 2021a). Na e S são oriundos dos subprodutos formados no processo de deslignificação (AMARAL-LABAT et al., 2021a). A Figura 4.6 apresenta também as quantidades percentuais de cada elemento nos compósitos, com Sn variando entre 14% a 33% nas amostras analisadas.

Figura 4.6 – Espectros EDS dos compósitos.

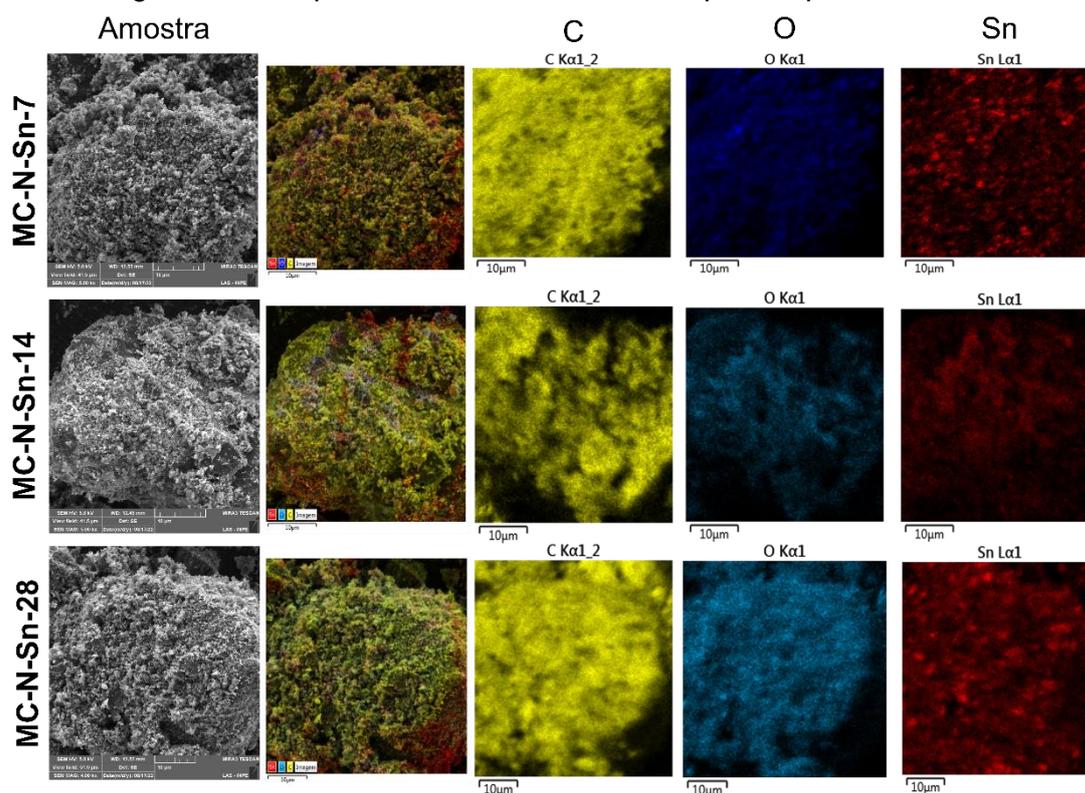


A Figura 4.7 apresenta as imagens de mapeamento elemental dos compósitos MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28, com as respectivas distribuições de C, O e Sn em suas porções analisadas. No geral, há uma distribuição uniforme de O e Sn pela matriz carbonosa em todos os compósitos. Nota-se algumas regiões com uma maior intensidade do sinal de Sn, prevalecendo sobre o sinal do C, que possivelmente são coincidentes com os aglomerados de partículas de Sn/SnO_x, conforme observado nas micrografias MEV-FEG anteriormente. Estes aglomerados são mais pronunciados em alguns pontos da superfície carbonosa, como também nas extremidades. Possivelmente, uma maior nucleação de cristais ocorreu em partes específicas da matriz que possui maior concentração

de defeitos e grupos funcionais. O acoplamento de óxidos em suportes carbonosos ocorre geralmente em locais de defeitos e com grupos funcionais, como, hidroxila e carboxílico (WANG; DAI, 2013; YILIGUMA et al., 2018). A morfologia, tamanho e estrutura das partículas inorgânicas resultantes são influenciadas pelas interações entre o substrato carbonoso e o precursor inorgânico destes acoplamentos (WANG; DAI, 2013).

Pode-se observar algumas lacunas nos mapeamentos de Sn dos compósitos. Estas lacunas são mais evidentes no compósito MC-N-Sn-7, diferentemente dos compósitos MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28, os quais possuem menos regiões com lacunas e distribuição mais intensa de Sn. Estas lacunas podem estar relacionadas com partes da matriz carbonosa sem recobrimento de Sn, sendo que os MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28 apresentam mais Sn na composição superficial, conforme observado nas micrografias MEV-FEG.

Figura 4.7 – Mapeamento elemental dos compostos por análise EDS.



4.3. Propriedades texturais – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A textura de sólidos porosos é caracterizada pela técnica de adsorção de gás, a qual é aceita pela comunidade científica e propicia a determinação de área superficial e porosidade (THOMMES et al., 2015). A partir de medidas de adsorção e dessorção de N₂ à temperatura constante (77 K), em relação a pressão relativa (P/P_0), são geradas isotermas e a partir delas são calculadas a área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros.

A Tabela 4.1 contém os resultados das propriedades texturais das amostras carbonosas (MC e MC-N) e compostos (MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28). Como observado, a MC possui mais que o dobro da área superficial e volume de poros da MC-N. Estes resultados são coincidentes com a quantidade de poros observados nas imagens MEV (Figuras 4.1 e 4.2), em que a amostra MC possui uma maior distribuição de poros aparentes, enquanto para a amostra MC-N observa-se uma menor quantidade de poros e porções mais lisas em sua extensão. Em termos volumétricos de poros, a MC-N apresenta um maior

percentual de microporos (63,63 %) do que a MC (60,87 %), e, o oposto é observado para os mesoporos, sendo menor na MC-N (36,37 %) e maior para a MC (39,13 %).

Entre os compósitos, a amostra MC-N-Sn-7 foi a que apresentou maior valor de área superficial (681 m²/g) e volume de poros (0,37 cm³/g), como observado na Tabela 4.1. Este alto teor de porosidade pode estar relacionado com a forma de disposição das partículas de Sn/SnO_x na matriz carbonosa, e, com o arranjo entre os nódulos oriundos do tanino, conforme mostrado nas micrografias da Figura 4.3. O arranjo destas partículas e nódulos pode ter favorecido a criação de poros e cavidades que favoreceram a alta área superficial atingida na MC-N-Sn-7. As amostras MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28 apresentaram valores de área superficial e volume de poros próximos entre si. A amostra MC-N-Sn-28 se destaca entre as demais pelo maior percentual de mesoporos alcançado (47,83 %).

Tabela 4.1 – Área superficial e volume de poros das matrizes carbonosas e compósitos.

Amostras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (%)	V _{micro} (%)
MC	365	0,23	39,13	60,87
MC-N	166	0,11	36,37	63,63
MC-N-Sn-7	681	0,37	27,03	72,97
MC-N-Sn-14	366	0,23	34,78	65,22
MC-N-Sn-28	304	0,23	47,83	52,17

V_{TOTAL} é o volume total de poros calculado à P/P₀=0,99; V_{micro} é o volume de microporos calculado pelo método Dubinin-Radushkevich; V_{meso} é o volume de mesoporos e é calculado por V_{TOTAL}- V_{micro}.

Na Tabela 4.2 são comparados os valores de área superficial de alguns materiais constituídos de C e Sn/SnO₂ que foram aplicados na redução eletroquímica de CO₂. No geral, a maioria destes eletrocatalisadores da Tabela 4.2 apresentam área superficial inferior a todos os compósitos obtidos neste trabalho e, mesmo o material de maior área (590 m²/g) ainda é inferior a amostra MC-N-Sn-7.

Tabela 4.2 – Propriedades de compósitos carbono-estanho.

Amostra	Síntese	Suporte carbonoso	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Referência
SnO/C	co-precipitação + pirólise	negro de fumo	148	(GU et al., 2018)
Sn/CNT-Agls	reticulação física + congelamento e liofilização + calcinação	aerogel de nanotubos de carbono	71	(CHEN; YAO; LIU, 2017)
SnO ₂ /OC	reação hidrotermal + calcinação	carbono orgânico	163	(KUANG et al., 2020)
SnO ₂ /MWCNT	método de impregnação úmida	nanotubo de carbono	130	(BASHIR et al., 2016)
AD-Sn/N-C1000	eletrofiação + pirólise	Poliacrilonitrila	590	(ZHAO et al., 2018)
MC-N-Sn-7	reações com precursores renováveis + carbonização	matriz carbonosa sustentável	681	Este trabalho

No que diz respeito aos processos de síntese, no geral, são utilizados suportes carbonosos comerciais ou não oriundos de fontes sustentáveis e, reagentes sintéticos. Em um dos trabalhos citados na Tabela 4.2, a rota utilizada envolve a

redução de SnCl_2 com NaBH_4 , na presença de negro de fumo e, outros reagentes ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e HCl) foram inseridos ao processo, que foi finalizado com um processo térmico (pirólise) (GU et al., 2018).

Material híbrido de aerogel de nanotubo de carbono/Sn (Sn/CNT-AgIs) foi produzido por uma rota de três etapas que envolveu uma reticulação física de nanotubo de carbono e SnCl_4 na presença de quitosana, seguido por secagem em liofilizador e calcinação em atmosfera de H_2 (CHEN; YAO; LIU, 2017). Além deste processo envolver muitas etapas e processos mais complexos, como, a liofilização, a área superficial alcançada ($71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é bem baixa comparada a área de eletrocatalisadores oriundos de processos de síntese mais simples. Em outro estudo que envolve eletrocatalisadores constituídos de nanotubo de carbono comercial e estanho ($\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$), ocorreu uma etapa prévia de funcionalização dos nanotubos com HNO_3 e H_2SO_4 . Em seguida, cloreto de estanho foi impregnado aos nanotubos de carbono funcionalizados e os produtos obtidos foram calcinados (BASHIR et al., 2016). Foram produzidos compósitos com diferentes concentrações de estanho e, a maior área superficial atingida entre eles foi de $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Com relação ao processo de síntese, etapas prévias de funcionalização ácida podem encarecer e dificultar o processo.

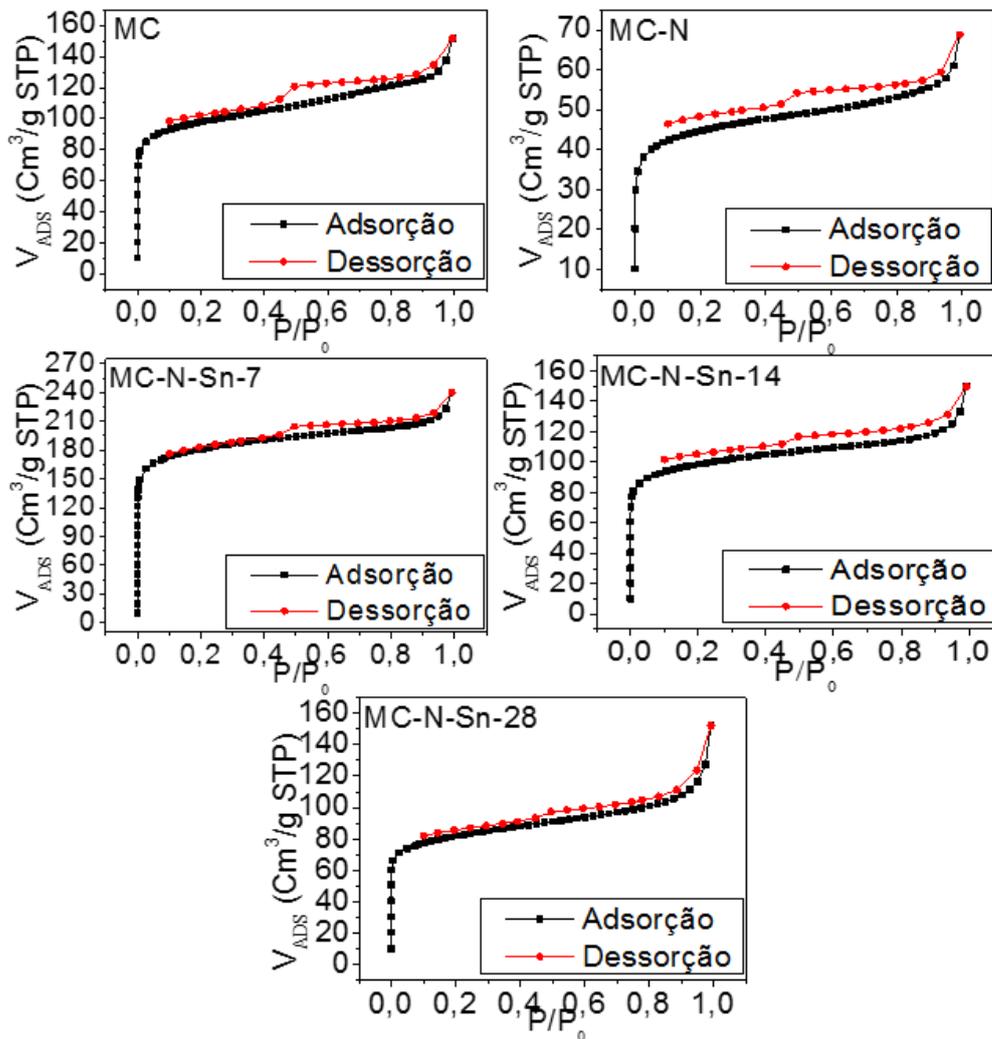
Carbono orgânico e Sn (SnO_2/C) foram obtidos por meio de reação hidrotermal de $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com glucose, seguido de calcinação (KUANG et al., 2020). A área superficial alcançada ($163 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) é maior do que o material formado apenas por SnO_2 obtido pela mesma rota e está na faixa de valores de área de materiais oriundos de reações hidrotermal, que são tipicamente valores mais baixos.

Estanho suportado em nanofibras de carbono dopadas com nitrogênio (AD-Sn/N-C1000) foram obtidos por meio de eletrofiliação de uma solução precursora contendo poliacrilonitrila, polimetilmetacrilato (PMMA) e SnCl_2 . O processo foi finalizado com o emprego da pirólise, à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar/ H_2 (ZHAO et al., 2018). A área superficial mais alta alcançada nesse trabalho ($590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) pode estar relacionada aos poros criados pelo uso de template (PMMA).

Assim, infere-se que a rota de síntese adotada neste trabalho propiciou um alto valor de área superficial comparado aos trabalhos mencionados anteriormente. Possivelmente, esta alta área está relacionada não apenas com o uso dos *templates* (pluronic F-127 e PMMA) na síntese, mas também, com a disposição das partículas óxidas na matriz carbonosa. Já foi mostrado na literatura que óxidos metálicos podem apresentar alta rugosidade e área superficial (GU et al., 2018). Além da alta área superficial alcançada, este trabalho se destaca dos demais, pois, a síntese compreende precursores de carbono sustentáveis e renováveis e condições amenas.

Na Figura 4.8 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras carbonosas MC e MC-N e, dos compósitos, MC-N-SN-7, MC-N-SN-14 e MC-N-SN-28. Comparando as isotermas da Figura 4.8 com a classificação do relatório técnico da IUPAC (THOMMES et al., 2015), constata-se que as isotermas de todas as amostras apresentam uma combinação dos tipos I e IV. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos e a isoterma do tipo IV representa materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). A combinação desses dois tipos é a que mais se assemelha as isotermas obtidas e está de acordo com os resultados de porosidade apresentados (Tabela 4.1), em que todos os materiais são constituídos por microporos e mesoporos. Esta composição mista de poros já foi observada para outros materiais oriundos de resíduos ricos em carbono (AMARAL-LABAT et al., 2021a, 2021b; FONSECA et al., 2022). A histerese presente em todas as isotermas é classificada como tipo H4 e é característica de materiais carbonosos micro-mesoporosos (THOMMES et al., 2015).

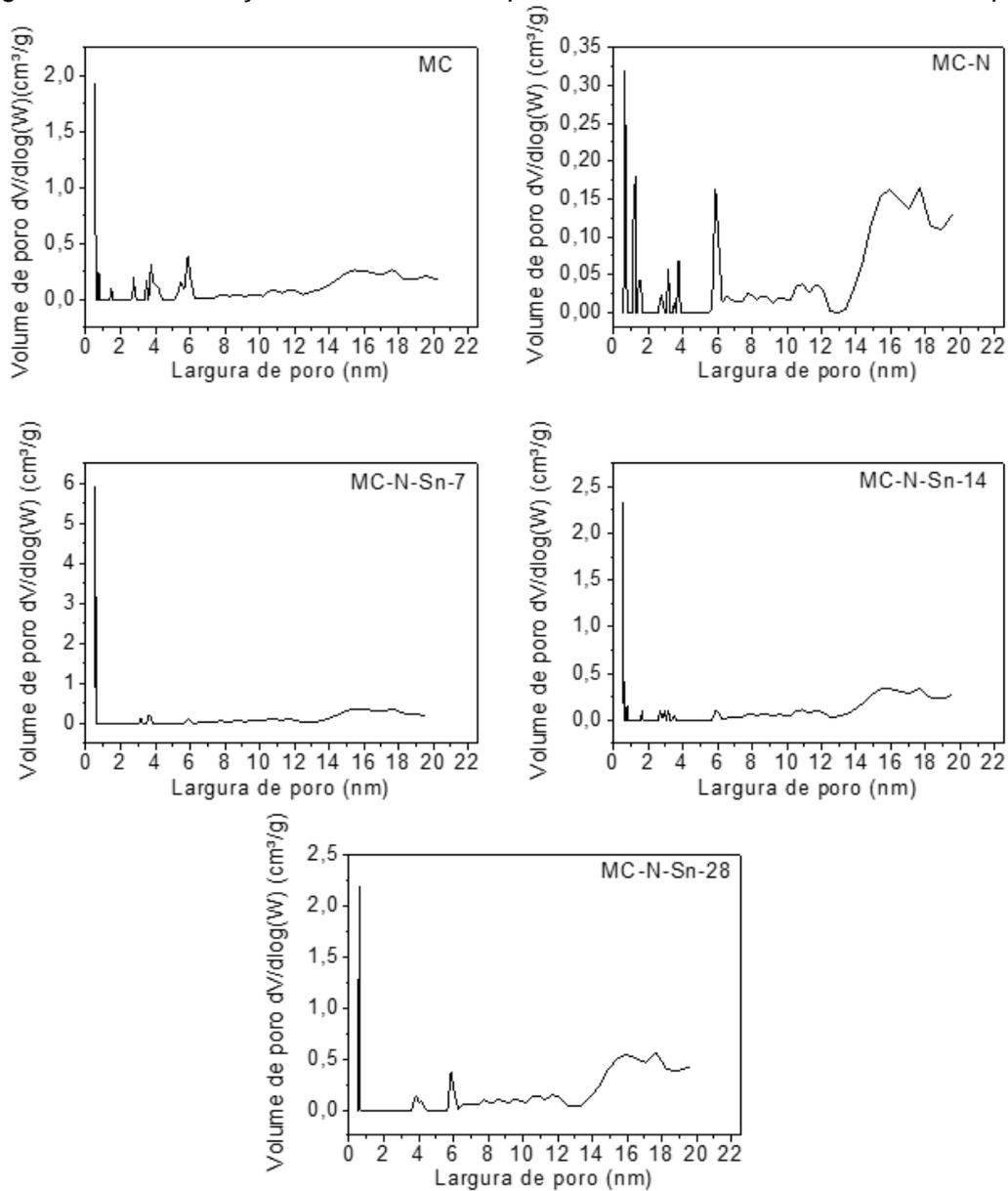
Figura 4.8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das matrizes carbonosas e compósitos.



A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir das Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ pelo método Teoria do funcional de Densidade ou *Density Functional Theory* (DFT). Os resultados da distribuição da largura de poros são apresentados na Figura 4.9. Nota-se que, as matrizes carbonosas (MC e MC-N) apresentam uma intensa distribuição de poros na região de microporos (<2 nm), além de mesoporos distribuídos em larguras de 2 a 6 nm. Para a MC-N é observada também uma distribuição mais acentuada na região de 14 a 18 nm. No caso dos compósitos, observa-se uma distribuição de largura de poros menos intensa na região de mesoporos (2-20 nm) e mais acentuada na faixa de microporos. A amostra MC-N-Sn-28 se diferencia dos outros compósitos e

possui uma distribuição de poros mais acentuada na faixa de 4 nm, 6 nm e na região de 14 a 18 nm. Os resultados de área superficial, volume de microporos e mesoporos e distribuição de tamanho de poros serão importantes para a análise dos processos eletroquímicos mais adiante.

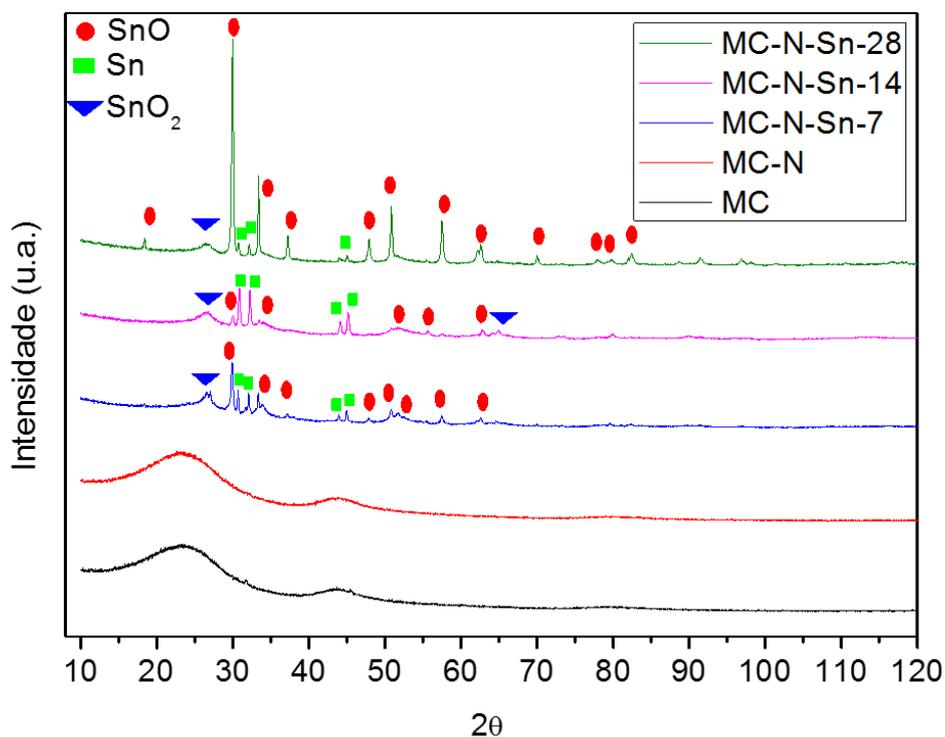
Figura 4.9 – Distribuição de tamanhos de poros das matrizes carbonosas e compósitos.



4.4. Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para identificar os componentes e as fases cristalinas presentes nas amostras. A Figura 4.10 ilustra os difratogramas obtidos para as matrizes carbonosas (MC e MC-N) e os compósitos (MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28). Os picos alargados por volta dos ângulos de difração $23,41^\circ$ e $43,78^\circ$ são característicos dos planos carbonosos (002) e (101), respectivamente (LIU et al., 2021). Os compósitos apresentam picos característicos do Sn em três estruturas diferentes, metálica, Sn, e óxidos, SnO e SnO₂, e a identificação foi feita com base nas seguintes cartas JCPDS: 01-078-1913 (SnO), 01-086-2265 (Sn) e 01-077-0449 (SnO₂). Os planos cristalinos e os seus respectivos ângulos de difração referentes a SnO são: (001) ($18,41^\circ$), (101) ($29,94^\circ$), (110) ($33,36^\circ$), (002) ($37,21^\circ$), (200) ($47,88^\circ$), (112) ($50,78^\circ$), (211) ($57,44^\circ$), (103) ($62,55^\circ$), (220) ($69,97^\circ$), (301) ($77,93^\circ$), (004) ($79,75^\circ$) (213) ($82,41^\circ$). Os planos (110) ($26,41^\circ$) e (112) ($64,91^\circ$) de SnO₂ foram identificados nos compósitos, além de Sn metálico, sendo (200) ($30,85^\circ$), (101) ($32,21^\circ$), (220) ($44,14^\circ$) e (211) ($45,10^\circ$). Os picos caracterizados para Sn, SnO e SnO₂ se assemelham a outros trabalhos da literatura (LAI et al., 2020; QIAN et al., 2020; LI et al., 2022b; PAN; GONG; ZHANG, 2022).

Figura 4.10 – Espectros DRX das matrizes carbonosas e compósitos.



Observa-se que as estruturas cristalinas formadas entre os compósitos são bem semelhantes entre si, com algumas variações decorrentes possivelmente das diferentes proporções de estanho adicionadas às sínteses. Por exemplo, há uma predominância maior de SnO nas amostras MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28, sendo que esta última apresenta picos mais intensos relacionados a esta estrutura, indicando uma alta cristalinidade. Já na amostra MC-N-Sn-14, os picos relativos a Sn metálico se sobressaem.

De acordo com a literatura, as duas estruturas do estanho, Sn metálico e óxidos (SnO_x), podem ser incorporadas aos catalisadores e favorecem a atividade e seletividade de redução eletroquímica do CO₂ (LI et al., 2018). No caso da SnO, as espécies Sn²⁺ apresentam atividade catalítica para a redução do CO₂, sendo que os pares de elétrons livres no átomo de Sn podem favorecer a ligação de CO₂ e intermediários como carbonatos (QIAN et al., 2020). Qian et al. (2020) atingiram alta performance na redução de CO₂ em formiato com um material

bidimensional formado por SnO, com numerosos sítios ativos Sn(II) expostos, produzidos via precipitação.

Além da construção de sítios ativos que favoreçam o processo de eletrólise, a sua estabilidade frente à redução eletroquímica do CO₂ deve ser considerada, pois pode afetar a atividade do catalisador. Camadas de SnO_x com estados de oxidação específicos contribuem para melhorar a atividade catalítica, sendo Sn(II) uma espécie de superfície chave para a redução do CO₂ (PAN; GONG; ZHANG, 2022). Pan, Gong e Zhang (2022) produziram uma estrutura formada de multicamadas de SnO_x por uma estratégia de crescimento confinado ao ligante e, de acordo com eles, uma estrutura multicamadas pode favorecer a formação de espécies Sn(II) e alcançar uma seletividade alta para a produção de formiato.

Lai et al. (2020) prepararam eletrocatalisadores mesoporosos por meio de oxidação anódica e obtiveram uma estrutura amorfa de camada de óxido de estanho na superfície de estanho metálico, com nanoporos em torno de 50 nm. Foi observado neste trabalho que o eletrocatalisador Sn/SnO_x exibiu uma melhor atividade catalítica do que Sn metálico, devido à área superficial alcançada pelos nanoporos e camada de óxido formada.

Zhao et al. (2018) produziram um material híbrido formado por nanofibras de carbono dopadas com nitrogênio modificadas com estanho, por meio de eletrofiação seguido de pirólise. Camadas de óxido de estanho (SnO_x) podem facilitar a estabilização do intermediário CO₂⁻, promovendo assim uma maior atividade catalítica. A evolução de hidrogênio pode prevalecer em eletrocatalisadores que não possuem uma camada de óxido.

Catalisadores de carbono poroso co-dopado com Sn e N podem ser empregados para a obtenção de gás de síntese (mistura de CO e H₂) pelo processo de redução eletroquímica de CO₂ em meio aquoso (LIU et al., 2021). Liu et al. (2021) sintetizaram catalisadores compostos de C, N e Sn por um método de calcinação de alta temperatura (1000 °C), em que resina de uréia-formaldeído foi polimerizada com melanina (fonte de N), seguido da adição de sal de estanho e

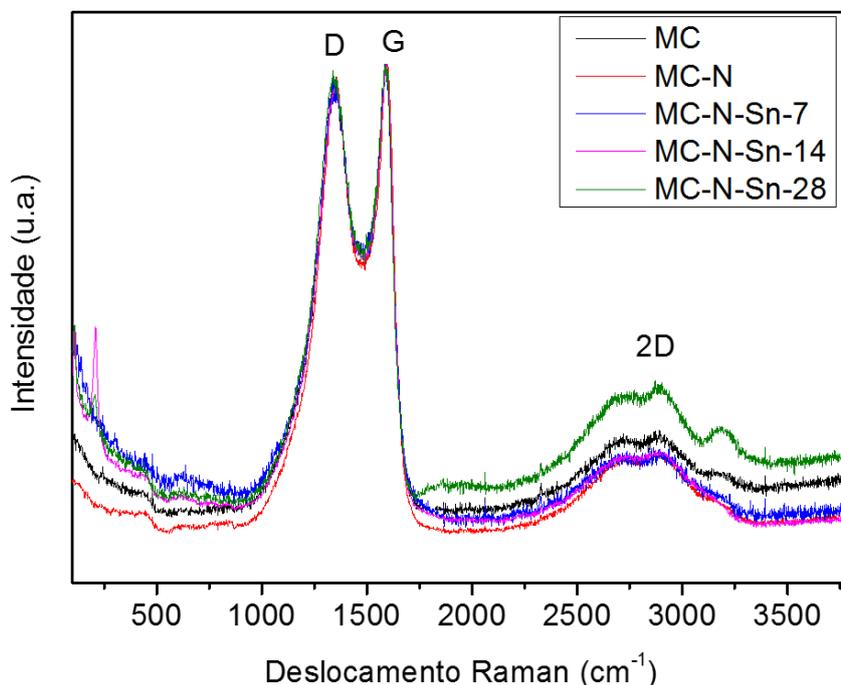
pentaeritritol (fonte de carbono). A análise de difração de raios X deste catalisador não evidencia a formação de Sn no espectro, inferindo-se que o Sn foi formado no volume da matriz carbonosa. Diferente deste, o presente trabalho não usa fontes sintéticas para a obtenção de suporte carbonoso e a rota empregada pode ter favorecido a formação de Sn/SnO_x na superfície da matriz, que facilita a exposição dos sítios ativos, evidenciado pelos picos intensos destas fases no difratograma.

A partir dos resultados de DRX conclui-se que, assim como outras rotas baseadas em processos hidrotermal, de eletrodeposição, tratamentos com plasma e outras, o processo de síntese apresentado neste trabalho mostra-se satisfatório para obtenção de um material híbrido formado de matriz carbonosa e incorporação de Sn/SnO_x. Diferentemente deste trabalho, o processo hidrotermal se caracteriza pela cristalização de materiais com o uso de temperatura e pressão elevadas (LI et al., 2018).

4.5. Espectroscopia Raman

O arranjo estrutural dos materiais compósitos e das matrizes carbonosas foi analisado por espectroscopia Raman e os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.11. Os espectros foram normalizados para fins de comparação. Os dois picos centrados em aproximadamente 1350 cm⁻¹ e 1590 cm⁻¹ são característicos das chamadas bandas D e G, respectivamente (HONG et al., 2014; KUMBHAR et al., 2021). Camadas gráficas são representadas pela banda G, a qual surge devido as vibrações no plano de carbono de configuração sp². Em contrapartida, um arranjo desordenado ou estruturas gráficas com defeitos são identificadas pela banda D (KUMBHAR et al., 2021). Estas bandas (D e G) são de primeira ordem e as bandas presentes entre 2000 e 3500 cm⁻¹ são associadas a segunda ordem (2D) (GHOSH et al., 2019). É relatado na literatura que a primeira ordem está associada a uma organização estrutural dentro de folhas de carbono, enquanto um empilhamento desordenado ao longo do eixo c cristalográfico é correlacionado com as bandas de segunda ordem (KNIGHT; WHITE, 1989; TSANEVA et al., 2014).

Figura 4.11 – Espectros Raman das matrizes carbonosas e compósitos.



Observa-se que os espectros de todas as amostras são similares, não havendo diferenças de posição e intensidade das bandas D e G entre as amostras. Possivelmente, a incorporação de N e Sn nas matrizes carbonosas não causou modificações no arranjo das camadas grafiticas e não aumentou os defeitos e desordem dentro de folhas de carbono. A partir desta observação, sugere-se que pode haver mais interações físicas do que química entre os componentes dos compósitos. No entanto, nota-se uma diferença na intensidade das bandas de segunda ordem (entre 2000 e 3500 cm^{-1}) no compósito MC-N-Sn-28 e uma sutil diferença nas mesmas bandas da MC, comparado com as outras amostras. Estas diferenças podem estar relacionadas com modificações no empilhamento do eixo c do plano cristalográfico da estrutura carbonosa, sendo esta mudança mais acentuada para o compósito MC-N-Sn-28. Um aumento na intensidade da banda 2D de carbono ativado oriundo de biomassa já foi observado e relacionado com a geração ordenada de carbono sp^2 (GHOSH et al., 2019).

Diferenças de cristalinidade em estruturas carbonosas já foram estudadas analisando-se bandas 2D (LEE, 2004).

4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é eficiente para a caracterização de camadas superficiais com profundidade de 3-10 nm. Esta técnica fornece informações qualitativas e quantitativas da composição elementar de superfície, a partir de medidas de energia de ligação dos elétrons das camadas mais internas dos átomos. Estas energias de ligação são características de elementos em um determinado ambiente químico e, por meio de espectros XPS determina-se a concentração de elementos presentes e seus estados químicos (GIESBERS; MARCELIS; ZUILHOF, 2013). A Figura 4.12 apresenta os espectros *survey* obtidos para as amostras carbonosas (MC e MC-N) e compósitos (MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28) e, a Tabela 4.3 contém as concentrações de cada elemento calculadas pelos espectros *survey*. Observa-se que não há grandes diferenças entre os espectros das amostras MC e MC-N, sendo que estes estão praticamente sobrepostos. Os espectros das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28 são semelhantes, apresentando pequenas variações de intensidade. Foram identificados picos referentes aos elementos C, N e O em todas as amostras, além de picos de Sn para os compósitos.

A Tabela 4.3 contém as concentrações dos elementos identificados nos espectros *survey*. Pelos valores apresentados na Tabela 4.3, nota-se que há uma variação da concentração de carbono (C1s) entre as amostras, sendo maior para as formadas apenas por carbono. Dentre os compósitos, esta concentração de C diminui, enquanto as concentrações de O (O1s) e N (N1s) aumentam. A adição de DMF à síntese aumentou a concentração superficial de nitrogênio nas amostras, porém a adição de diferentes quantidades de cloreto de estanho pode ter influenciado nas reações de formação de espécies nitrogenadas e oxigenadas. As concentrações superficiais de Sn aumentaram com os acréscimos de cloreto de estanho nas sínteses dos compósitos.

Figura 4.12 – Espectros *survey* das matrizes carbonosas e compósitos.

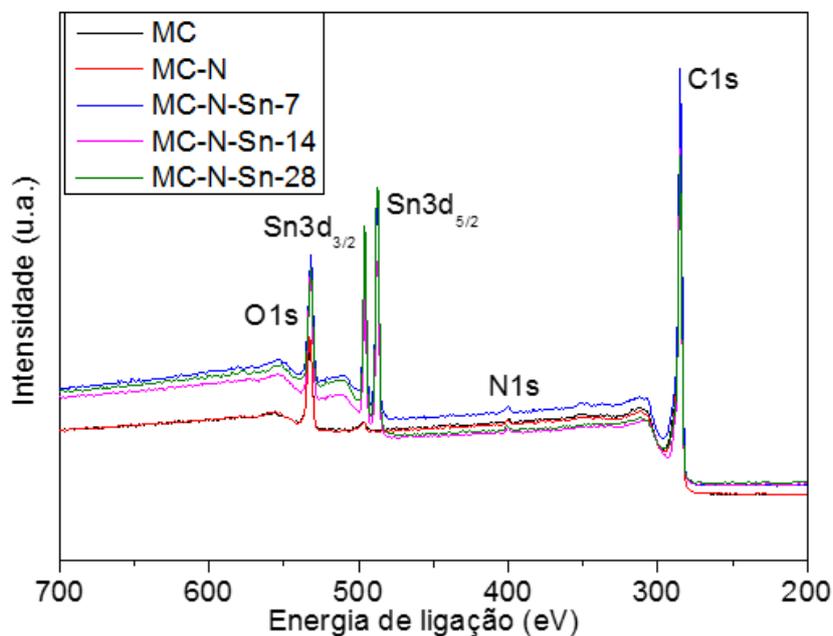


Tabela 4.3 – Porcentagem elemental XPS dos componentes das matrizes carbonosas e compósitos.

	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)	Sn3d_{5/2} (%)	Sn3d_{3/2} (%)
MC	90,46	9,28	0,26		
MC-N	89,26	10,24	0,50		
MC-N-Sn-7	85,37	11,05	1,01	1,61	0,97
MC-N-Sn-14	81,76	14,76	0,57	1,81	1,10
MC-N-Sn-28	82,45	12,93	0,69	2,42	1,50

A Figura 4.13 apresenta os espectros deconvoluídos C1s, O1s e N1s das matrizes carbonosas, MC e MC-N. Monocamadas orgânicas ou camadas poliméricas são mais bem analisadas pelo espectro C1s, sendo que o carbono é o principal elemento estrutural presente (GIESBERS; MARCELIS; ZUILHOF,

2013). Comparando-se as matrizes carbonosas, o espectro C1s da MC-N, conforme mostra a Figura 4.13(a), contém mais bandas características de ligações oxigenadas e nitrogenadas do que a MC. Possivelmente estes grupos funcionais foram incorporados devido a inserção de DMF à síntese. Como pode ser visto nos espectros XPS (Figura 4.13 (a)), ligações C-C e C-H são identificadas em torno de 284 eV (DE et al., 2020) e, COOH/COOR (PRATI et al., 2018) e C=N (CHANG et al., 2017; PAN et al., 2019) estão centradas em ~285 eV . Em torno de 286 eV podem ser identificadas COH, COC (AMARAL-LABAT et al., 2021a) e C-O (DE et al., 2020). Os demais componentes são: C-N (~287 eV) (CHANG et al., 2017), C=O (~287 eV) (AMARAL-LABAT et al., 2021a), C=N (~287 eV) (SIQUELI, 2021), C=O (~288 eV) (ALABADI et al., 2015; DE et al., 2020), COO (~289 eV) (AMARAL-LABAT et al., 2021a) e O-C=O (~290 eV) (ALENEZI et al., 2022). O pico centrado em aproximadamente 283 eV pode estar relacionado com a ligação de carbono e enxofre (C-S), a qual já foi observada em materiais carbonosos oriundos de licor negro kraft (LIU et al., 2019). Na Tabela 4.4 são mostradas as energias de ligação e as concentrações dos grupos funcionais observados nos espectros C1s da Figura 4.13(a).

Figura 4.13 – Espectros XPS de alta resolução das amostras MC e MC-N, (a) C1s, (b) O1s e (c) N1s.

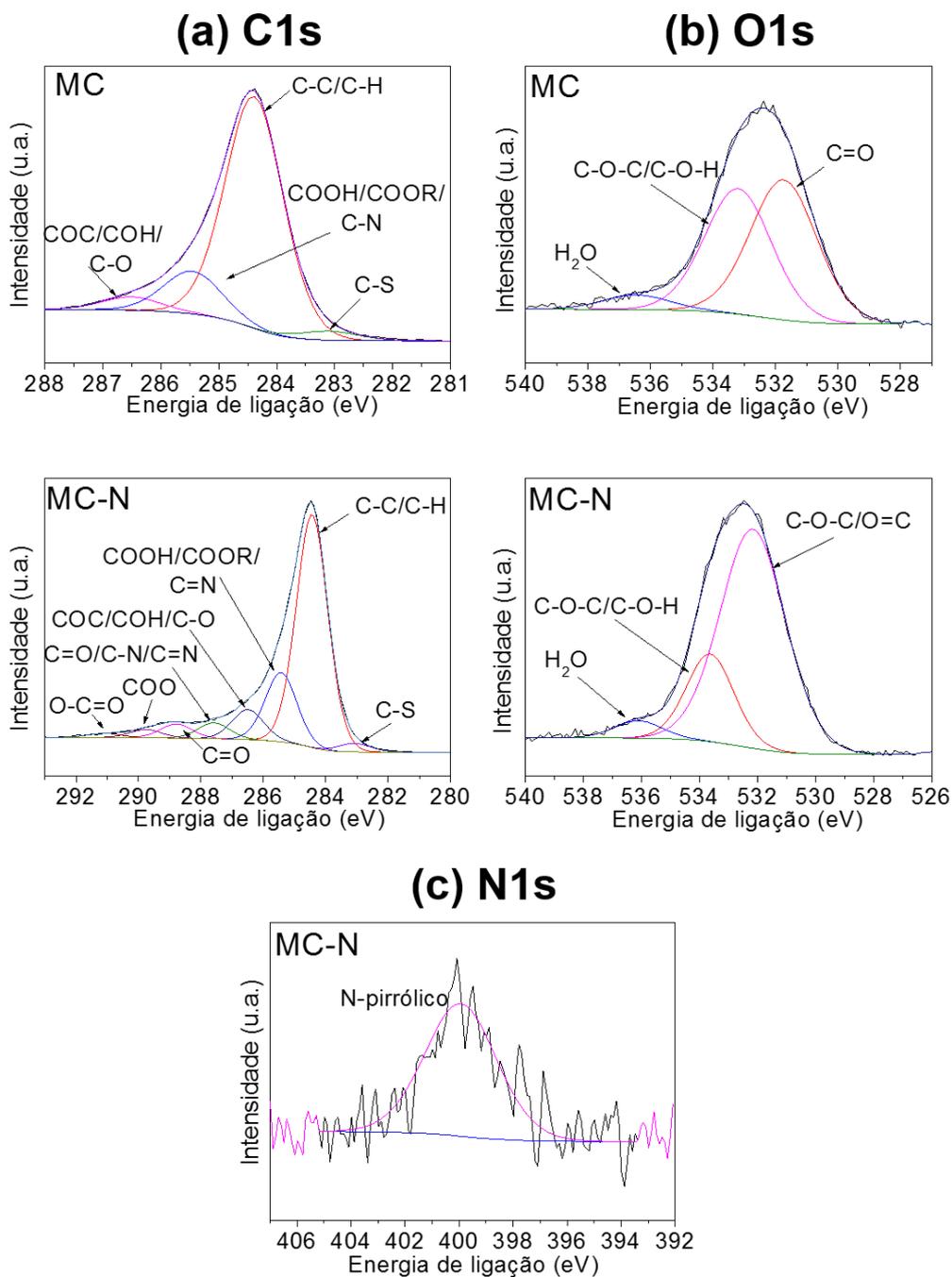


Tabela 4.4 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros C1s das amostras MC e MC-N.

Concentração % (energia de ligação)	MC	MC-N	Ref.
C-S	3,0 (283,10)	2,39 (283,13)	(LIU et al., 2019)
C-C/C-H	78,09 (284,39)	60,80 (284,43)	(DE et al., 2020)
COOH/COOR/C=N	14,38 (285,45)	18,30 (285,39)	(PRATI et al., 2018; CHANG et al., 2017; PAN et al., 2019)
COC/COH C-O	4,51 (286,50)	7,61 (286,39)	(AMARAL-LABAT et al., 2021a; DE et al., 2020)
C=O/C-N/C=N	----	3,93 (287,36)	(CHANG et al., 2017; AMARAL-LABAT et al., 2021a; SIQUELI, 2021)
C=O	----	2,88 (288,40)	(ALABADI et al., 2015; DE et al., 2020)
COO	----	2,98 (289,34)	(AMARAL-LABAT et al., 2021a)
O-C=O	----	1,13 (290,65)	(ALENEZI et al., 2022)

Como visualizado na Figura 4.13(b), os espectros O1s foram deconvoluídos em três picos e dentre as amostras carbonosas, o pico em aproximadamente 531 eV da MC corresponde a ligação C=O (PRATI et al., 2018). Diferindo-se da MC, para a MC-N, o pico de energia de ligação está deslocado e centrado em ~532 eV, correspondente às ligações C-O-C (PRATI et al., 2018) e O=C (WANG et al.,

2021). Os demais picos de ambas se encontram centrados em 533 eV e 536 eV, característicos de C-O-C e C-OH, e, H₂O adsorvida, respectivamente (PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021). A Tabela 4.5 apresenta as energias de ligação e as concentrações dos grupos funcionais observados nos espectros O1s da Figura 4.13(b).

Os grupos nitrogenados presentes nas amostras foram caracterizados pela deconvolução dos espectros N1s. A MC-N apresenta apenas um pico característico do grupo N-pirrólico (Figura 4.13 (c)).

Tabela 4.5 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros O1s das amostras MC e MC-N.

Concentração % (energia de ligação)	MC	MC-N	Ref.
C=O	49,97 (531,74)	----	(PRATI et al., 2018)
C-O-C/O=C	----	74,11 (532,16)	(PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021)
C-O-C/C-O-H	44,80 (533,19)	21,61 (533,63)	(PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021)
H ₂ O	5,23 (536,43)	4,28 (536,10)	(PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021)

A Figura 4.14 apresenta os espectros deconvoluídos C1s e O1s dos compósitos, MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28. As espécies presentes nos espectros C1s dos compósitos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28 são semelhantes às espécies verificadas para a matriz MC-N. No entanto, o compósito MC-N-Sn-14 apresenta um perfil diferente, com menos grupos de superfície existentes. Nos espectros O1s, além da ligação C=O (PRATI et al., 2018), os picos centrados em 531 eV podem estar relacionados com ligações O-Sn (LI et al., 2020). Para os três

compósitos, em ~532 eV há a predominância das ligações C-O-C e O=C, como na matriz MC-N. Já em ~533 eV, ligações C-O-C/C-OH podem ser identificadas no compósito MC-N-Sn-14, sendo o terceiro pico dos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28, centrados em ~534 eV, característico da ligação COOH (PRATI et al., 2018). As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam as energias de ligação e as concentrações dos grupos funcionais observados na Figura 4.14 nos espectros C1s e O1s, respectivamente. Com relação as espécies oxigenadas C-O-C e O=C há uma menor concentração delas nos compósitos, comparado à matriz MC-N. A ligação O-Sn foi identificada nos espectros O1s dos compósitos e uma maior concentração desta é observada nos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28. Outro grupo de superfície com maior concentração no MC-N-Sn-28 é o COOH.

Figura 4.14 – Espectros XPS de alta resolução dos compósitos, (a) C1s e (b) O1s.

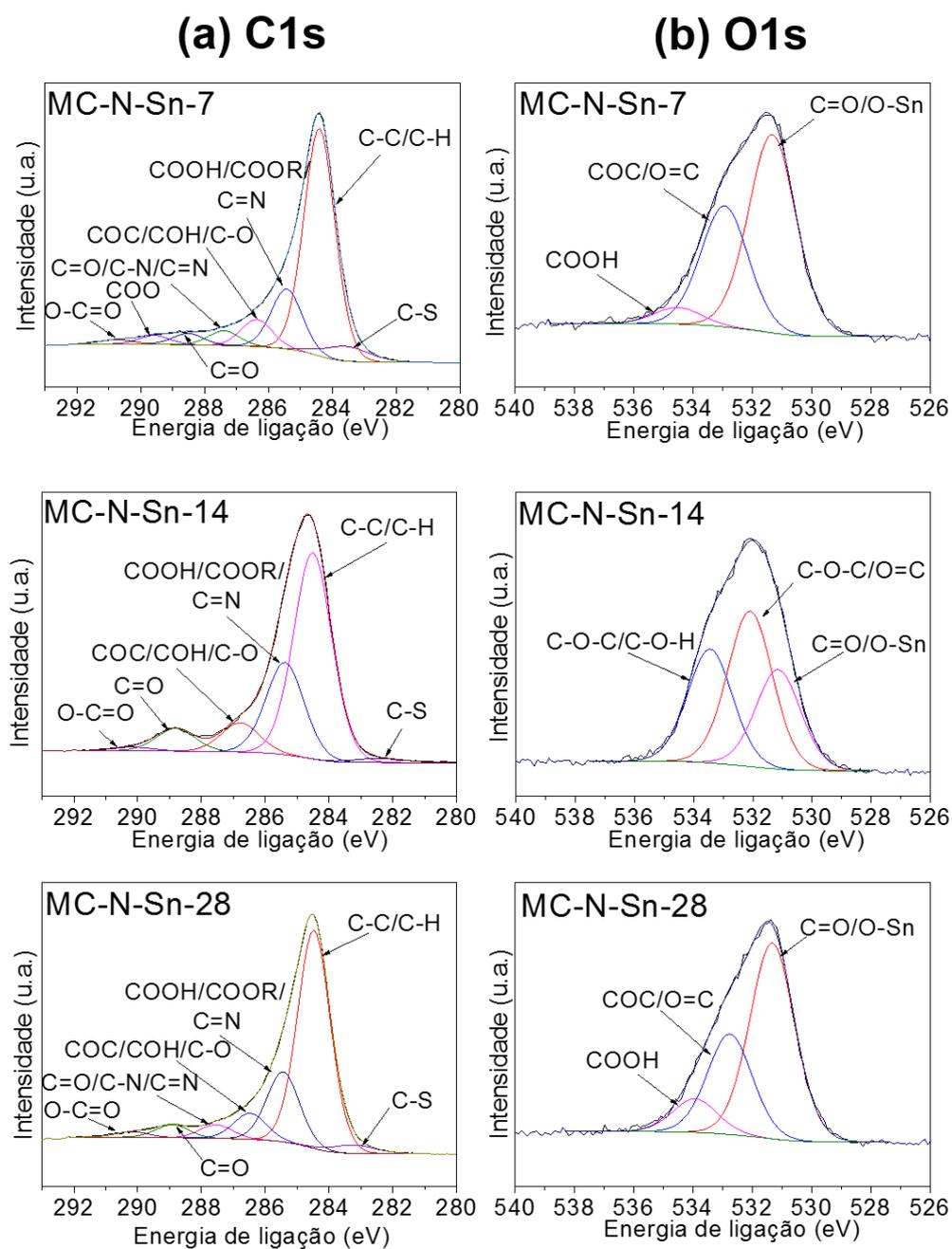


Tabela 4.6 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros C1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.

Concentração % (energia de ligação)	MC-N-Sn-7	MC-N-Sn-14	MC-N-Sn-28	Ref.
C-S	5,69 (283,56)	1,10 (282,48)	2,96 (283,23)	(LIU et al., 2019)
C-C/C-H	60,53 (284,40)	57,61 (284,51)	61,18 (284,47)	(DE et al., 2020)
COOH/COOR/C=N	15,97 (285,42)	25,72 (285,38)	19,59 (285,44)	(PRATI et al., 2018; CHANG et al., 2017; PAN et al., 2019)
COC/COH C-O	7,24 (286,36)	8,17 (286,79)	7,29 (286,48)	(AMARAL-LABAT et al., 2021a; DE et al., 2020)
C=O/C-N/C=N	3,95 (287,40)	----	3,78 (287,55)	(CHANG et al., 2017; AMARAL-LABAT et al., 2021a; SIQUELI, 2021)
C=O	3,0 (288,51)	6,38 (288,81)	3,63 (288,92)	(ALABADI et al., 2015; DE et al., 2020)
COO	2,35 (289,57)	----	----	(AMARAL-LABAT et al., 2021a)
O-C=O	1,23 (290,72)	0,97 (290,18)	1,58 (290,18)	(ALENEZI et al., 2022)

Tabela 4.7 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros O1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.

Concentração % (energia de ligação)	MC-N-Sn-7	MC-N-Sn-14	MC-N-Sn-28	Ref.
C=O/O-Sn	59,03 (531,33)	27,04 (531,15)	59,38 (531,32)	(PRATI et al., 2018; LI et al., 2020)
C-O-C/O=C	36,03 (532,93)	42,00 (532,09)	30,45 (532,75)	(PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021)
C-O-C/C-O-H	----	30,96 (533,44)	----	(PRATI et al., 2018; WANG et al., 2021)
COOH	4,94 (534,51)	----	10,17 (533,93)	(PRATI et al., 2018)

A Figura 4.15 possui os espectros deconvoluídos N1s (a) e Sn3d (b) dos compósitos, MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28. Além do grupo N-pirrólico (~399/400 eV), o pico com energia de ligação em aproximadamente 398 eV nos espectros N1s do MC-N-Sn-7 e do MC-N-Sn-28 pode estar relacionado com N-piridínico (LIU et al., 2021). No espectro N1s do MC-N-Sn-14, além do grupo N-pirrólico, verifica-se também a presença do sinal referente ao grupo N-óxido situado em aproximadamente 402 eV (LIU et al., 2021).

Nos espectros Sn3d, os picos centrados em 485 eV e 495 eV (Figura 4.15(b)) correspondem aos estados de Sn, Sn3d_{5/2} e Sn3d_{3/2}, respectivamente (LIU et al., 2021; LI et al., 2022b). A formação de Sn metálico nos compósitos é confirmada pelos picos localizados em aproximadamente 485 e 494 eV (LEE et al., 2018). Além de Sn metálico (Sn⁰), as fases de óxido de estanho (SnO_x) também estão presentes nos compósitos, atribuídos aos estados Sn⁴⁺ (497 e 489 eV) e Sn²⁺ (495 e 487 eV) (ZHAO et al., 2018). Espectros semelhantes aos da Figura 4.15(b), que apresentam a formação de Sn metálico e SnO_x com estados de

oxidação Sn^{4+} e Sn^{2+} em eletrocatalisadores já foram reportados na literatura (ZHAO et al., 2018; LI et al., 2020). Esses eletrocatalisadores baseados em Sn e/ou SnO_x suportados em matrizes carbonosas foram aplicados na redução eletroquímica de CO_2 . As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam as energias de ligação e as concentrações dos grupos funcionais observados na Figura 4.15 nos espectros N1s e Sn3d, respectivamente.

Figura 4.15 – Espectros XPS de alta resolução dos compósitos, (a) N1s e (b) Sn3d.

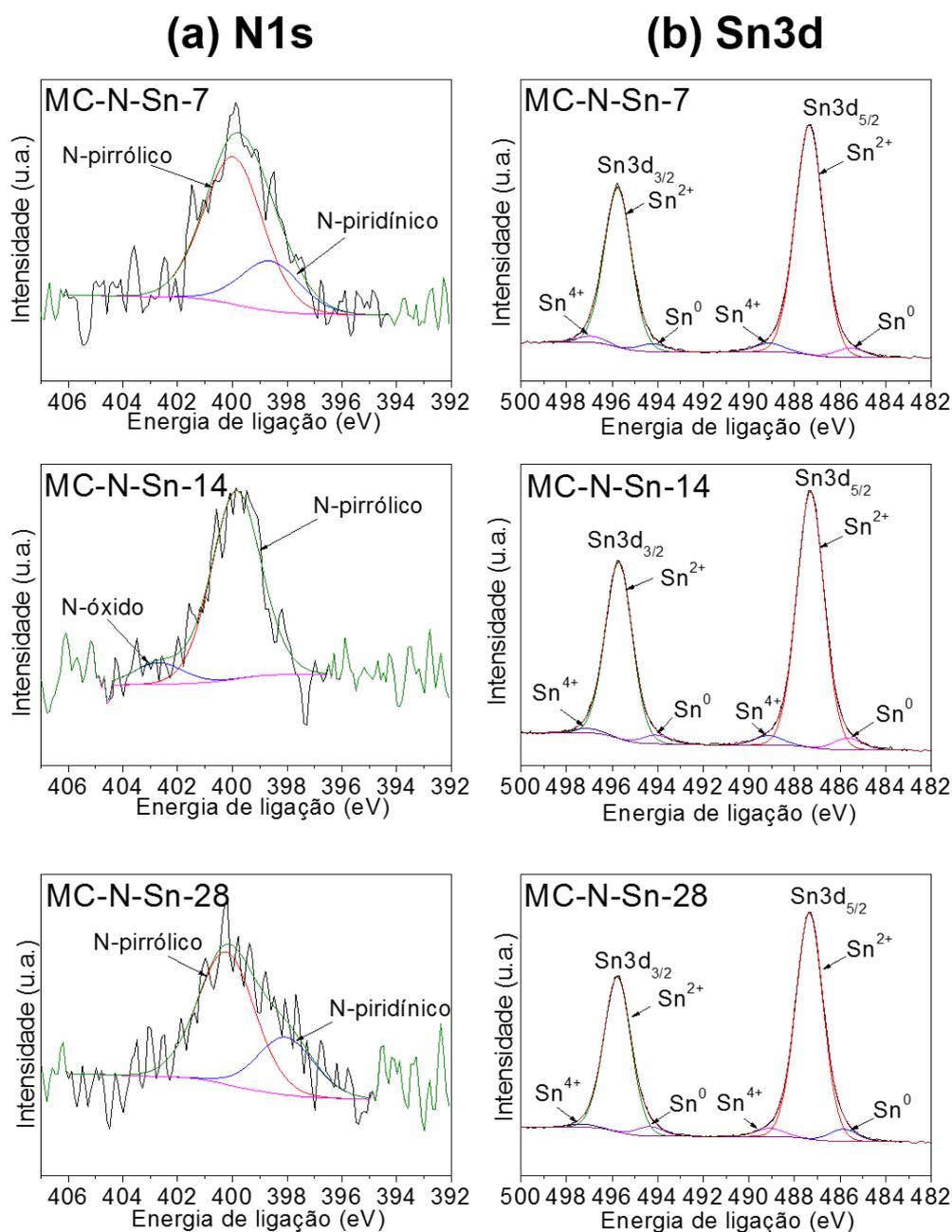


Tabela 4.8 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros N1s das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.

Concentração % (energia de ligação)	MC-N-Sn-7	MC-N-Sn-14	MC-N-Sn-28	Ref.
N-pirrólico	74,70 (399,97)	89,75 (399,86)	69,70 (400,21)	(LIU et al., 2021)
N-piridínico	25,30 (398,61)	----	30,30 (398,05)	(LIU et al., 2021)
N-óxido	----	10,25 (402,71)	----	(LIU et al., 2021)

Como pode ser visto pela Tabela 4.8, os compósitos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28 possuem grupos nitrogenados similares, N-pirrólico e N-piridínico, no entanto, uma maior concentração de N-piridínico é observada para o MC-N-Sn-28. Em eletrocatalisadores formados por Sn-N-C as principais configurações de grupos nitrogenados encontradas são N-pirrólico e N-piridínico (LIU et al., 2021). É relatado na literatura que a configuração N-piridínico possui uma maior atividade catalítica na redução eletroquímica de CO₂ (LI; HUANG; LI, 2020). Esta maior atividade está relacionada com alguns fatores, como, adsorção de CO₂ e subsequente transferência de prótons e elétrons por esta espécie e, devido a fraca energia de ligação com espécies CO adsorvidas, podendo ser mais condutora para a redução de CO₂ em CO (LIU et al., 2021).

Tabela 4.9 - Concentração e energia de ligação das espécies identificadas nos espectros Sn3d das amostras MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28.

Concentração % (energia de ligação)	MC-N-Sn-7	MC-N-Sn-14	MC-N-Sn-28	Ref.
Sn ²⁺	55,25 (487,35)	55,06 (487,30)	54,81 (487,35)	(ZHAO et al., 2018)
Sn ⁰	1,80 (485,71)	2,52 (485,65)	2,81 (485,93)	(LEE et al., 2018)
Sn ⁴⁺	2,36 (489,13)	2,03 (489,13)	2,15 (489,1)	(ZHAO et al., 2018)
Sn ²⁺	37,41 (495,75)	37,48 (495,70)	37,20 (495,76)	(ZHAO et al., 2018)
Sn ⁰	1,87 (494,16)	1,92 (494,04)	2,29 (494,34)	(LEE et al., 2018)
Sn ⁴⁺	1,31 (497,05)	0,99 (497,19)	0,74 (497,32)	(ZHAO et al., 2018)

Na Tabela 4.9 verifica-se que há diferenças nas concentrações de Sn⁰ entre os compósitos, possivelmente favorecidos pelos acréscimos de cloreto de estanho nas sínteses. O contrário ocorre para a concentração de Sn⁴⁺, que diminui entre os compósitos. Possivelmente, um aumento das quantidades de cloreto de estanho inseridas favoreceu a formação de Sn⁰ e, conseqüentemente, promoveu à diminuição de espécies Sn⁴⁺ na composição superficial dos eletrocatalisadores.

Por meio dos dados apresentados conclui-se que o processo de síntese utilizado promoveu a incorporação de grupos nitrogenados e oxigenados à matriz carbonosa, além da incorporação de Sn, em sua forma metálica e oxidada, aos

compósitos. As fases de Sn estão condizentes com aquelas analisadas por difração de raios X. Observa-se também uma grande similaridade entre os espectros dos compósitos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28.

4.7. Atividade catalítica para a redução eletroquímica de CO₂ – Análise voltamétrica

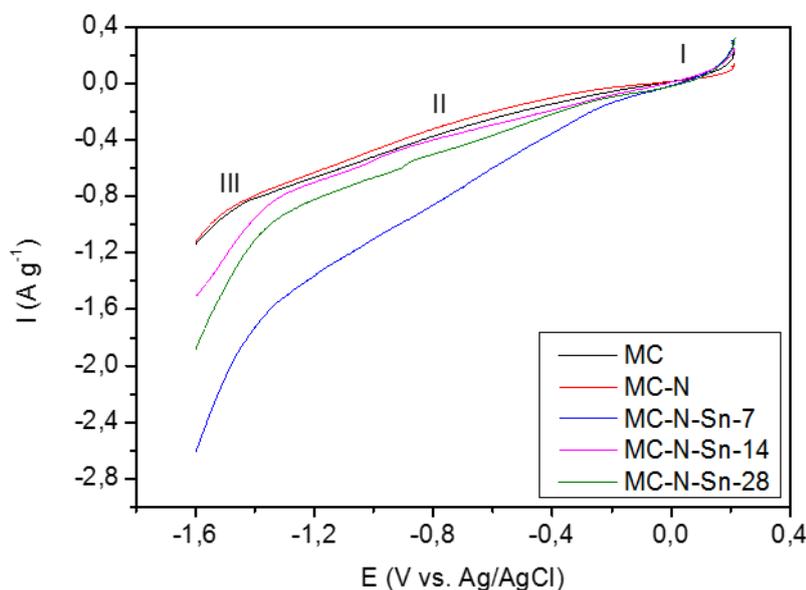
Este tópico é dedicado a analisar a atividade eletrocatalítica na redução eletroquímica do CO₂ dos materiais sintetizados, por meio de análises voltamétricas. Para isso, são apresentados os voltamogramas obtidos nas medidas realizadas em atmosfera de N₂ e após o borbulhamento com CO₂. Para ambas, foi aplicado uma varredura de potencial entre 0,2 à -1,6 V, à uma velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹. Esta velocidade de varredura já foi empregada em testes voltamétricos para análise do desempenho de diferentes tipos de eletrocatalisadores apresentados na literatura (YILIGUMA et al., 2018; ZHANG et al., 2019; GANG et al., 2020; GONG et al., 2021). Os voltamogramas apresentam as densidades de correntes medidas nesta faixa de potencial aplicada e, por meio destes voltamogramas, permitiu-se obter muitas informações sobre os processos eletrocatalíticos. No início dos ensaios eletroquímicos, N₂ é borbulhado na câmara catódica da célula para que O₂ seja eliminado da solução e, assim, reações paralelas sejam prevenidas (FONSECA et al., 2022). Em seguida, as medidas são realizadas no meio após borbulhamentos de N₂ e os voltamogramas obtidos são posteriormente comparados com aqueles obtidos em sequência nas medidas de saturação com CO₂. Assim, é possível comparar as atividades eletrocatalíticas dos materiais na ausência e presença de CO₂ (FONSECA et al., 2022).

A Figura 4.16 compara as curvas obtidas nas medidas com N₂ para as matrizes carbonosas (MC, MC-N) e compósitos (MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28). Como observado, três regiões de correntes (I, II e III) são detectadas, as quais abrangem desde o carregamento da dupla camada elétrica até a evolução mássica de H₂, derivado das reações de redução da água (FONSECA et al., 2022). É possível verificar um perfil inclinado nas regiões de carregamento em todas as curvas da Figura 4.16. Este desvio de linearidade pode estar associado

a limitações cinéticas devido a uma dificuldade de acesso dos íons no eletrodo (RANI et al., 2021). A microestrutura dos poros, terminações superficiais e propriedades elétricas dos materiais podem influenciar os processos eletroquímicos, como por exemplo, o carregamento e descarregamento de íons (RODRIGUES et al., 2021).

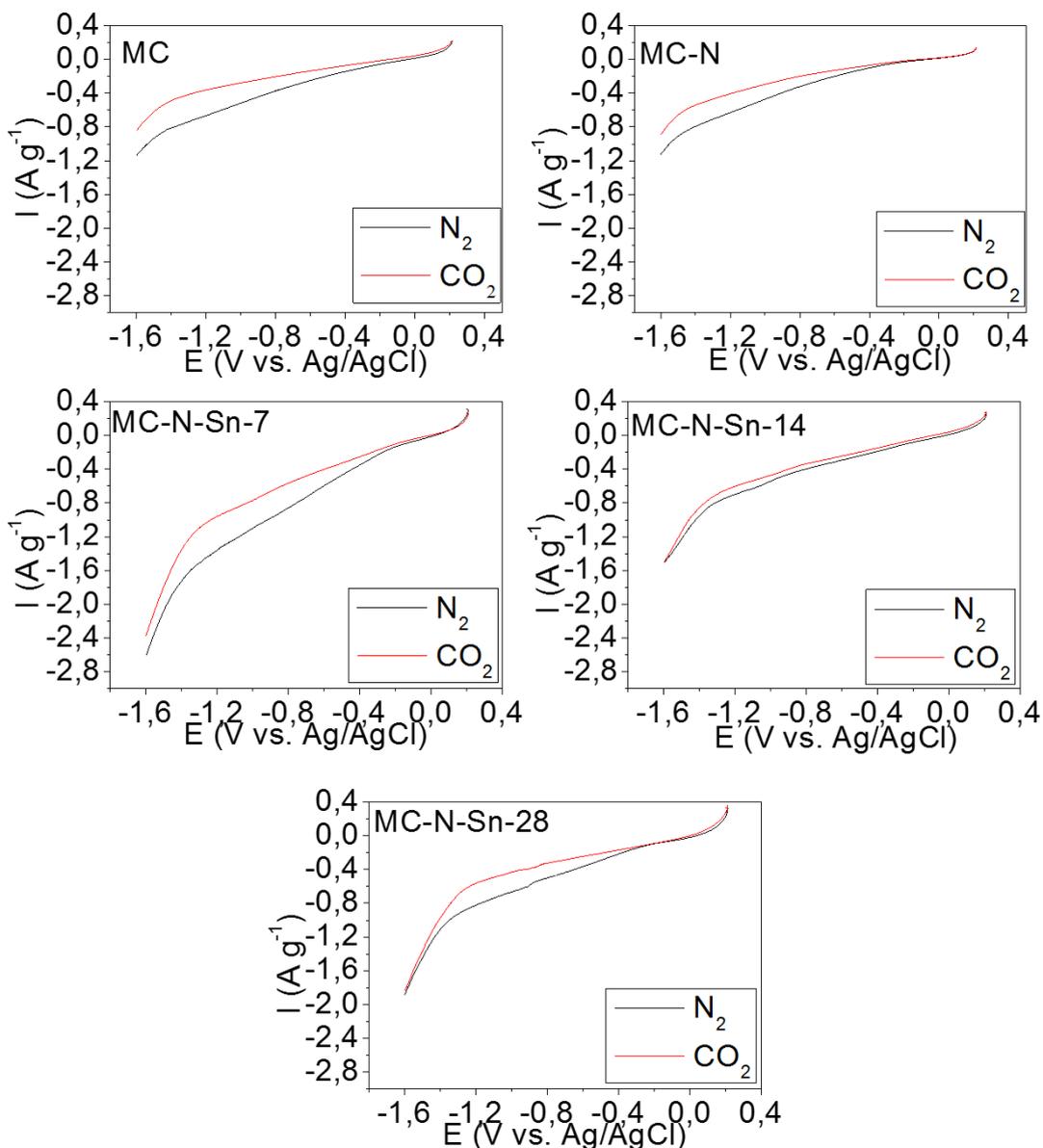
Observa-se que uma atividade eletroquímica similar é observada em todos os materiais, diferenciando-se em termos de densidade de correntes atingidas, mais pronunciadas nos compósitos. Isto mostra que a presença de Sn/SnO_x na matriz carbonosa desempenhou uma maior atividade na reação de evolução de H₂. Este comportamento é mais acentuado para o compósito MC-N-Sn-7 que exibiu um aumento de corrente em torno de 2,32 e 2,34 vezes, comparado às matrizes MC e MC-N, respectivamente. Por outro lado, os compósitos MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28 obtiveram um aumento de corrente de aproximadamente de 1,36 e 1,69, respectivamente, comparado à MC-N. Estas variações na densidade de corrente podem ter sido influenciadas pela morfologia e a porosidade das amostras. Como mostrado anteriormente no tópico de análise textural, o compósito MC-N-Sn-7 foi a amostra que apresentou uma maior área superficial (681 m² g⁻¹) e volume total de poros, seguido pelo MC-N-Sn-14 (366 m² g⁻¹) e pelo MC-N-Sn-28 (304 m² g⁻¹). Além disso, o compósito MC-N-Sn-7 apresentou uma morfologia diferenciada nas micrografias MEV-FEG, com mais aglomerados de nódulos de tanino aparentes, que possivelmente alterou a porosidade e contribuiu para um maior acesso das espécies do eletrólito. Isto mostra a relação da área superficial e morfologia com as densidades de corrente. Não houve mudanças significativas entre os perfis voltamétricos das matrizes (MC e MC-N).

Figura 4.16 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compósitos em atmosfera de N₂.



A Figura 4.17 compara as curvas voltamétricas obtidas após o borbulhamento de N₂ e em saturação de CO₂ para todas as amostras. Observa-se que as três regiões de corrente (I, II e III) mencionadas anteriormente prevalecem nas curvas obtidas com CO₂. Além disso, as densidades de corrente seguem mais pronunciadas nos compósitos do que nas matrizes carbonosas. Primeiramente, a principal diferença entre as curvas de N₂ e CO₂ é observada para valores de corrente, que diminuíram para as medidas voltamétricas com CO₂, possivelmente decorrente de uma alteração do carregamento da dupla camada, pela presença de espécies HCO₃⁻, formadas no equilíbrio durante a saturação com CO₂. Dentre as matrizes, estas diferenças de valores de corrente entre N₂ e CO₂ são mais pronunciadas na MC. Já dentre os compósitos, este comportamento é mais significativo nos compósitos MC-N-Sn-7 e MC-N-Sn-28.

Figura 4.17 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compostos em atmosfera de N₂ e CO₂.



Como já relatado, é esperado que ocorra a evolução de hidrogênio paralelamente a redução de CO₂. Por outro lado, a adsorção de H₂ no eletrocatalisador favorece a ativação e hidrogenação de CO₂. Este processo tem como consequência uma supressão da evolução de H₂, acarretando uma menor densidade de corrente nos voltamogramas obtidos com a saturação com CO₂ (PÉREZ-RODRÍGUEZ et al., 2017). Uma diminuição na corrente sob saturação de CO₂, comparado as medidas sob atmosfera inerte (N₂ ou Ar), também foi observada em materiais de carbono oriundo de biomassa e dopado com N (LI et

al., 2017b), em eletrocatalisadores formados por nanopartículas $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ (ÁVILA-BOLÍVAR; MONTIEL; SOLLA-GULLÓN, 2021) e outros formados por Cu_2O e Au (TAN et al., 2019), em uma faixa de potencial similar à observada na Figura 4.17.

Em outro trabalho foi observado uma diminuição da corrente em medidas de saturação com CO_2 em eletrocatalisadores constituídos por estanho incorporado em negro de fumo e dopado com nitrogênio. Esta diminuição foi associada a uma menor cinética nas reações de redução de CO_2 , quando comparada a atividade na evolução de H_2 (LI et al., 2017c). Outra explicação apontada na literatura para a diminuição de corrente em saturação de CO_2 é a inibição da reação de evolução de H_2 causada pela adsorção de moléculas de CO na superfície do eletrocatalisador (HORI; MURATA; TAKAHASHI, 1989; GATTRELL; GUPTA; CO, 2006; KIM et al., 2015).

Na Figura 4.18 são comparadas as curvas obtidas em saturação de CO_2 para as matrizes, MC e MC-N, e os compósitos, MC-N-Sn-7, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-28. Novamente, observa-se poucas diferenças entre os perfis voltamétricos das matrizes carbonosas. As diferenças nas densidades de corrente são mais acentuadas nos compósitos, com destaque para o MC-N-Sn-7.

Uma das formas de se analisar o desempenho de um eletrocatalisador é pelo chamado potencial de início (*onset potential*), definido como o potencial em que se inicia uma reação redox. Potenciais *onset* mais positivos são desejáveis e indicam que a reação de redução do CO_2 ocorreu mais facilmente (LI; HUANG; LI, 2020). Nota-se pela Figura 4.18 que os potenciais *onset* das matrizes MC e MC-N são bem próximos. Entre os compósitos, o menor potencial onset verificado é para o MC-N-Sn-28, seguido pelos outros, MC-N-Sn-14 e MC-N-Sn-7, que possuem valores próximos.

A Tabela 4.10 possui os valores de potenciais *onset* verificados para todos os eletrocatalisadores nas medidas em atmosfera de N_2 e sob saturação de CO_2 .

Figura 4.18 – Curvas de voltametria de varredura linear das matrizes carbonosas e compósitos em saturação de CO₂.

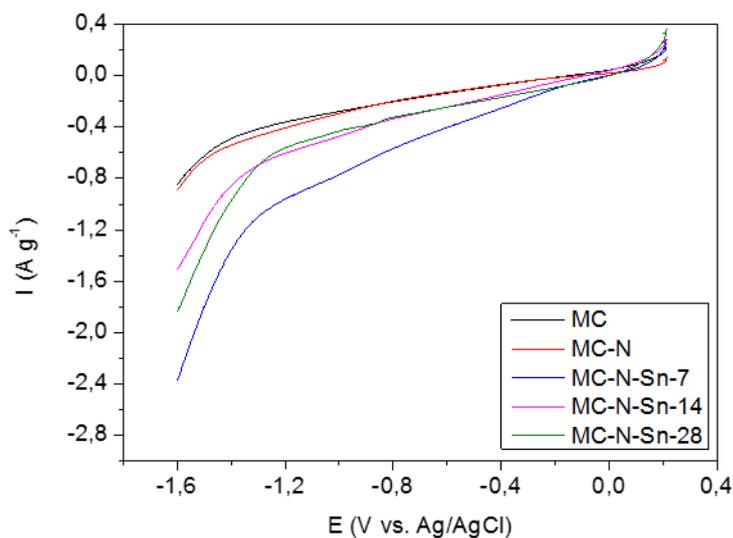


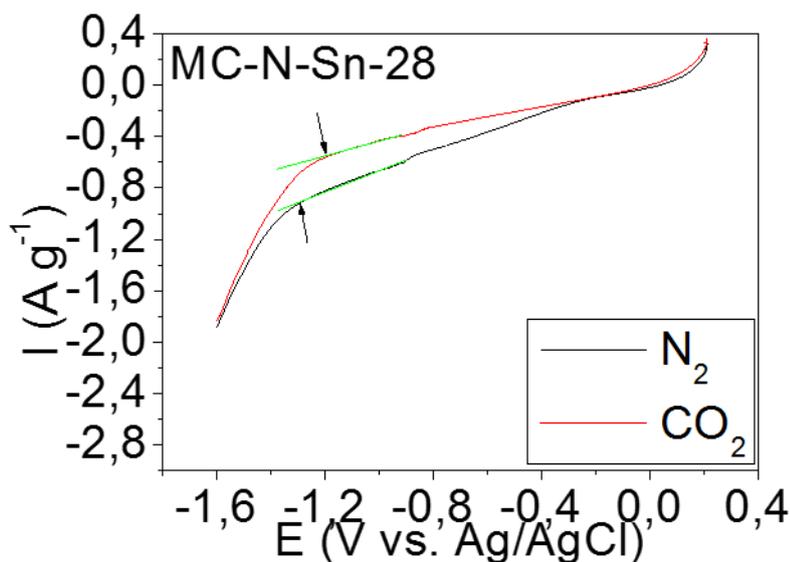
Tabela 4.10 – Potenciais *onset* verificados nas medidas voltamétricas com borbulhamento de N₂ e saturação de CO₂.

Amostra	<i>Onset</i> N ₂ (V)	<i>Onset</i> CO ₂ (V)
MC	-1,42	-1,36
MC-N	-1,45	-1,42
MC-N-Sn-7	-1,25	-1,24
MC-N-Sn-14	-1,30	-1,27
MC-N-Sn-28	-1,29	-1,19

Na comparação dos potenciais de início (*onset*) entre as medidas com N₂ e CO₂ para as matrizes, observa-se que a MC apresentou um deslocamento de 60 mV, maior do que a MC-N, na qual o deslocamento foi de 30 mV. Os compósitos apresentaram valores de potenciais de início menores do que as matrizes ao comparar com as medidas realizadas com borbulhamento de N₂ e saturação de CO₂. Isto sugere que a incorporação de Sn nos suportes carbonosos foi

satisfatória para facilitar as reações, fazendo com que um menor potencial aplicado seja capaz de iniciar e catalisar as reações. Adicionalmente, uma maior atividade eletrocatalítica pode ser observada para o compósito MC-N-Sn-28, o qual apresentou o menor potencial *onset* nas medidas com CO₂. Além disso, um maior deslocamento de potencial positivo, de aproximadamente 100 mV, entre N₂ e CO₂, pode ser observado para o MC-N-Sn-28, conforme apontados pelas setas da Figura 4.19. Este deslocamento de potencial, acompanhado do menor valor de *onset* observado, são evidências de que o compósito MC-N-Sn-28 apresentou uma maior atividade catalítica na redução eletroquímica do CO₂. Correlacionando com a análise anterior da densidade de corrente, infere-se que reações, além da evolução de H₂, estão ocorrendo no meio eletrolítico saturado com CO₂. Porém, estas reações podem estar ocorrendo com uma cinética mais lenta. Outra justificativa é a possível adsorção de CO na superfície do eletrocatalisador e/ou hidrogenação de CO₂, que levam a uma supressão da evolução de H₂ (HORI; MURATA; TAKAHASHI, 1989; GATTRELL; GUPTA; CO, 2006; KIM et al., 2015).

Figura 4.19 – Curvas de voltametria de varredura linear do compósito MC-N-Sn-28 em atmosfera de N₂ e CO₂.



Eletrocatalisadores baseados em nanofolhas de SnOx ancoradas em nanotubos de carbono apresentaram atividade catalítica para a redução de CO₂. Isto foi confirmado pelos deslocamentos positivos de *onset* em medidas feitas em 0,5 mol.L⁻¹ KHCO₃ saturado com CO₂, comparado com aquelas em atmosfera de N₂. O menor valor de *onset* alcançado foi de -0,88 V (vs. eletrodo padrão de hidrogênio) (ZHANG et al., 2019). Um potencial *onset* mais positivo do que -1,0 V (vs. eletrodo saturado de calomelano) foi atingido para a redução do CO₂ em um eletrocatalisador constituído de nanotubo de carbono e 20% de Sn, em uma solução de 05, mol L⁻¹ NaHCO₃ saturada com CO₂ (BASHIR et al., 2016).

Li et al. (2017a) detectaram 18 % de formiato em um potencial aplicado de -0,95 V, porém, neste potencial, H₂ foi o produto predominante. Uma maior eficiência na produção de formiato foi alcançada em potenciais mais negativos, chegando a 87 % em -1,6 V. Isto mostra uma dependência da produção de formiato, principal produto obtido com Sn, em relação ao potencial aplicado (LI et al., 2017a).

O compósito MC-N-Sn-28 apresentou um potencial *onset* maior do que estes trabalhos na literatura. Porém, a técnica para sua obtenção é altamente sustentável, simples e de baixo custo quando comparado aos demais, o que torna este eletrocatalisador altamente promissor para a redução eletroquímica de CO₂.

Algumas propriedades observadas anteriormente para o MC-N-Sn-28 podem justificar a sua maior atividade na redução de CO₂. Uma delas está relacionada com a quantidade e distribuição de mesoporos. O MC-N-Sn-28 foi o compósito que apresentou em sua composição um maior percentual de mesoporos e uma distribuição de tamanho de poros diferenciada, abrangendo mesoporos na faixa de 4 nm, 6 nm e 14 nm à 18 nm. O contato entre eletrodo e eletrólito é facilitado quando se tem uma estrutura hierárquica de poros e, uma alta mesoporosidade favorece as transferências de massa e de carga durante a reações eletroquímicas (LI et al., 2017a). Outra característica observada nas análises de MEV-FEG e EDS foi que o MC-N-Sn-28 aparenta estar mais recoberto com Sn/SnO_x, apresentando menos regiões de matriz carbonosa exposta. Foi

observada também uma alta rugosidade neste material. É reportado na literatura que camadas de óxido com alta rugosidade influenciam fortemente a atividade eletrocatalítica na redução de CO₂ (ZHAO et al., 2019).

Em relação as propriedades estruturais, o MC-N-Sn-28 também se destacou entre os compósitos sintetizados. O difratograma DRX exibiu picos mais intensos e uma maior predominância de SnO foi verificada. No espectro Raman foi verificado uma diferença de intensidade nas bandas de segunda ordem do MC-N-Sn-28, possivelmente relacionada com a cristalinidade e modificações no empilhamento do eixo c do plano cristalográfico da estrutura carbonosa, causados pela inserção de Sn na estrutura. Um acoplamento entre Sn, O e C pode agir como centro ativo e melhorar a atividade na redução de CO₂ (KUANG et al., 2020), devido a transferência de carga entre espécies das ligações interfaciais Sn-O-C (YILIGUMA et al., 2018).

Já foi mostrado na literatura que uma forte interação entre Sn e N-piridínico contribuiu para a redução de CO₂ em formiato e possivelmente melhorou a força de ligação de intermediários de reação, como, *CO₂⁻ (ZHAO et al., 2018). Na análise de XPS foi verificado que o MC-N-Sn-28 possui uma maior concentração de N-piridínico e, como já mencionado anteriormente, esta configuração nitrogenada possui uma maior atividade catalítica na redução eletroquímica de CO₂ (LI; HUANG; LI, 2020). Outro grupo de superfície com maior concentração no MC-N-Sn-28 foi o O-Sn.

Outro fator fundamental que afeta a atividade eletrocatalítica na redução de CO₂ é a proporção de Sn nos eletrocatalisadores. Conteúdos baixos de Sn geram sítios ativos insuficientes (YU et al., 2017). Yu et al. (2017) atingiram melhores resultados com um eletrocatalisador que possuía 28,1 % em massa de SnO₂ na matriz de aerogel de carbono. Bashir et al. (2016) mostraram que os melhores resultados na redução de CO₂ foram alcançados por eletrocatalisadores contendo 20 % e 30 % de SnO₂ recobertos em nanotubos de carbono. Dentre os compósitos sintetizados, o MC-N-Sn-28 é o que possui a maior proporção estimada de estanho na composição.

Em relação aos mecanismos de reação, alguns são apontados na literatura. No geral, é mostrado que as reações se iniciam após a transferência de um elétron para a molécula de CO₂, formando o radical *CO₂⁻ (ZHAO et al., 2019). Um dos caminhos de reação envolve duas vias, em que primeiramente, os átomos do oxigênio do radical *CO₂⁻ se ligam a superfície dos eletrocatalisadores e, em seguida, ocorre a protonação dos átomos de carbono, formando o intermediário do ácido fórmico (*OCHO). Por esta via podem ser formados HCOOH e/ou *H₂COO. Um outro mecanismo proposto seria o que os átomos de carbono do *CO₂⁻ se conectam a superfície do eletrocatalisador e ocorre a protonação dos átomos de oxigênio, gerando o intermediário *COOH. Por este caminho de reação podem ser gerados CO e/ou HCOOH. Outros produtos, como, CH₃OH e C₂H₄ também podem ser formados a partir dos intermediários *H₂COO e *CO (CHENG et al., 2021a). O acoplamento do próton no átomo de C ou O do CO₂ determina a seletividade de um eletrocatalisador (ZHAO et al., 2019).

4.8. Avaliação do teor sustentável da matriz carbonosa

Este estudo demonstra que uma formulação altamente sustentável e totalmente original foi atingida para a síntese da matriz carbonosa. Para demonstrar tal fato, o percentual sustentável foi calculado e comparado com outros trabalhos da literatura (Tabela 4.11). Os materiais apresentados na Tabela 4.11 abrangem diferentes tipos de matrizes carbonosas porosas, como, aerogel, xerogel e espuma. No entanto, todos utilizaram tanino e/ou licor negro como precursores carbonosos e reagentes sintéticos.

Os percentuais sustentáveis alcançados são 100% e 65,1% para a amostra MC e MC-N, respectivamente. Neste cálculo leva-se em conta a quantidade em massa de material natural e a quantidade em massa de reagente sintético utilizados para a obtenção da matriz carbonosa. É considerado o teor de sólidos e o teor de matéria orgânica do licor negro.

Tabela 4.11 – Teor sustentável de materiais carbonosos obtidos a partir de tanino e/ou licor negro.

Tipo de material	Sistema	Teor sustentável (%)	Referência
Carbono de base biológica	Licor negro – tanino-formaldeído-hidróxido de sódio	53,4*	(MOREIRA et al., 2021)
Aerogel	Tanino-formaldeído	57,5	(SZCZUREK et al., 2011; AMARAL-LABAT et al., 2013b)
Xerogel	Tanino-formaldeído-pluronic	57,5	(AMARAL-LABAT et al., 2013a)
Carbono de base renovável (MC-N)	Licor negro-tanino-dimetilformamida-pluronic-PMMA	65,1	Este estudo
Xerogel	Tanino-formaldeído-bio-óleo	77,0	(AMARAL-LABAT et al., 2021b)
Xerogel	Tanino-resorcinol-formaldeído-dodecil sulfato de sódio	83,2	(REY-RAAP et al., 2015)

continua

Tabela 4.11 - Conclusão.

Xerogel	Tanino- formaldeído- dodecil sulfato de sódio	89,7	(REY-RAAP et al., 2016)
Espuma carbonosa	Licor negro- epicloridrina- pluronic	82,4**	(FOULET et al., 2016)
Carbono de base renovável (MC)	Licor negro- tanino-pluronic- PMMA	100	Este estudo

*considerando o teor de sólidos de 18%.

**considerando o conteúdo total como sendo de orgânicos.

Fonte: Adaptada de Amaral-Labat et al. (2021b).

Conforme mostrado na Tabela 4.11, comparado à MC, os outros materiais da literatura apresentam um teor sustentável menor, já que a MC foi produzida utilizando-se apenas precursores renováveis (licor negro e tanino), sem uso de reagentes sintéticos tóxicos. Em outro trabalho, carbono de base biológica, também apresentado na Tabela 4.11, foi obtido a partir de licor negro e tanino, via reação hidrotermal aliado a outras etapas, e com a utilização de formaldeído e hidróxido de sódio. Este material apresentou um teor sustentável de aproximadamente 53,4%. Devido ao fato de o percentual de sólidos não ter sido mencionado nesse trabalho, para este cálculo foi tomado como base um licor negro contendo 18% de sólidos, que é o percentual em massa máximo normalmente encontrado para o licor (ANDREUCETTI; LEITE; D'ANGELO, 2011). Este material carbonoso apresenta um percentual sustentável menor do que as amostras MC e MC-N, além de englobar um processo de síntese hidrotermal aliado a outras etapas.

Como já demonstrado em outro trabalho (AMARAL-LABAT et al., 2021b) e apresentado na Tabela 4.11, observa-se que xerogéis e aerogel sintetizados a

partir de tanino e formaldeído apresentaram um teor sustentável abaixo de 60%. Os xerogéis, que além de tanino e formaldeído acrescentaram resorcinol ou bio-óleo apresentaram teor sustentável menor que 85%.

Espuma carbonosa obtida a partir de licor negro e epicloridrina (agente reticulante) apresentou um teor sustentável de 82,4%. Devido ao fato de o teor de orgânicos não ter sido mencionado nesse trabalho, foi considerado para o cálculo um licor negro constituído apenas de matéria orgânica. Contudo, o licor negro geralmente tem um alto teor de matéria inorgânica, e, como este teor não foi considerado no cálculo, o valor de 82,4% é hipotético.

Como já mencionado, DMF foi inserido à síntese do MC-N para a incorporação de estruturas nitrogenadas na matriz carbonosa. Mesmo assim o teor sustentável se manteve maior do que alguns materiais baseados em tanino-formaldeído e licor-tanino-formaldeído, conforme Tabela 4.11. A inserção dos reagentes sintéticos leva a uma diminuição do teor sustentável do material final. O presente estudo é inovador e pioneiro na obtenção de uma matriz carbonosa (MC) com precursores 100% renováveis, por meio de uma rota versátil, simples e de baixo custo. Além da aplicação como suporte catalítico, as matrizes MC e MC-N obtidas são promissoras para diversas aplicações devido a versatilidade da síntese, na qual algumas variáveis do processo podem ser ajustadas, otimizadas e direcionadas para o uso pretendido.

5 ESTUDO DO COMPÓSITO C-Cu¹

Este capítulo é destinado a apresentar uma outra rota de síntese para a produção de outros tipos de compósitos (C-Cu), direcionados a redução eletroquímica do CO₂. Diferentemente do processo de síntese anterior, aqui é apresentado uma opção baseada em polimerização convencional pelo sistema resorcinol-lignina-formaldeído para a confecção do substrato carbonoso. Além disso, a produção de compósitos constituídos por suporte carbono e cobre ocorreram em duas etapas, sendo a primeira dedicada à síntese do suporte carbonoso, seguido da incorporação de cobre na superfície do suporte, por meio de deposição eletroquímica. Suporte carbonoso poroso foi sintetizado utilizando-se licor negro bruto e nanopartículas de cobre foram depositadas eletroquimicamente.

O processo de deposição eletroquímica apresentado neste trabalho é simples, sustentável e de baixo custo, pois, não envolve produtos tóxicos e é realizado em condições ambiente. Este procedimento ocorre em meio aquoso, com a eletrodissolução de Cu em Cu²⁺ na presença de ácido ascórbico (agente redutor). Basicamente, a aplicação de um potencial induz a oxidação de uma placa de cobre em espécies Cu²⁺, e, posteriormente, estas espécies Cu²⁺ formadas são reduzidas a Cu⁰, pela ação do agente redutor. Partículas de cobre são geradas a partir da nucleação e crescimento destas espécies reduzidas (SAINI; SHREE PANDEY, 2017).

Eletrocatalisadores baseados em cobre possuem baixo custo, alta estabilidade (YAN et al., 2021) e eficiência para a produção de hidrocarbonetos via redução eletroquímica de CO₂ (HAN et al., 2019) . Enquanto outros metais agem na conversão de CO₂ em produtos, como, CO e HCOOH, materiais a base de cobre

¹ Este capítulo é uma versão adaptada do artigo:

FONSECA, B. C. S. et al. Bio-based carbon electrochemically decorated with Cu nanoparticles: green synthesis and electrochemical performance. **Materials Research**, v. 25, Suppl. 2, e20220143, 2022.

Está licenciado com uma licença <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>, 2023.

podem catalisar as reações de conversão de CO₂ em álcoois e hidrocarbonetos (LEE; HONG; LEE, 2017; YAN et al., 2021). O uso de uma matriz carbonosa porosa pode facilitar a ancoragem de cobre metálico e prevenir a agregação de partículas (YAN et al., 2021).

São relatados na literatura eletrocatalisadores eficientes para a redução eletroquímica de CO₂ que possuem em sua estrutura cobre na forma metálica e/ou na forma de óxidos (HAN et al., 2019; XIAO et al., 2019; YUAN et al., 2019).

Yuan et al. (2019) desenvolveram eletrocatalisadores formados por folhas de óxido de grafeno (modificadas com piridoxina) revestidas com nanopartículas de cobre. Quantidades controladas de Cu foram adicionadas às folhas de óxido de grafeno modificadas, por uma síntese química. Basicamente, soluções de etileno glicol com quantidades calculadas de Cu(NO₃) (5%, 10%, 20% e 40%) foram adicionadas gota a gota em dispersões do óxido de grafeno modificado, seguido pela adição de hidrazina, aquecimento, centrifugação, lavagem e secagem. O melhor desempenho foi alcançado pelo compósito com 20% de cobre na estrutura .

Han et al. (2019) sintetizaram cobre suportado em aerogel de carbono, via método sol-gel, seguido por pirólise à 1050 °C. A porosidade dos compósitos foi estudada a partir de modificações morfológicas obtidas por variações entre os componentes de síntese do aerogel. As caracterizações evidenciaram a presença de poros com tamanho entre 30-50 nm e a presença de Cu e Cu₂O na estrutura destes materiais que foram seletivos para a redução de CO₂ em CO e C₂H₄.

Xiao et al. (2019) produziram nanopartículas de Cu dispersadas em aerogel de carbono, pelo método sol-gel, utilizando como precursores o resorcinol, formaldeído e acetato de cobre. O processo de síntese foi finalizado pela carbonização e ativação térmica com CO₂ do gel formado, em diferentes temperaturas. Nesse trabalho, o melhor desempenho catalítico na redução de CO₂ em CO, foi alcançado pelo compósito ativado em 700 °C e com percentual mássico de Cu de 5,13% .

Neste trabalho, licor negro kraft bruto foi utilizado na síntese do suporte carbonoso e uma maior concentração deste licor foi explorada com o intuito de se aumentar a porosidade do suporte.

5.1. Metodologia

5.1.1. Síntese do eletrocatalisador C-Cu

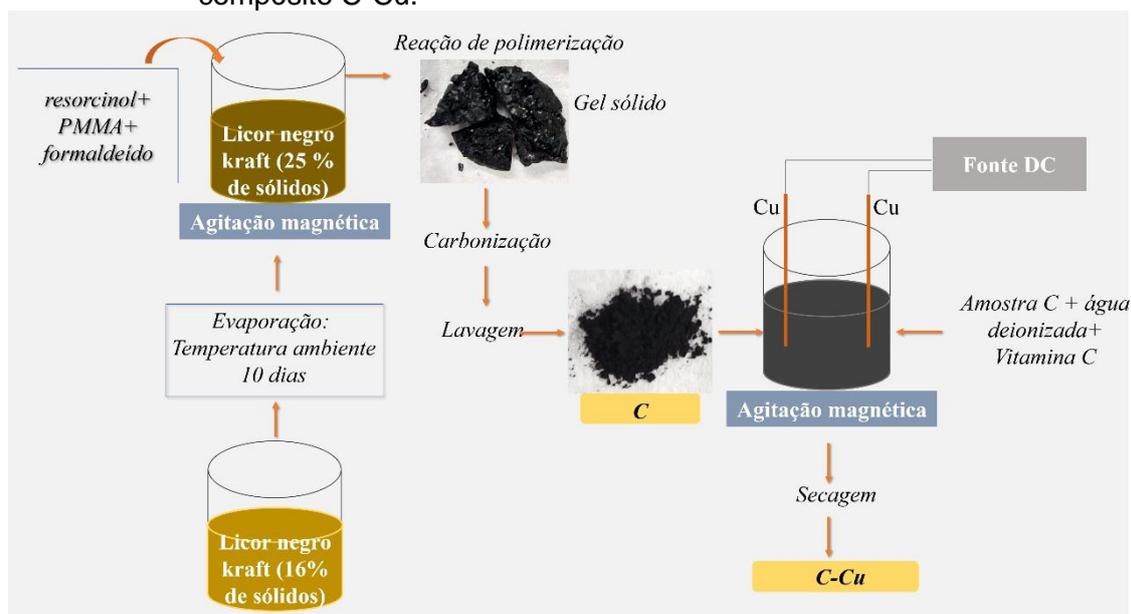
Licor negro bruto foi seco em temperatura ambiente por 10 dias, gerando um aumento no conteúdo de sólidos de 16% para 25%. O conteúdo de sólidos foi estimado por meio de testes gravimétricos, em que foi realizada a pesagem antes e após a secagem de uma alíquota do licor em 105 °C, por 24 h (n=3) (AMARAL-LABAT et al., 2021a).

O suporte carbonoso poroso foi produzido misturando-se 25 g de licor negro concentrado (25 % de sólidos), 3,35 g de resorcinol, 11,25 g de PMMA e 11 g de solução aquosa de formaldeído (37 %). Esta mistura permaneceu sob agitação magnética, até a formação de uma estrutura sólida gelatinosa. Em seguida, o sólido formado foi curado e seco por 5 dias, em condições ambiente. Após isso, o material foi carbonizado em um forno horizontal, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 900 °C, por 2 h, em atmosfera inerte (N₂). Após a carbonização, o material poroso obtido (nomeado como C) passou por lavagem e, após seco, foi transformado em um pó fino, com particulados menores que 38 µm. Para efeitos de comparação da porosidade atingida, uma amostra foi preparada usando o licor negro conforme recebido (16 % de sólidos). Esta amostra foi nomeada como CBL16.

O processo de deposição de nanopartículas de Cu no suporte carbonoso (C) ocorreu em temperatura e pressão ambientes, com a aplicação de potencial de 30 V (DC Power Supply – FA-1030 Instrutherm). O meio eletrolítico foi preparado misturando-se 0,55 g da amostra C que foi dispersa em 60 mL de água deionizada contendo 0,20 g de vitamina C como agente redutor para a deposição do Cu sobre C. Duas placas de Cu foram imersas nesta dispersão e a deposição de Cu sobre o suporte C ocorreu em 20 min. O meio foi borbulhado com N₂

durante todo o processo e um agitador magnético também foi utilizado para um melhor controle de Cu sobre C. Por fim, a dispersão amarronzada obtida foi seca em estufa (110 °C) e o compósito resultante foi nomeado como C-Cu. A Figura 5.1 apresenta um diagrama ilustrativo dos processos de sínteses descritos.

Figura 5.1 – Diagrama ilustrativo dos processos de obtenção do suporte carbonoso e compósito C-Cu.



5.1.2. Caracterização do eletrocatalisador C-Cu

A morfologia das amostras foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), no microscópio TESCAN, modelo MIRA 3, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, no modo SE e voltagem de 5 kV. A quantificação e mapeamento elementar dos compósitos foram realizadas pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se o detector Oxford X-MAX 50 EDS.

As propriedades texturais (área superficial e volume de poros) de todos os materiais sintetizados foram determinadas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, à 77 K, por meio do equipamento Micromeritics ASAP 2020 Plus, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. As amostras foram submetidas a um tratamento prévio de desgaseificação, à 200

°C, por 24h. A área superficial (S_{BET}) foi calculada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e o método Dubinin-Radushkevich (DUBININ, 1989) foi empregado para o cálculo do volume de microporos. O volume de mesoporos foi obtido a partir da diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos. O modelo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (TARAZONA, 1995) foi aplicado para o cálculo da distribuição de tamanho de poro.

As propriedades de estrutura cristalina do material sintetizado foram analisadas pelo difratômetro de raios X PANalytical series X' PertPRO), radiação Cu-K α ($\lambda=0,154056$ nm), instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, com 2Θ de 10-100°.

5.1.3. Confeção dos eletrodos e ensaios eletroquímicos dos eletrocatalisadores C-Cu

A confeção dos eletrodos envolveu a mistura de 15 mg de amostra, 100 μL de etanol, 100 μL de água deionizada e 100 μL de Nafion 5%. Esta suspensão permaneceu em agitação ultrassônica durante 65 min e, em seguida foi depositada em placa de grafite. Por fim, ocorreu a secagem em estufa, à 100 °C, por 24 h. Este processo foi repetido para a confeção dos eletrodos das amostras C e C-Cu.

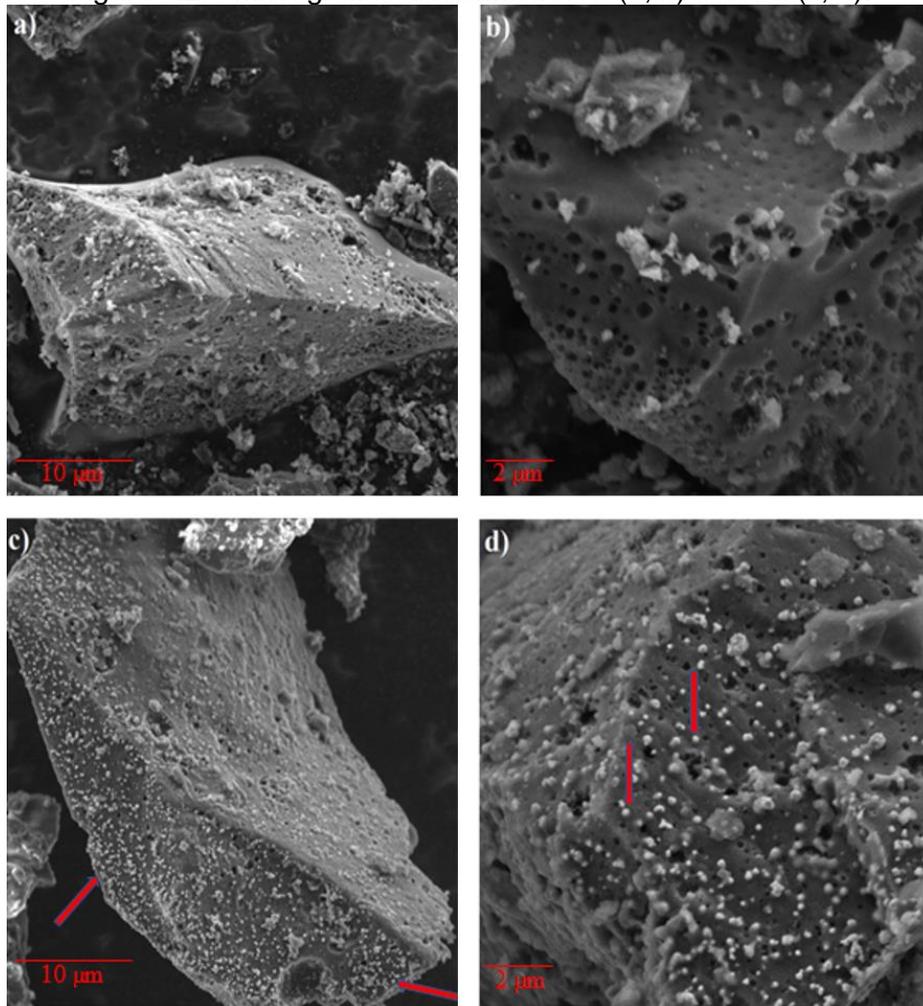
A atividade catalítica dos materiais para a redução eletroquímica do CO_2 foi avaliada por medidas de voltametria linear, conduzidas em um potenciostato (Solartron analytical 1470E), com célula eletroquímica de configuração de três eletrodos. Um eletrodo retangular de platina foi usado como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas em eletrólito aquoso de KHCO_3 (1 mol L^{-1}). A célula foi previamente purgada com N_2 e as medidas foram realizadas a uma taxa de varredura de potencial de 5 mVs^{-1} , na faixa de 0,2 à -1,6 V. Em seguida, CO_2 foi adicionado ao meio (45 mL min^{-1}) por um tempo de 45 min., e as medidas foram efetuadas nas mesmas condições.

5.2. Resultados e discussões – C e C-Cu

5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

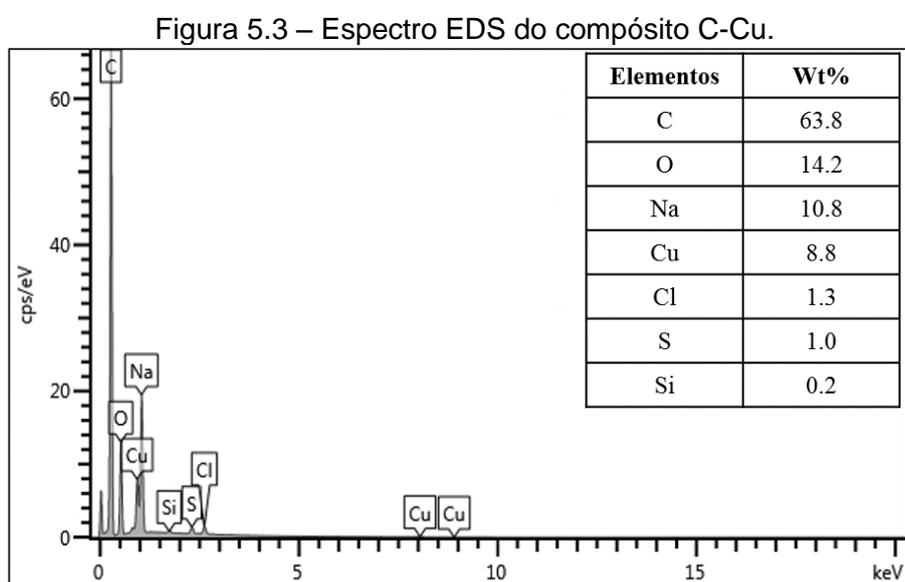
A Figura 5.2 (a, b) mostra as micrografias obtidas para o suporte carbonoso (C). Observa-se uma superfície rugosa com poros distribuídos uniformemente por toda sua extensão. Estão presentes tanto estruturas macroporosas como também poros de dimensões menores. As micrografias (c, d) da Figura 5.2 são as obtidas para o composto C-Cu. São observadas nanopartículas esféricas de Cu distribuídas uniformemente na superfície do suporte carbonoso, conforme apontado pelas setas vermelhas.

Figura 5.2 – Micrografias das amostras C (a, b) e C-Cu (c, d).



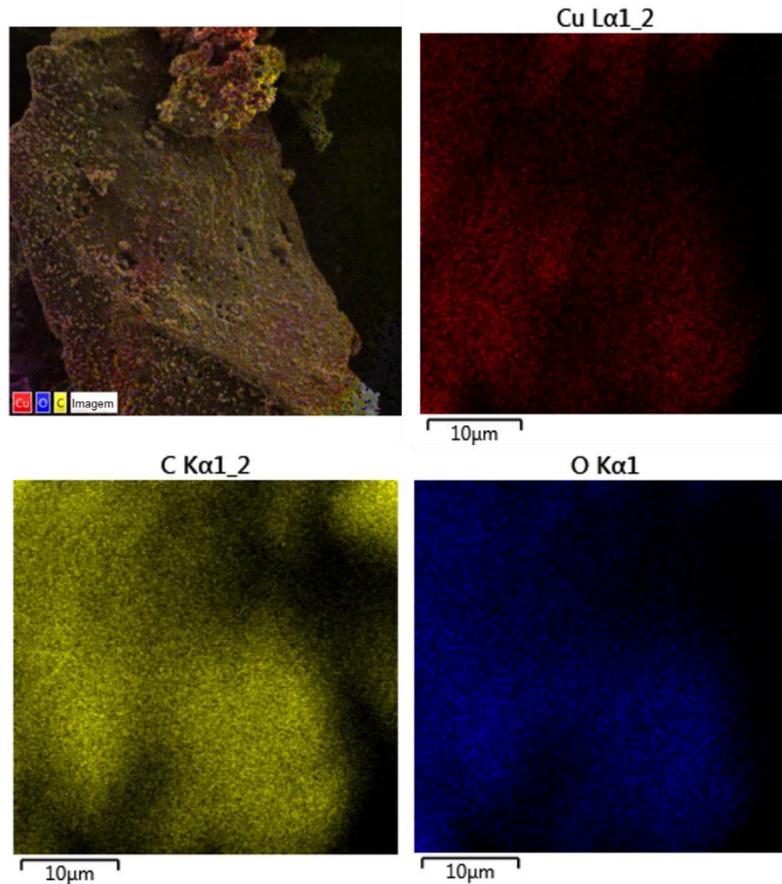
5.2.2. Caracterização elemental por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Figura 5.3 apresenta o espectro EDS obtido para o compósito C-Cu, no qual é confirmado a presença de C, O e Cu na composição da amostra. Além disso, foram detectados Na, S e Cl, que conforme discutido no capítulo anterior, são impurezas já detectadas em material oriundo de licor negro, e são subprodutos do processo de deslignificação (AMARAL-LABAT et al., 2021a).



Na Figura 5.4 são mostradas as imagens de mapeamento elemental do compósito C-Cu. Nota-se uma distribuição espacial homogênea de Cu e O no suporte carbonoso. Como esperado, as nanopartículas de cobre foram ancoradas de forma dispersa no suporte, pelo método de deposição eletroquímica utilizado.

Figura 5.4 – Mapeamento elemental do compósito C-Cu.



5.2.3. Propriedades texturais – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A porosidade do suporte carbonoso (C) foi investigada comparando-se as amostras obtidas pelo licor negro menos concentrado (amostra CBL16) e mais concentrado (amostra C). Conforme apresentado na Tabela 5.1, verifica-se que o aumento do teor de sólidos de 16% para 25% no licor acarretou um aumento expressivo da área superficial, de 3 m² g⁻¹ para 121 m² g⁻¹, respectivamente. Além disso, a porosidade do suporte C é constituída de proporções próximas de microporos e mesoporos, 58 % e 42 %, respectivamente.

Tabela 5.1 – Área superficial e volume de poros das amostras CBL16, C e C-Cu.

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{TOTAL} (cm^3g^{-1})	V_{meso} (%)	V_{micro} (%)
CBL16	3	*	*	*
C	121	0,08	58	42
C-Cu	7	0,01	*	*

*indeterminado

A Tabela 5.2 compara materiais carbonosos oriundos de licor negro que foram utilizados em diferentes aplicações. Alguns dos métodos usados para aumentar a porosidade desses materiais envolvem diversas etapas, que incluem processos hidrotermais, reações químicas e carbonização em diferentes temperaturas, além de ativações química e física, as quais empregam gases, vapor de água ou reagentes químicos (NaOH e KOH). Estes processos dificultam a síntese dos materiais carbonosos, pois, incluem a necessidade de etapas adicionais de lavagem, como, com soluções de HCl. A ativação química normalmente resulta em materiais com maior quantidade de poros do que aqueles oriundos de ativação física, no entanto, etapas adicionais de lavagem podem aumentar o custo de produção.

O suporte C preparado neste trabalho não passou por nenhum processo de ativação, e, ainda assim, exibiu uma área superficial 10 vezes maior do que carbono preparado por processo hidrotermal (Tabela 5.2). Adicionalmente, o suporte C produzido apresentou área com mesma ordem de magnitude que os materiais ativados fisicamente, mesmo envolvendo um processo de síntese simples, em condições ambiente, seguido de carbonização. Outra vantagem associada ao processo é a utilização do licor negro em sua forma bruta, sem a aplicação de processos de purificação e extração da lignina. A porosidade aumentada do suporte C se deve provavelmente ao uso de PMMA e o aumento do teor de sólidos do licor.

Tabela 5.2 – Propriedades de materiais carbonosos oriundos do licor negro.

Precursor	Produto	Síntese	Ativação	Agente de ativação	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Ref.
Licor negro evaporado	Carbono ativado	Carbonização/ Ativação	Sim	Vapor	310	(FU et al., 2013)
Licor negro e tanino	Carbono poroso	Processo químico e hidrotermal	Sim	Oxigênio	101	(MOREIRA et al., 2021)
Licor negro evaporado	Carbono poroso	Carbonização/ Ativação	Sim	KOH	1596	(TIAN; ZHOU, 2022)
Licor negro	Carbono ativado	Carbonização/ Ativação	Sim	NaOH	2104	(PLAVNIECE et al., 2021)
Licor negro evaporado	Carvão	Processo hidrotermal	Não	---	12	(ZHAO et al., 2020)
Licor negro evaporado	Carbono poroso	Químico/ Carbonização	Não	---	121	Este estudo

O compósito C-Cu exibiu uma área superficial de $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 5.1), a qual é comparável com cobre suportado em xerogel de carbono ($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), produzido a partir do sistema resorcinol-formaldeído e acetato (PÉREZ-CADENAS et al., 2013). Apesar de uma estrutura não porosa, este xerogel sintético decorado com cobre foi eficiente na redução eletroquímica de CO_2 em CH_4 (PÉREZ-CADENAS et al., 2013). A incorporação de metais em substratos carbonosos normalmente leva à um bloqueio de porosidade, diminuindo assim a área superficial do material (DE LUCAS-CONSUEGRA et al., 2018). No entanto, um alto desempenho na redução de CO_2 pode ser atingido mesmo em eletrocatalisadores de menores área superficial (DE LUCAS-CONSUEGRA et al., 2018), como já observado em nanotubos de carbono decorados com Cu (SAFDAR HOSSAIN; RAHMAN; AHMED, 2014). O aumento da proporção de cobre no nanotubo de carbono diminuiu a porosidade deste eletrocatalisador e, ainda assim, a conversão de CO_2 em metanol foi bem sucedida (SAFDAR HOSSAIN; RAHMAN; AHMED, 2014).

A Figura 5.5 apresenta as isotermas de N_2 do suporte carbonoso, características de micro e mesoporos, combinações do tipo I e IV, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). A histerese evidenciada na isoterma pode ser classificada como tipo H4, típica de materiais micro-mesoporosos (THOMMES et al., 2015). A distribuição de tamanho de poros por DFT (Figura 5.6) revela microporos centrados em 0,9, 1,2 e 1,5 nm. Os mesoporos possuem uma distribuição centrada em 2,5 nm e uma distribuição mais abrangente na faixa de 7-20 nm.

Figura 5.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte C.

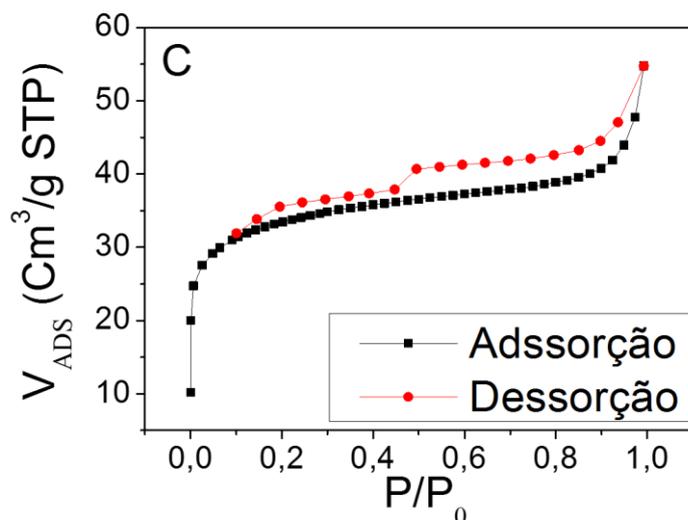
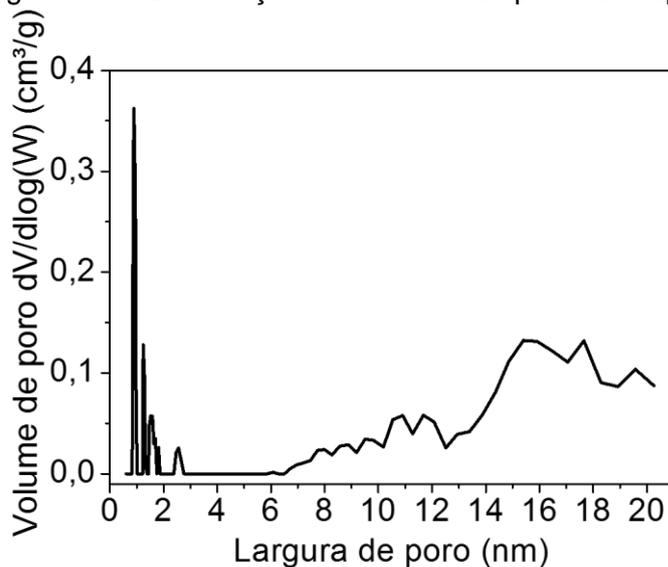


Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de poros do suporte C.

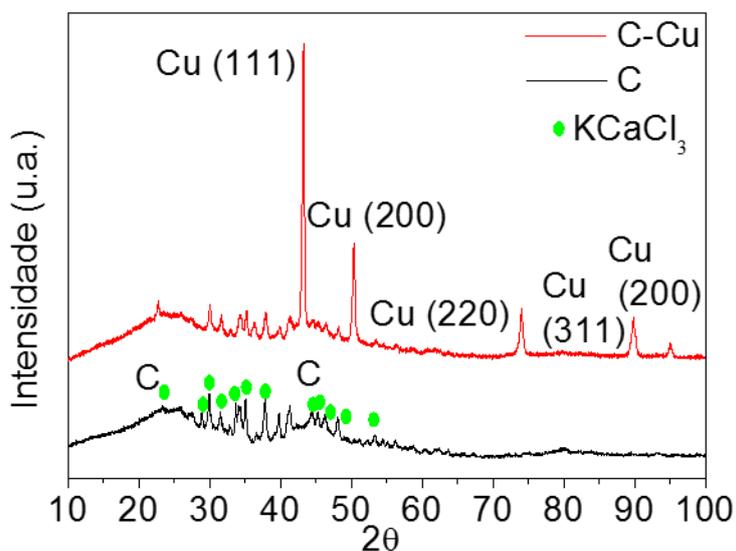


5.2.4. Difração de raios X

Os espectros DRX do suporte C e do composto C-Cu são apresentados na Figura 5.7. A formação de Cu⁰ foi confirmada pela comparação com as cartas JCPDS (00-002-1225/00-004-0836). Os ângulos de difração identificados em 43, 25°, 50,35°, 74,04°, 89,87° e 95,07° são correspondentes aos planos (111),

(200), (220), (311) e (222), respectivamente, e condizentes com outros trabalhos já reportados na literatura (DONG et al., 2018; HAN et al., 2019; XIAO et al., 2019; YUAN et al., 2019; CAO et al., 2021). Estes resultados confirmam a ação do agente redutor (vitamina C) na redução dos óxidos em forma metálica do Cu. Os picos presentes em 25° e 44° no difratograma do suporte C são característicos dos planos de carbono (002) e (101) (VERGARA et al., 2019). Os outros picos de menor intensidade do suporte C são provavelmente relacionados com a matéria inorgânica do resíduo de biomassa, como, KCaCl_3 (00-021-1170) (VERGARA et al., 2019) e compostos sulfúricos (S 01-076-0183/ SCl_2 01-077-0296/ Na_2S_5 01-077-0294) e está em concordância com os elementos observados no espectro EDS.

Figura 5.7 - Espectros DRX do suporte C e composto C-Cu.



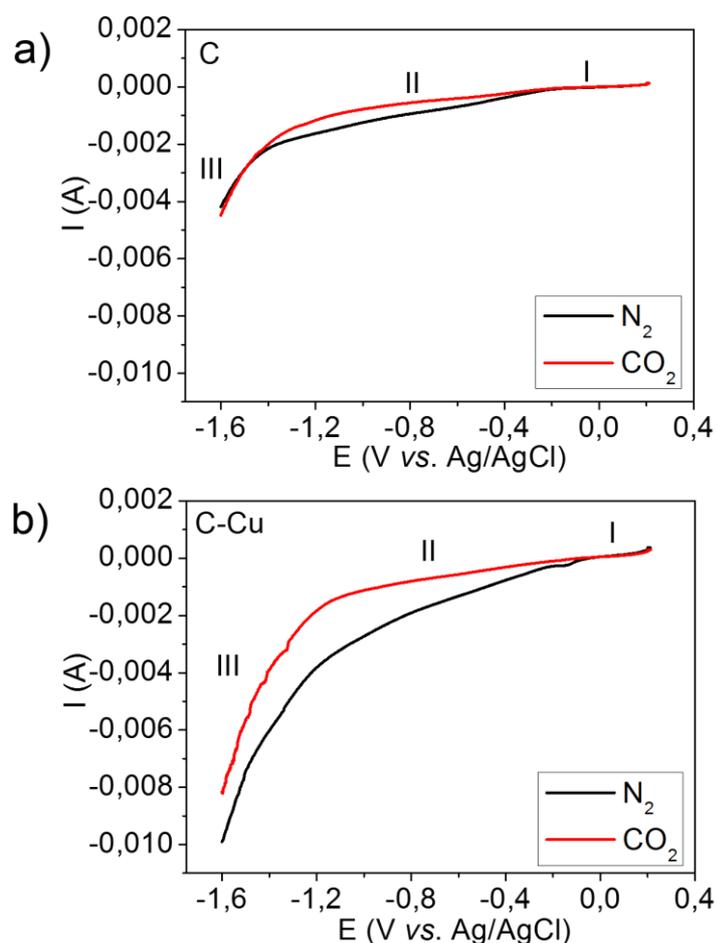
5.2.5. Atividade catalítica para a redução eletroquímica de CO_2 – Análise voltamétrica

Na Figura 5.8 são comparados os voltamogramas obtidos para o suporte C e o composto C-Cu, nas medidas realizadas em atmosfera de N_2 e após o

borbulhamento com CO₂. Para ambas, foi aplicado um potencial na faixa de 0,2 à -1,6 V, à uma taxa de varredura de potencial de 5 mVs⁻¹, em solução aquosa de 1,0 ml L⁻¹ de KHCO₃. Assim como mostrado no capítulo anterior, nos voltamogramas da Figura 5,8 (a), referentes ao suporte C, são verificadas também três regiões de correntes negativas (I, II e III), que envolvem desde o carregamento da dupla camada elétrica até a evolução mássica de H₂, resultante das reações de redução da água. Observa-se que as curvas medidas em saturação de CO₂ apresenta valores de corrente menores possivelmente decorrentes de uma alteração do carregamento da dupla camada, pela presença de espécies HCO₃⁻, formadas no equilíbrio durante a saturação com CO₂.

Como observado na Figura 5.8 (b), o compósito C-Cu apresentou uma corrente aproximadamente 2,4 vezes maior que o suporte C, indicando sua maior influência tanto na evolução de H₂, como também na redução de CO₂. Como mencionado no capítulo anterior, a adsorção de H₂ no eletrocatalisador pode favorecer a ativação de CO₂ e a hidrogenação de CO₂ pode gerar uma supressão da evolução de H₂, acarretando uma menor densidade de corrente nas curvas com CO₂ (PÉREZ-RODRÍGUEZ et al., 2017). A ativação e hidrogenação de CO₂, com conseqüente supressão da evolução de H₂, são verificadas para o compósito C-Cu, representadas pelos menores valores de corrente associados às regiões II e III. Resultados similares foram reportados por Kaneco et al. (2007) e Chang et al. (2009), em que eletrodos formados por Cu exibiram valores de corrente substancialmente menores em eletrólito saturado com CO₂, comparado ao eletrólito saturado com N₂. Uma combinação de facetas cristalinas de baixo índice e sítios de coordenação específicos, como, cantos, arestas e defeitos em nanopartículas de Cu relacionam-se com a atividade destas nanopartículas na redução de CO₂ (BATURINA et al., 2014). Tang et al. (2012) relataram a atividade de nanopartículas de Cu (50 – 110 nm) na redução de CO₂ em C₂H₄, em meio aquoso de 0,1 mol L⁻¹ de KClO₄. Pérez-Cadenas et al. (2013) mostraram que nanopartículas de Cu suportadas em xerogel de carbono converteram CO₂ em CH₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₈ e C₃H₆. Isto mostra a seletividade de Cu na conversão de CO₂ em diferentes produtos.

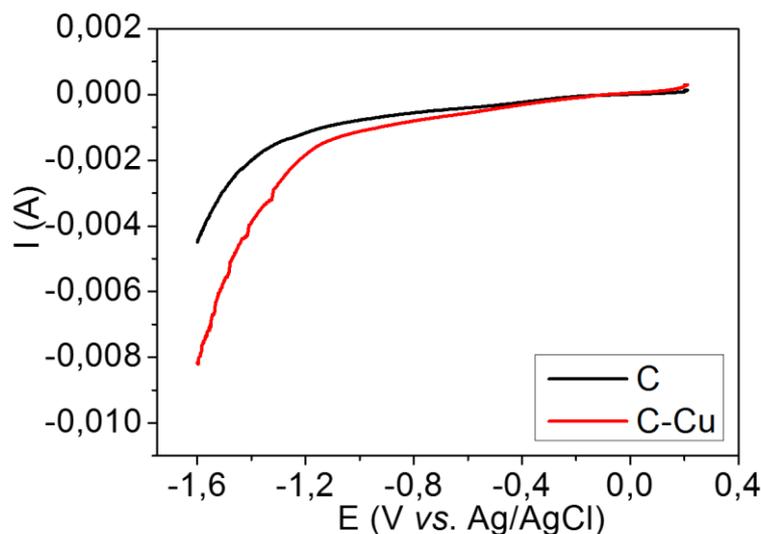
Figura 5.8 - Curvas de voltametria de varredura linear do (a) suporte C e (b) composto C-Cu em atmosfera de N₂ e CO₂.



Na Figura 5.9 são comparadas as atividades do suporte C e do composto C-Cu nas medidas em saturação com CO₂. Por esta comparação verifica-se que o C-Cu exibiu um potencial *onset* (- 1,02 V) menor do que o suporte C (- 1,11 V). Este deslocamento de potencial inicial mostra um bom desempenho do composto C-Cu na redução eletroquímica de CO₂. Nos trabalhos reportados na literatura há uma correlação entre o menor potencial *onset* exibido pelos eletrocatalisadores com o melhor desempenho na conversão de CO₂. No estudo realizado por Xiao et al. (2019), a maior eficiência alcançada na conversão de CO₂ em CO foi por meio da atividade eletrocatalítica do material (nanopartículas de cobre dispersadas em aerogel de carbono) que exibiu o menor potencial *onset* nas medidas com CO₂. Atividade similar foi observada por Yuan et al. (2019), em que, o eletrocatalisador constituído de folhas de grafeno decoradas com

nanopartículas de cobre que exibiu o maior deslocamento de *onset* também foi o mais eficiente na conversão de CO₂ em etanol. Assim, infere-se que, comparado ao suporte C, o compósito C-Cu apresentou alta habilidade eletrocatalítica para catalisar a conversão de CO₂.

Figura 5.9 - Curvas de voltametria de varredura linear do suporte C e compósito C-Cu em atmosfera de CO₂.



Dentre os mecanismos debatidos para a redução eletroquímica do CO₂, um deles considera CO₂ e HCO₃⁻ como as espécies reativas e uma separação entre a formação de HCOO⁻ (diretamente de CO₂ ou HCO₃⁻) e CO (diretamente de CO₂) pode afetar a redução de CO₂ (LEE; HONG; LEE, 2017). Um mecanismo proposto para as reações de redução de CO₂ em eletrodos de Cu abrange a formação de HCOO⁻, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, CO, e CH₃CH₂OH por duas rotas: uma evidencia a produção derivada da formação de COH e a outra de produtos derivados da dimerização de CO. É descrito que CO é um intermediário chave para a formação de hidrocarbonetos e o passo determinante para a conversão de CO₂ em CO é a primeira transferência de elétrons que gera o intermediário *CO₂⁻ (MA; DJANASHVILI; SMITH, 2016).

Os produtos e mecanismos citados são para eletrodos de cobre e, possivelmente o compósito C-Cu segue mecanismos similares. Este material produzido no presente trabalho, constituído de cobre, um material não nobre e de baixo custo,

é promissor para um futuro sustentável. Conforme mostrado na Tabela 5.3, a folha de cobre possui um baixo custo quando comparada a outros metais empregados na redução eletroquímica de CO₂, como, prata e ouro. Isto torna o cobre um excelente candidato para as aplicações eletroquímicas trabalhadas, a síntese por deposição eletroquímica e a redução de CO₂.

Tabela 5.3 – Comparação dos custos de folhas de Cu, Ag e Au com área de 25 cm² e espessura de 0,25 mm (Sigma Aldrich).

Folha	Código	Preço (\$)
Cu	349178-25 cm ²	68,10
Ag	326984-25 cm ²	82,19
Au	349240-12G	2.290,00

Este estudo mostra que o processo de deposição de cobre empregado é de baixo custo e não envolve o uso de reagentes tóxicos. Além disso, o aumento da concentração de sólidos no licor negro é eficiente para se aumentar a área superficial e porosidade micro-mesoporosa do suporte carbonoso. O composto formado por nanopartículas de cobre eletroquimicamente depositadas no suporte carbonoso exibiu atividade eletrocatalítica na ativação de CO₂, derivada dos sítios ativos superficiais de Cu metálico. Assim, conclui-se que o composto C-Cu é altamente promissor para a redução eletroquímica de CO₂.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho é altamente inovador para o desenvolvimento de eletrocatalisadores obtidos por rotas sustentáveis, simples e de baixo custo. Foram produzidos não apenas materiais carbonosos sustentáveis, mas também compósitos, com a adição de metais de baixo custo (Sn ou Cu) às matrizes carbonosas. Os materiais produzidos foram caracterizados por diversas técnicas para a avaliação de suas propriedades principais e foram aplicados como eletrodos nos processos de redução eletroquímica de CO₂. Na primeira abordagem, que trata da síntese de materiais MC-N-Sn, foi verificado que a síntese trabalhada com o uso de fontes renováveis (lignina oriunda do licor negro e tanino) e sem a adição de formaldeído e resorcinol, foi eficiente para a produção de matrizes carbonosas porosas. A incorporação de Sn nas matrizes carbonosas, por meio da inserção de cloreto de estanho diretamente no meio reacional da matriz foi satisfatório. Constatou-se que o uso de DMF aumentou a predominância de ligações oxigenadas e nitrogenadas na matriz carbonosa. Entre os compósitos, com diferentes percentuais de Sn, foi verificado que a melhor atividade atingida na reação de redução eletroquímica de CO₂ foi para o MC-N-Sn-28, que apresenta a maior concentração de Sn na composição (estimativa de 28 %). Este material também se destacou dos demais, pois, apresentou um maior recobrimento de Sn na matriz carbonosa; um maior percentual de mesoporos; planos cristalinos intensos com maior predominância de SnO; diferenças significativas nas bandas 2D do espectro Raman e maior concentração de grupos N-pridínicos e O-Sn. Possivelmente, todas estas propriedades foram determinantes para a atividade catalítica atingida. O segundo estudo consistiu no processo de deposição eletroquímica de Cu em um suporte carbonoso derivado de licor negro bruto. A síntese eletroquímica empregada é de baixo custo e não envolve o uso de reagentes tóxicos. Além disso, concluiu-se que o aumento da concentração de sólidos no licor negro é eficiente para se aumentar a área superficial e porosidade micro-mesoporosa do suporte carbonoso. O compósito formado por nanopartículas de Cu eletroquimicamente depositadas no suporte carbonoso exibiu atividade eletrocatalítica na ativação de CO₂, derivada dos sítios ativos superficiais de Cu

metálico. Para ambos os estudos, foi verificado que a incorporação de Sn ou Cu nas matrizes carbonosas foi crucial para aumentar a atividade catalítica nos processos eletroquímicos, em especial na redução eletroquímica de CO₂. Este trabalho de doutorado é promissor e pode impactar a sociedade de diversas formas: um aprimoramento das técnicas apresentadas pode favorecer uma cadeia produtiva de custo mais baixo e com recursos sustentáveis na produção de materiais carbonosos; a opção de um aproveitamento nobre do licor negro kraft para a produção de materiais em um mundo em que a demanda por papel é crescente; cria-se também uma nova demanda para novos materiais a base de tanino, o qual é produzido a partir de um plantio sustentável com muitos benefícios e geração de renda; e, também, a aplicação de materiais sustentáveis como eletrodos na redução eletroquímica de CO₂, processo que visa mitigar os efeitos do aquecimento global.

7 TRABALHOS FUTUROS

São apresentados a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Medidas eletroquímicas com outras concentrações de soluções aquosas de bicarbonato de potássio;
- Medidas eletroquímicas com outros tipos de eletrólitos;
- Desenvolvimento de metodologia e estrutura para a análise de produtos formados na redução eletroquímica de CO₂;
- Síntese de compósitos com outras proporções de Sn;
- Síntese de compósitos com outros precursores de estruturas nitrogenadas;
- Otimização da temperatura e do tempo nos processos reacionais da síntese dos compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ENIZI, A. M. et al. Synthesis and characterization of highly selective and sensitive Sn/SnO₂/N-doped carbon nanocomposite (Sn/SnO₂@NGC) for sensing toxic NH₃ gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 58–66, 2018.

AL-KAABI, Z. et al. Bio-carbon production by oxidation and hydrothermal carbonization of paper recycling black liquor. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 332–341, 2019.

ALABADI, A. et al. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 606–612, 2015.

ALENEZI, G. T. et al. Development of uniform porous carbons from polycarbazole phthalonitriles as durable CO₂ adsorbent and supercapacitor electrodes. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 1–17, 2022.

ALSHRAH, M.; NAGUIB, H. E.; PARK, C. B. Reinforced resorcinol formaldehyde aerogel with Co-assembled polyacrylonitrile nanofibers and graphene oxide nanosheets. **Materials and Design**, v. 151, p. 154–163, 2018.

AMARAL-LABAT, G. et al. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 437–445, 2013a.

AMARAL-LABAT, G. et al. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, e 015001, 2013b.

AMARAL-LABAT, G. et al. A sustainable carbon material from kraft black liquor as nickel-based electrocatalyst support for ethanol electro-oxidation. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2507–2519, 2021a.

AMARAL-LABAT, G. et al. Xerogel-like materials from sustainable sources: properties and electrochemical performances. **Energies**, v. 14, n. 23, p. 7977, 2021b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E1755 – 01 (2015)**: standard test method for ash in biomass. West Conshohocken: ASTM, 2015. 3p.

ANDREUCCETTI, M. T.; LEITE, B. S.; D'ANGELO, J. V. H. Eucalyptus black liquor - density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited. **O Papel**, v. 72, n. 12, p. 52–57, 2011.

ÁVILA-BOLÍVAR, B.; MONTIEL, V.; SOLLA-GULLÓN, J. On the activity and stability of Sb₂O₃/Sb nanoparticles for the electroreduction of CO₂ toward formate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 895, 115440, 2021.

BARUCH, M. F. et al. Mechanistic insights into the reduction of CO₂ on tin electrodes using in situ atr-ir spectroscopy. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3148–3156, 2015.

BASHIR, S. et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on SnO₂/MWCNT in aqueous electrolyte solution. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 346–353, 2016.

BATURINA, O. A. et al. CO₂ electroreduction to hydrocarbons on carbon-supported Cu nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3682–3695, 2014.

BISPO, M. C. et al. Electromagnetic properties of carbon-graphene xerogel, graphite and ni-zn ferrite composites in polystyrene matrix in the x-band (8.2 – 12.4 GHz). **Matéria**, v. 26, n. 2, e12967, 2021.

BRAGHIROLI, F. L. et al. Tannin gels and their carbon derivatives: a review. **Biomolecules**, v. 9, n. 10, p. 587, 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CAO, X. et al. Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 39, p. 9401–9411, 2013.

CAO, Y. et al. Microstructural characterization and antibacterial activity of carbon nanotube decorated with Cu nanoparticles synthesized by a novel solvothermal method. **Ceramics International**, v. 47, n. 18, p. 25729–25737, 2021.

CHANG, T. Y. et al. Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes. **Materials Letters**, v. 63, n. 12, p. 1001–1003, 2009.

CHANG, X. et al. Ultrafine Sn nanocrystals in a hierarchically porous N-doped carbon for lithium ion batteries. **Nano Research**, v. 10, n. 6, p. 1950–1958, 2017.

CHEN, Y.; KANAN, M. W. Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 4, p. 1986–1989, 2012.

CHEN, Z.; YAO, S.; LIU, L. 3D hierarchical porous structured carbon nanotube aerogel-supported Sn spheroidal particles: an efficient and selective catalyst for electrochemical reduction of CO₂ to formate. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 47, p. 24651–24656, 2017.

CHENG, F. et al. Recent progress of Sn-based derivative catalysts for electrochemical reduction of CO₂. **Energy Technology**, v. 9, n. 1, p. 2000799, 2021a.

CHENG, T. J. et al. Copper-mediated ortho-C-H amination using DMF as the amine source. **Organic Letters**, v. 23, n. 21, p. 8505–8509, 2021b.

DAI, R.; SUN, W.; WANG, Y. Ultrasmall tin nanodots embedded in nitrogen-doped mesoporous carbon: metal-organic-framework derivation and electrochemical application as highly stable anode for lithium ion batteries.

Electrochimica Acta, v. 217, p. 123–131, 2016.

DE LUCAS-CONSUEGRA, A. et al. Low-temperature electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels: effect of the Cu particle size. **Catalysts**, v. 8, n. 8, p. 340, 2018.

DE, S.; et al. Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: biomass surface chemical composition analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 795–803, 2020.

DEBNATH, K.; MAJUMDER, T.; PRAKASH MONDAL, S. N-doped graphene quantum dots for boosting the photoelectrochemical and photo-sensing properties of TiO₂ nanorod array photoanodes. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 3763–3770, 2022.

DING, S.; JIAO, N. N,N-dimethylformamide: a multipurpose building block. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 37, p. 9226–9237, 2012.

DONG, Y. et al. Synthesis and characterization of pure copper nanostructures using wood inherent architecture as a natural template. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, n. 1, p. 119, 2018.

DU, C. et al. Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution performance of MoS₂ ultrathin nanosheets via Sn doping. **Applied Catalysis A: General**, v. 538, p. 1–8, 2017.

DUBININ, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 457–467, 1989.

FAN, Q. et al. Electrochemical CO₂ reduction to C₂⁺ species: heterogeneous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. **Materials Today Energy**. v.10, p. 280-301, 2018.

FONSECA, B. C. S. et al. Bio-based carbon electrochemically decorated with Cu nanoparticles: green synthesis and electrochemical performance. **Materials**

Research, v. 25, Suppl. 2, e20220143, 2022.

FOULET, A. et al. Preparation of hierarchical porous carbonaceous foams from Kraft black liquor. **Materials Today Communications**, v. 7, p. 108–116, 2016.

FU, K. et al. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1074–1082, 2013.

GANG, Y. et al. Highly efficient nickel, iron, and nitrogen codoped carbon catalysts derived from industrial waste petroleum coke for electrochemical CO₂ reduction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 23, p. 8840–8847, 2020.

GAO, Y. et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 345–353, 2013.

GAO, P. et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. **Energy**, v. 97, p. 238–245, 2016.

GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 1–19, 2006.

GHOSH, A. et al. Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene. **Carbon**, v. 145, p. 175–186, 2019.

GIESBERS, M.; MARCELIS, A. T. M.; ZUILHOF, H. Simulation of XPS C1s spectra of organic monolayers by quantum chemical methods. **Langmuir**, v. 29, n. 15, p. 4782–4788, 2013.

GONG, S. et al. Silk fibroin-derived carbon aerogels embedded with copper nanoparticles for efficient electrocatalytic CO₂-to-CO conversion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 600, p. 412–420, 2021.

GRISHECHKO, L. I. et al. New tannin-lignin aerogels. **Industrial Crops and Products**, v. 41, n. 1, p. 347–355, 2013.

GU, J. et al. Densely packed, ultra small SnO nanoparticles for enhanced activity and selectivity in electrochemical CO₂ reduction. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 11, p. 2943–2947, 2018.

GUO, C. et al. Sn nanoparticles uniformly dispersed in N-doped hollow carbon nanospheres as anode for lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 184, p. 332–335, 2016.

GUO, F. et al. High-efficiency photocatalytic water splitting by a N-doped porous g-C₃N₄ nanosheet polymer photocatalyst derived from urea and: N, N - dimethylformamide. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 8, p. 1770–1779, 2020.

GUSTAFSSON, Å. et al. Activated carbon from kraft lignin: a sorbent for in situ remediation of contaminated sediments. **Environmental Technology and Innovation**, v. 7, p. 160–168, 2017.

HAN, X. et al. Effects of substrate porosity in carbon aerogel supported copper for electrocatalytic carbon dioxide reduction. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 545–552, 2019.

HONG, K. L. et al. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 32, p. 12733–12738, 2014.

HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 85, n. 8, p. 2309–2326, 1989.

JALALIAN, M. et al. Frothed black liquor as a renewable cost effective precursor to low-density lignin and carbon foams. **Reactive and Functional Polymers**, v. 132, p. 145–151, 2018.

- KAI, D. et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1175–1200, 2016.
- KANECO, S. et al. Effect of sodium cation on the electrochemical reduction of CO₂ at a copper electrode in methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 4, p. 490–495, 2007.
- KIM, D. et al. Insights into an autonomously formed oxygen-evacuated Cu₂O electrode for the selective production of C₂H₄ from CO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 2, p. 824–830, 2015.
- KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 385–393, 1989.
- KOU, W. et al. Nickel-Nitrogen-doped three-dimensional ordered macro-/mesoporous carbon as an efficient electrocatalyst for CO₂ reduction to CO. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 2, p. 1875–1882, 2020.
- KUANG, M. et al. Enhanced N-doping in mesoporous carbon for efficient electrocatalytic CO₂ conversion. **Nano Research**, v. 12, n. 9, p. 2324–2329, 2019.
- KUANG, Z. et al. Hierarchically porous SnO₂ coupled organic carbon for CO₂ electroreduction. **ChemSusChem**, v. 13, n. 22, p. 5896–5900, 2020.
- KUMBHAR, D. et al. Rapid discrimination of porous bio-carbon derived from nitrogen rich biomass using Raman spectroscopy and artificial intelligence methods. **Carbon**, v. 178, p. 792–802, 2021.
- LAI, Q. et al. Sn/SnO_x electrode catalyst with mesoporous structure for efficient electroreduction of CO₂ to formate. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 145221, 2020.
- LEE, J. H. et al. Rattle-type porous Sn/C composite fibers with uniformly distributed nanovoids containing metallic Sn nanoparticles for high-performance anode materials in lithium-ion batteries. **Nanoscale**, v. 10, n. 45, p. 21483–21491, 2018.

LEE, S.; HONG, S.; LEE, J. Bulk pH contribution to CO/HCOO⁻ production from CO₂ on oxygen-evacuated Cu₂O electrocatalyst. **Catalysis Today**, v. 288, p. 11–17, 2017.

LEE, Y. J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. **Journal of Nuclear Materials**, v. 325, n. 2–3, p. 174–179, 2004.

LI, F. et al. Hierarchical mesoporous SnO₂ nanosheets on Carbon cloth: a robust and flexible electrocatalyst for CO₂ reduction with high efficiency and selectivity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 2, p. 505–509, 2017a.

LI, F. et al. Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel: preparation, structure and applications in energy storage devices. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 293–315, 2019.

LI, F.; XUE, M.; KNOWLES, G. P.; CHEN, L.; MACFARLANE, D. R.; ZHANG, J. Porous nitrogen-doped carbon derived from biomass for electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 561–568, 2017b.

LI, H. et al. Promoting the electroreduction of CO₂ with oxygen vacancies on a plasma-Activated SnO: X/carbon foam monolithic electrode. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 4, p. 1779–1786, 2020.

LI, L.; HUANG, Y.; LI, Y. Carbonaceous materials for electrochemical CO₂ reduction. **EnergyChem**, v. 2, n. 1, p. 100024, 2020.

LI, P. et al. Bio-based carbon materials for high-performance supercapacitors. **Nanomaterials**, v.12, n.17, p. 2931, 2022a.

LI, Q. et al. Energy storage through CO₂ electroreduction: a brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, p. 48-59, 2018.

LI, Q. et al. Nitrogen doped tin oxide nanostructured catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 825–829, 2017c.

LI, Z. et al. Constructing a novel carbon skeleton to anchor Sn/SnO₂ nanodots for flexible supercapacitor with excellent rate capability. **Carbon**, v. 194, p. 197–206, 2022b.

LIU, F. et al. Nitrogen, oxygen and sulfur co-doped hierarchical porous carbons toward high-performance supercapacitors by direct pyrolysis of kraft lignin. **Carbon**, v. 149, p. 105–116, 2019.

LIU, J. et al. Sn and N co-doped porous carbon catalyst electrochemically reduce CO₂ into tunable syngas. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 121, p. 122–127, 2021.

LIU, Y. et al. Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 2, p. 214–220, 2015.

LU, Q.; JIAO, F. Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. **Nano Energy**, v. 29, p. 439–456, 2016.

MA, M.; DJANASHVILI, K.; SMITH, W. A. Controllable hydrocarbon formation from the electrochemical reduction of CO₂ over Cu nanowire arrays. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 23, p. 6680–6684, 2016.

MA, T. et al. Graphene-based materials for electrochemical CO₂ reduction. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 30, p. 168–182, 2019.

MEDEIROS, N. C. F. L. et al. Sustainable carbon xerogel in the production of electromagnetic radar absorbing composites in the Ku-Band. **Materials Research**, v. 25, Suppl 2, e20220157, 2022.

MERLE, J. et al. Valorization of Kraft black liquor and tannins via porous material production. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4731–4739, 2019.

MOMBESHORA, E. T. et al. Some perspectives on nitrogen-doped carbon nanotube synthesis from acetonitrile and N,N'-dimethylformamide mixtures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 435–453, 2017.

MOREIRA, W. M. et al. Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend of kraft black liquor and tannin and its application to aspirin and paracetamol removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 608, e125597, 2021.

MOREIRA, W. M. et al. Functional biobased resin from a blend of tannin and crude black liquor and its application as an adsorbent for dexamethasone and indomethacin removal. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 27, e 100653, 2022.

MURATA, A.; HORI, Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 1, p. 123–127, 1991.

NITA, C. et al. Understanding the Sn loading impact on the performance of mesoporous Carbon/Sn-Based nanocomposites in Li-Ion batteries. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 21, p. 3249–3257, 2018.

NOVOA-DE LEÓN, I. C. et al. Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on–off–on probe for ascorbic acid detection. **Carbon**, v. 150, p. 455–464, 2019.

NUR, T. et al. Removal of strontium from aqueous solutions and synthetic seawater using resorcinol formaldehyde polycondensate resin. **Desalination**, v. 420, p. 283–291, 2017.

PAN, H.; GONG, J.; ZHANG, Y. Enabling durable selectivity of CO₂ electroreduction to formate achieved by a multi-layer SnO_x structure. **Applied Surface Science**, v. 579, p. 151971, 2022.

PAN, L. et al. Hydrogel-derived foams of nitrogen-doped carbon loaded with Sn nanodots for high-mass-loading Na-ion storage. **Energy Storage Materials**, v. 16, p. 519–526, 2019.

PARK, H. et al. Development of a carbon foam supercapacitor electrode from resorcinol-formaldehyde using a double templating method. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 121–127, 2015.

PÉREZ-CADENAS, A. F. et al. Metal-doped carbon xerogels for the electrocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons. **Carbon**, v. 56, p. 324–331, 2013.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, S. et al. Stability and catalytic properties of nanostructured carbons in electrochemical environments. **Journal of Catalysis**, v. 355, p. 156–166, 2017.

PLAVNIECE, A. et al. Wood and black liquor-based N-doped activated carbon for energy application. **Sustainability**, v. 13, n. 16, p. 9237, 2021.

PRATI, L. et al. Carbons from second generation biomass as sustainable supports for catalytic systems. **Catalysis Today**, v. 301, p. 239–243, 2018.

QIAN, Y. et al. Highly efficient electroreduction of CO₂ to formate by nanorod@2D nanosheets SnO. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 42, p. 101287, 2020.

QIN, Y. et al. An electrochemical biosensor of Sn@C derived from ZnSn(OH)₆ for sensitive determination of acetaminophen. **Microchemical Journal**, v. 175, p. 107128, 2022.

RANI, M. U. et al. In-situ formation of mesoporous SnO₂@C nanocomposite electrode for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 365, 137284, 2021.

REY-RAAP, N. et al. Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 456, p. 138–144, 2015.

REY-RAAP, N. et al. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 100–106, 2016.

RODRIGUES, V. E. et al. Recycling of carbon fibers from structural composites of epoxy matrix by thermal pyrolysis and application as electrode materials in supercapacitors. **Revista Materia**, v. 26, n. 2, e12970, 2021.

SAFDAR HOSSAIN, S.; RAHMAN, S. U.; AHMED, S. Electrochemical reduction of carbon dioxide over CNT-supported nanoscale copper electrocatalysts.

Journal of Nanomaterials, v. 2014, p. 1–10, 2014.

SAINI, K.; SHREE PANDEY, R. Concentration-dependent electrochemical synthesis of quantum dot and nanoparticles of copper and shape-dependent degradation of methyl orange. **Advanced Materials Letters**, v. 8, n. 11, p. 1080–1088, 2017.

SEO, J. et al. Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template. **Carbon**, v. 76, p. 357–367, set. 2014.

SERRANO, L. et al. Lignin depolymerization to BTXs. **Topics in Current Chemistry**, v. 377, n. 5, p. 1–28, 2019.

SHINDE, S. S. et al. Nanostructured SnS-N-doped graphene as an advanced electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **Chemical Communications**, v. 51, n. 86, p. 15716–15719, 2015.

SIQUELI, A. C. R. **Análise dos processos de oxidação térmica e carbonização de feltros de fibra de carbono de pan têxtil e sua influência na performance dos eletrodos de supercapacitor**. 2021. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José do Campos, 2021.

SUN, H. et al. Flexible and double-layered photothermal material based on resorcinol-formaldehyde foam for solar assisted water desalination. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 232, p. 111350, 2021.

SUN, Z. et al. Fundamentals and challenges of electrochemical Co₂ reduction using two-dimensional materials. **Chem**, v. 3, n. 4, p. 560–587, 2017.

SZCZUREK, A. et al. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: carbon aerogels. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2773–2784, 2011.

TAN, W. et al. Electrochemical reduction of CO₂ on hollow cubic Cu₂O@Au nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 63, 2019.

TANG, W. et al. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 1, p. 76–81, 2012.

TARAZONA, P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches. **Surface Science**, v. 331–333, n. PART B, p. 989–994, 1995.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THORSON, M. R.; SILL, K. I.; KENIS, P. J. A. Effect of cations on the electrochemical conversion of CO₂ to CO. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 1, p. F69–F74, 2013.

TIAN, Y.; ZHOU, H. A novel nitrogen-doped porous carbon derived from black liquor for efficient removal of Cr(VI) and tetracycline: comparison with lignin porous carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 333, e 130106, 2022.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

TSANEVA, V. N. et al. Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 80, n. 1, p. 617–628, 2014.

VAN DOMMELE, S. et al. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 1, p. 138–148, 2008.

VERGARA, D. E. F. et al. Frequency selective surface properties of microwave new absorbing porous carbon materials embedded in epoxy resin. **Materials Research**, v. 22, Suppl. 1, e20180834, 2019.

WANG, H.; DAI, H. Strongly coupled inorganic–nano-carbon hybrid materials for energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 3088–3113, 2013.

WANG, H. Q. et al. preparation of spherical Sn/SnO₂/Porous Carbon composite materials as anode material for Lithium-Ion batteries. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 5, p. 1856–1864, 2015.

WANG, J. et al. High-performance Sn-based anode with robust lignin-derived hard carbon support for sodium-ion batteries. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4, p. 1–10, 2022.

WANG, T. et al. Carbon-rich nonprecious metal single atom electrocatalysts for CO₂ reduction and hydrogen evolution. **Small Methods**, v. 3, n. 10, 1900210, 2019.

WANG, Y.; NIU, C.; WANG, D. Metallic nanocatalysts for electrochemical CO₂ reduction in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p. 95–106, 2018.

WANG, Z. et al. Chitosan-derived N-self-doped Pt/C as stable electrocatalysts for the oxygen reduction. **Ionics**, v. 27, n. 9, p. 3975–3985, 2021.

WIKBERG, H. et al. structural and morphological changes in kraft lignin during hydrothermal carbonization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 11, p. 2737–2745, 2015.

XIAO, X. et al. Electrochemical CO₂ reduction on copper nanoparticles-dispersed carbon aerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 545, p. 1–7, 2019.

XU, G. L. et al. Sn nanoparticles embedded into porous hydrogel-derived pyrolytic carbon as composite anode materials for lithium-ion batteries. **Rare Metals**, v. 41, n. 10, p. 3421–3431, 2022.

- XU, Z. et al. Sn-encapsulated N-doped porous carbon fibers for enhancing lithium-ion battery performance. **RSC Advances**, v. 9, n. 16, p. 8753–8758, 2019.
- YAN, Y. et al. Recent advances in Cu-based catalysts for electroreduction of carbon dioxide. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 6, p. 2668–2683, 2021.
- YANG, D. P. et al. Biomass-derived carbonaceous materials: recent progress in synthetic approaches, advantages, and applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 5, p. 4564–4585, 2019.
- YANG, H. et al. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials. **Green Chemistry**, v. 22, n. 7, p. 2129–2161, 2020.
- YANG, Y. et al. Sn@SnO₂ attached on carbon spheres as additive-free electrode for high-performance pseudocapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 350–359, 2016.
- YILIGUMA et al. Sub-5 nm SnO₂ chemically coupled hollow carbon spheres for efficient electrocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 41, p. 20121–20127, 2018.
- YU, J. et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO₂/carbon aerogels: the effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 545, p. 159–166, 2017.
- YUAN, J. et al. Efficient electrochemical reduction of CO₂ to ethanol on Cu nanoparticles decorated on N-doped graphene oxide catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 33, p. 452–460, 2019.
- ZHANG, G. et al. Macro-mesoporous resorcinol-formaldehyde polymer resins as amorphous metal-free visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 30, p. 15413–15419, 2015a.
- ZHANG, H. et al. Synthesis of SnO₂ nanostructures and their application for

hydrogen evolution reaction. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 6, p. 809–815, 2012.

ZHANG, J. et al. Spherical microporous/mesoporous activated carbon from pulping black liquor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1177–1183, 2011.

ZHANG, Q. et al. Electrochemical reduction of CO₂ by SnO_x nanosheets anchored on multiwalled carbon nanotubes with tunable functional groups. **ChemSusChem**, v. 12, n. 7, p. 1443–1450, 2019.

ZHANG, S.; KANG, P.; MEYER, T. J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1734–1737, 2014.

ZHANG, S. et al. Cobalt encapsulated N-doped defect-rich carbon nanotube as pH universal hydrogen evolution electrocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 10–17, 2018.

ZHANG, Y. et al. N,N-Dimethylformamide solvothermal strategy: from fabrication of palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanosheets to their application in catalytic aminocarbonylation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 9–16, 2015b.

ZHANG, Z.; YIN, L. Polyvinyl pyrrolidone wrapped Sn nanoparticles/carbon xerogel composite as anode material for high performance lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 594–602, 2016.

ZHAO, S. et al. Advances in Sn-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction. **Nano-Micro Letters**, v. 11, n. 1, p. 62, 2019.

ZHAO, S. et al. Sn/carbon nanofibers fabricated by electrospinning with enhanced lithium storage capabilities. **RSC Advances**, v. 6, n. 113, p. 111976–111981, 2016.

ZHAO, Y. et al. Tunable and efficient tin modified nitrogen-doped carbon nanofibers for electrochemical reduction of aqueous carbon dioxide. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 10, p. 1702524, 2018.

ZHAO, Y. et al. Hydrothermal conversion of black liquor to phenolics and hydrochar: characterization, application and comparison with lignin. **Fuel**, v. 280, e 118651, 2020.

ZHU, H. et al. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 269–287, 2014.

ZHU, J. et al. A sustainable platform of lignin: from bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 76, e 100788, 2020.

ZHU, J. et al. In situ one-pot synthesis of Sn/lignite-based porous carbon composite for enhanced lithium storage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 587, p. 367–375, 2021.

ZHUO, R. et al. Well-dispersed tin nanoparticles encapsulated in amorphous carbon tubes as high-performance anode for lithium ion batteries. **Nanotechnology**, v. 32, n. 14, p. 145402, 2021.

ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Artigos Completos publicados em periódicos

1. **FONSECA, BEATRIZ CARVALHO DA SILVA**; ARAÚJO, LUANA SANTOS ; PINHEIRO, BÁRBARA DA SILVA ; DOS SANTOS, ALAN SILVA; AMARAL-LABAT, GISELE ; MATSUSHIMA, JORGE TADAO ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO . Bio-based Carbon Electrochemically Decorated with Cu Nanoparticles: Green Synthesis and Electrochemical Performance. **MATERIALS RESEARCH**, v. 25, Suppl.2, e20220143, 2022.
2. MUNHOZ, M. G. C. ; RODRIGUES-SIQUELI, A. C. ; **FONSECA, B. C. S.** ; MARCUZZO, J. S. ; MATSUSHIMA, J. T. ; SILVA, G. F. B. LENZ E ; BALDAN, M. R. ; AMARAL-LABAT, G. . Electrochemical Properties of Iron Oxide Decorated Activated Carbon Cloth as a Binder-Free Flexible Electrode. **MATERIALS RESEARCH**, v. 25, Suppl.2, e20220142, 2022.
3. DE ARAÚJO, THIAGO PEIXOTO ; QUESADA, HELOISE BEATRIZ ; DOS SANTOS, DÉBORA FEDERICI ; **DA SILVA FONSECA, BEATRIZ CARVALHO** ; BARBIERI, JÉSSICA ZANETTE ; BERGAMASCO, ROSÂNGELA ; DE BARROS, MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS. Acetaminophen removal by calcium alginate/activated hydrochar composite beads: Batch and fixed-bed studies. **INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES**, v. 203, p. 553-562, 2022.
4. BISPO, MATHEUS CARVALHO ; LOPES, BRAULIO HARUO KONDO ; **FONSECA, BEATRIZ CARVALHO DA SILVA** ; PORTES, ROBERTO CAMARGO ; MATSUSHIMA, JORGE TADAO ; YASSUDA, MÍRIAM KASUMI HWANG ; AMARAL-LABAT, GISELE ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO ; MIGLIANO, ANTONIO CARLOS DA CUNHA . Electromagnetic

- properties of Carbon-Graphene Xerogel, Graphite and Ni-Zn Ferrite composites in polystyrene matrix in the X-Band (8.2 - 12.4 GHz). **Matéria-Rio de Janeiro**, v. 26, p. e12967, 2021.
5. RODRIGUES, VALDINEI EUZEBIO ; COSTA, HUGO MOREIRA DA SILVA ; **FONSECA, BEATRIZ CARVALHO DA SILVA** ; BALDAN, MAURICIO RIBEIRO ; SALES, RITA DE CASSIA MENDONÇA ; MATSUSHIMA, JORGE TADAO . Reciclagem de fibras de carbono oriundas de compósitos estruturais de matriz epóxi por processo térmico de pirólise e aplicação como materiais de eletrodo em supercapacitores. **Matéria-Rio de Janeiro**, v. 26, p. e12970, 2021.
 6. AMARAL-LABAT, GISELE ; MUNHOZ, MANUELLA GOBBO C. ; **FONSECA, BEATRIZ CARVALHO DA SILVA** ; BOSS, ALAN FERNANDO NEY ; DE ALMEIDA-MATTOS, PATRICIA ; BRAGHIROLI, FLAVIA LEGA ; BOUAFIF, HASSINE ; KOUBAA, AHMED ; LENZ E SILVA, GUILHERME F. B. ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO . Xerogel-like Materials from Sustainable Sources: Properties and Electrochemical Performances. **Energies**, v. 14, p. 7977, 2021.
 7. SANTOS, ALAN SILVA ; OLIVEIRA, THAIS CARDOSO ; RODRIGUES, KARLA FAQUINE ; SILVA, AMANDA ALVARENGA COUTINHO ; COPPIO, GUSTAVO JOSÉ LAUER ; **SILVA FONSECA, BEATRIZ CARVALHO** ; SIMONETTI, EVELYN ALVES NUNES ; CIVIDANES, LUCIANA DE SIMONE . Amino-functionalized carbon nanotubes for effectively improving the mechanical properties of pre-impregnated epoxy resin/carbon fiber. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 138, p. 51355, 2021.

A.2 Trabalhos publicados em anais de congresso

1. **BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA**; LUANA SANTOS ARAÚJO ; MARÍLIA LISLAINE ALVES SILVA ; ROSANA ALVES

- GONÇALVES ; OLIVIA MARIA BERENGUE ; GISELE APARECIDA AMARAL-LABAT ; JORGE TADAO MATSUSHIMA ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN . Obtenção e Caracterização de Compósitos Formados por Material Carbonoso Sustentável e Nanofitas de SnO₂. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos.
2. NILA CECÍLIA DE FARIA LOPOES MEDEIROS ; LEONARDO IUSUTI DE MEDEIROS ; **BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA** ; JORGE TADAO MATSUSHIMA ; ANDRÉ FERREIRA SARDINHA ; ALAN FERNANDO NEY BOSS ; GUILHERME FREDERICO BERNARDO LENZ E SILVA ; GISELE APARECIDA AMARAL-LABAT ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN . Espumas de Carbono à Base do Polifenólico Natural (Tanino) como Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos.
3. Alan Santos ; Karla Faquine ; **Beatriz Carvalho** ; Thaís Cardoso ; Evelyn Simonetti ; Luciana Cividanes . FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E APLICAÇÃO EM PRÉIMPREGNADOS DE RESINA EPOXÍDICA / FIBRA DE CARBONO. In: XX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação (XX EPG), 2020, São José dos Campos.
4. **BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA**; GISELE APARECIDA AMARAL-LABAT ; JORGE TADAO MATSUSHIMA ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN . Obtenção de Compósitos Xerogel de Carbono e Grafeno Aplicados como Materiais Eletrocatalíticos. In: 10º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2019, São José dos Campos.
5. João Antonio Nery da Silva ; JORGE TADAO MATSUSHIMA ; **Beatriz Carvalho da Silva Fonseca** ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN ; Rafael T.L. Ferreira ; Rita de Cássia Mendonça Sales Contini . MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON PLA

GRAPHENE NANOPATELETS FOR 3D PRINTING APPLICATION. In: 9° Congresso Brasileiro de Carbono, 2021.

6. **BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA**; GIOVANNA TEOPHILO DA SILVA ; GISELE APARECIDA AMARAL-LABAT ; JORGE T. MATSUSHIMA ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN . TIN-CARBON COMPOSITE PRODUCED FROM A SUSTAINABLE AND LOW-COST METHOD FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS. In: XX B-MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu.
7. LEONARDO IUSUTI DE MEDEIROS ; NILA CECÍLIA DE FARIA LOPES MEDEIROS ; RODRIGO GABAS AMARO DE LIMA ; **BEATRIZ CARVALHO DA SILVA FONSECA** ; GUILHERME FREDERICO BERNARDO LENZ E SILVA ; GISELE APARECIDA AMARAL-LABAT ; ALAN FERNANDO NEY BOSS ; MAURÍCIO RIBEIRO BALDAN . RADAR ABSORBING MATERIALS FROM SUSTAINABLE CARBON PARTICLES FOR SURFACE COATING IN THE X-BAND. In: XX B-MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu.
8. **B. C. S. Fonseca**; L. S. Araujo ; G. Amaral-Labat ; J. T. Matsushima ; M. R. Baldan . MATERIAL CARBONOSO ORIUNDO DO LICOR NEGRO COMO SUPORTE DE CATALISADOR DE COBRE. In: 9° Congresso Brasileiro de Carbono, 2021.
9. GODOY-JR, A. ; DAMASCENO, B. S. ; BARROS, H. C. S. ; **FONSECA, B. C. S.** ; PEREIRA, A. L. J. ; GOMES, M. C. ; LEITE, D. M. G. ; BALDAN, M. R. ; DA SILVA SOBRINHO, ARGEMIRO SOARES . Hydrogenated P25 Titania by PECVD Applied in Photocatalysis. In: Virtual. XIX Brazil MRS Meeting, 2021.
10. M. G. C. Munhoz ; A. C. Rodrigues ; **B. C. S. Fonseca** ; J. S. Marcuzzo ; G. F. B. Lenz e Silva ; M. R. Baldan ; G. A. Amaral-Labat . MODIFICAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL DE ELETRODOS FLEXÍVEIS PARA

SUPERCAPACITORES: IMPACTO NA CONTRIBUIÇÃO DE ÍONS. In: 9º Congresso Brasileiro de Carbono, 2021.

11. **B. C. S. Fonseca**; B. H. K. Lopes ; B. S. Pinheiro ; G. A. Amaral-Labat ; J. T. Matsushima ; M. R. Baldan . Obtenção de Compósito Formado por Xerogel de Carbono e Grafeno a Partir de Resíduo Industrial. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.
12. B. H. K. Lopes ; R. C. Portes ; **B. C. S. Fonseca** ; B. S. Pinheiro ; G. T. M. Silva ; G. A. Amaral-Labat ; J. T. Matsushima ; S. F. Quirino ; M. R. Baldan . Alto Potencial de Absorção de Compósitos a Base de Ferrita MnZn e Xerogel de Carbono Com Grafeno. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.
13. M. C. Bispo ; B. H. K. Lopes ; **B. C. S. Fonseca** ; J. T. Matsushima ; M. K. H. Yassuda ; M. R. Baldan ; A. C. C. Migliano . Electromagnetic Properties of Carbon Graphene Xerogel, Graphite and Ni Zn Ferrite Composites in Polystyrene Matrix in the X-Band (8.2 - 12.4 GHz). In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.

A.3 Organização de eventos

1. SILVA, G. F. B. L. E. ; BALDAN, M. R. ; PARDINI, L. C. ; MARCOS, R. L. ; SANTOS, R. D. C. ; DOLLINGER, C. F. A. V. ; AMARAL-LABAT, G. ; MATTOS, P. A. ; BOSS, A. F. N. ; MEDEIROS, L. I. ; MEDEIROS, N. C. F. L. ; MUNHOZ, M. G. C. ; **FONSECA, BEATRIZ CARVALHO DA SILVA** . 9º Congresso Brasileiro de Carbono. 2021. (Congresso).