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

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/11.10.17.41-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ÂNODO PARA DECOMPOSIÇÃO DE ETANOL APLICADO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Mariany Ludgero Maia Gomes Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, Isaías de Oliveira, e Sayuri Okamoto, aprovada em 31 de outubro de 2023.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4A77NHP>

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 INTELECTUAL 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/2023/11.10.17.41-TDI

DESENVOLVIMENTO DE ÂNODO PARA DECOMPOSIÇÃO DE ETANOL APLICADO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Mariany Ludgero Maia Gomes Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, Isaías de Oliveira, e Sayuri Okamoto, aprovada em 31 de outubro de 2023.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4A77NHP>

INPE
São José dos Campos
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Santos, Mariany Ludgero Maia Gomes.

Sa59d Desenvolvimento de ânodo para decomposição de etanol aplicado em célula a combustível / Mariany Ludgero Maia Gomes Santos. – São José dos Campos : INPE, 2023.

xxxii + 134 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/11.10.17.41-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. Mauricio Ribeiro Baldan, Isaías de Oliveira, e Sayuri Okamoto.

1. Suporte catalítico. 2. Eletrocatalisadores. 3. Ânodo. 4. Célula a combustível. I.Título.

CDU 66.02.097:661.722

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE TESE DE MARIANY LUDGERO MAIA GOMES SANTOS
REG. 250810/2018, BANCA Nº 262/2023

No dia 31 de outubro de 2023, remotamente, 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 Examinadora e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: "DESENVOLVIMENTO DE ÂNODO PARA DECOMPOSIÇÃO DE ETANOL APLICADO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL."

Membros da banca:

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan – Presidente e orientador – INPE

Dr. Isaías de Oliveira – Orientador – INPE

Dra. Sayuri Okamoto– Orientador – INPE

Dra. Graziela da Silva Savonov – Membro Interno – INPE

Dr. Jorge Tadao Matsushima – Membro externo – FATEC

Dra. Cláudia Renata Borges – Membro externo – UESC

Documento assinado eletronicamente por **Graziela da Silva Savonov**, **Coordenadora de Manufatura, Montagem, Integração e Testes**, em 24/11/2023, às 15:06 (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 24/11/2023, às 16:08 (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 **Isaías de Oliveira**, **Tecnologista**, em 27/11/2023, às 09:45 (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 **Sayuri Okamoto**, **Tecnologista**, em 04/12/2023, às 09:33 (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 04/12/2023, às 10:05 (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 **Mauricio Ribeiro Baldan**, **Pesquisador**, em 06/12/2023, às 08:41 (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 **11546654** e o código CRC **3BB3D5D5**.

Referência: Processo nº 01340.009243/2023-10 SEI nº 11546654

"Um cientista estuda a vida inteira"

Aluizio Ludgero Gomes - Meu Pai

"A. S. N. F.
A Son Never Forgets"

"Então mire as estrelas e salte o mais alto que der
Tome distância, e faça o melhor que puder
Só não se permita viver na sombra do talvez
Aqui só se vive uma vez
Vença seus medos
Você é capaz de voar por cima das vozes
Que gritam pra você parar
Não há nessa vida algo que não se possa alcançar
Você só precisa ir buscar"

Rosa de Saron

Aos pilares da minha vida: Minha bisavó Dita (in memoriam), meu tio Zizo, minha mãe Adalize Silva Maia Gomes e especialmente meu pai Aluizio Ludgero Gomes (in memoriam).

"Pai, você continua sendo meu último pensamento antes de dormir, e o primeiro quando acordo."

Para meu marido Pedro Paulo, e minha irmã Lidiany. Obrigada por deixarem minha vida mais bonita e completa.

Amo todos vocês!

A vocês, dedico.

AGRADECIMENTOS

Dê o seu melhor

Isso é o que Deus quer

Faça alguém feliz, e alguém também fará por você

Raiz Coral

A Deus.

À Nossa Senhora e ao meu Santo Anjo da guarda.

Acaso não sabeis, que eu sou da Imaculada?

Colo de Deus

Agradeço, especialmente, ao meu pai Aluizio Ludgero, que mais que pai, é meu maior exemplo de inteligência e perseverança nos estudos. Meu pai foi a pessoa que plantou o amor pela ciência em mim, e que mesmo não sendo cientista, sempre soube bem como é o trabalho de um. Ele foi também o meu maior motivador e professor, e me ensinou a nunca desistir do que é difícil ou impossível. Me ensinou a "sempre, sempre estudar".

Faltou pouco para ele se tornar Dr. junto comigo. Faltou pouco demais... e como eu o queria aqui hoje.

"Como você, meu pai, eu sigo buscando a vitória em cada porto, sempre pedindo: Não permitas ó Deus, e não permitas ó Deus, que mares tormentosos, e ventos impetuosos, nos façam perecer, mas sede timoneiro em nossa singradura, e que tenhamos (que eu sempre tenha) no horizonte a certeza da vitória". (Adaptado de: Oração dos guerreiros do mar).

Eu amo você, meu "papaizinho lindo", e não há um minuto que eu não pense e queira estar perto de você.

Agradeço a minha mãe Adalize Maia, por todo amor, paciência, carinho, oração... E por sempre acreditar em mim, e no "sonho meu e do pai". Obrigada por estar sempre comigo. Eu te amo!

Obrigada também a minha irmã Lidiany Maia, que sempre me motivou "a continuar a nadar, a nadar". Obrigada por tudo, sobretudo pela paciência. Eu amo você!

Agradeço, infinitamente, meu esposo Pedro Paulo Santos. Obrigada por tudo, Pedro... Pela compreensão, paciência, carinho e por todo amor. Obrigada por

ser um companheiro em tudo, especialmente nessa caminhada que foi o doutorado. Obrigada por sempre me mostrar o caminho da fé e da esperança. Eu amo você!

♥

Agradeço aos meus grandes amigos, Prof. Dr. Marcelo Lopes e Dra. Rose Mary Lopes (Dona Rose). Obrigada por todo conhecimento transmitido e ensinamento dado. Obrigada por me acompanharem, e especialmente, obrigada por todo carinho e pela nossa amizade.

Obrigada Neto (Dirceu Fleming), mais que um primo, um grande amigo. Sua força e seu carinho foram demasiadamente importantes nessa trajetória.

♥

Agradeço ao meu orientador Dr. Mauricio Ribeiro Baldan. Obrigada pela sua amizade e seus ensinamentos. Obrigada pela confiança, pela força, e pelo exemplo. Apendi muito com você, desde a iniciação cientifica até hoje na finalização deste doutorado. Obrigada por me acompanhar em tudo isso, e por acreditar em mim.

Agradeço ao Dr. Isaías de Oliveira e Dra. Sayuri Okamoto, também meus orientadores. Vocês chegaram em uma importante fase do projeto, e compartilharam muito comigo. Obrigada!

Ao Prof. Dr. Sérgio Mineiro. Obrigada pela compreensão, motivação e orientação nos mais diversos assuntos.

Obrigada Dr. Jorge Tadao, que assim como Dr. Baldan, me acompanha desde a iniciação cientifica. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial, e pela amizade e carinho.

Agradeço a Dra. Graziela Savonov e todo seu grupo de pesquisa. Passei bons momentos em seu laboratório, e aprendi muito com você, especialmente sobre controle e manuseio de reagentes perigosos e controlados, pelo que eu também agradeço a Prof. Dra. Carina Barros Mello.

Agradeço a Dra. Adriana Maria da Silva e Dra. Gisele Amaral-Labat pelo apoio e colaboração no início deste projeto.

Agradeço ao Prof. Dr. Mauro Coelho e sua equipe, especialmente os alunos Tuani, Felipe e Vanessa, da Universidade Federal do ABC (UFABC). Muito obrigada por terem me recebido no laboratório de vocês para que eu pudesse realizar as caracterizações eletroquímicas de minha tese.

Muito obrigada também ao Prof. Dr. Norberto Sanches, Prof. Dr. Ricardo Galdino e seu aluno Leandro, da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), pelo apoio na realização de algumas caracterizações.

♥

Agradeço aos professores do início da minha carreira: Ms. Edgard Fernandes Jr., Dra. Vanesa Ferrari e Dra. Neila Braga, por todo ensinamento e boa base química transmitida. E sobretudo, pela nossa amizade.

♥

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Investigaciones em Materiales (IIM) por el intercambio realizado. Agradezco mucho a la Dra. Lourdes Bazán Díaz y al Dr. Rubén Mendonza por su acogida, amistad y conocimiento compartido. Fue una época sumamente especial para mí y que siempre recordaré con mucho cariño. También quisiera agradecer a los profesionales M. en C. Francisca García López, Fis. Josué Romero Ibarra y Dr. Omar Novelo Peralta por todo el apoyo brindado a mi proyecto doctoral, y sobre todo por el conocimiento compartido.

I would like to thank Dr. Miguel Yacaman for hosting the exchange held at Northern Arizona University (NAU). It was also a period of great learning. And I can say that "It was an honor to study with you".

♥

Agradeço ao grupo de pesquisa em Materiais Avançados em Pesquisas Aeroespaciais (MAPA), e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram no desenvolvimento desta tese de doutorado. Agradeço também ao programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores.

Agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) por todo apoio e suporte. Fazer meu doutorado no INPE foi a realização de um grande sonho.

♥

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 (Espectroscospia e Espalhamento) é reconhecida pela assistência durante os experimentos (Proposta 20220856).

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

A todos, agradeço.

RESUMO

Nos últimos anos, elevou-se a busca por PBD´s *(Power Bank Device)* que pudessem ser embarcados nos satélites, desempenhando a função de complementação da demanda energética da missão. Uma alternativa promissora para desempenhar esta função é a célula a combustível. A célula a combustível é um sistema eletroquímico capaz de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor. Sendo assim, o presente trabalho versa sobre o desenvolvimento de suporte catalítico, xerogel de carbono (XC), para os eletrocatalisadores de Pd e Nb (paládio e nióbio), e comparação com eletrocatalisadores de Pd e Nb suportados em negro de fumo Vulcan® XC72R, para serem utilizados como ânodo em uma célula a combustível do tipo ADEFC *(Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell)*. O XC é derivado do sistema tanino-formaldeído, e uma das vantagens do tanino é ser uma matéria prima de origem natural, e se apresenta como um precursor barato e renovável. A presente tese de doutorado apresenta um estudo sistemático e amplo sobre a influência do suporte catalítico, suas características fundamentais e ideais para que possa ser aplicado com êxito na aplicação proposta. O XC e o Vulcan® XC72R foram avaliados via Fisissorção de N_2, MEV-FEG, DRX, Espectroscopia Raman, FTIR, EDS, XPS, TG, DTG, DSC, ângulo de contato, além da determinação e influência do pH dos suportes nos sistemas estudados. O XC apresentou uma área superficial exposta de 1725 m^2/g, alta relação I_D/I_G (4,81) corroborando com a amorficidade apresentada por DRX e maior variedade de grupos funcionais, se comparado ao Vulcan® XC72R. Já os eletrocatalisadores incorporados no XC e Vulcan® XC72R foram avaliados via Fisissorção de N_2, MEV-FEG, EDS, MET, DRX, Espectroscopia Raman, ângulo de contato, XPS e tiveram suas propriedades também analisadas eletroquimicamente, e observou-se o quão importante é a influência do suporte catalítico e da presença do Nb como co-catalisador, uma vez que o Nb melhora a interação metal suporte do Pd, mesmo conferindo maior hidrofobicidade ao sistema, confirmando que a dispersão metálica é de extrema importância na eficiência eletrocatalítica.

Palavras-chave: Suporte catalítico. Eletrocatalisadores. Ânodo. Célula a combustível.

DEVELOPMENT OF AN ANODE FOR DECOMPOSITION OF ETHANOL APPLIED IN A FUEL CELL

ABSTRACT

In recent years, the search for PBDs (Power Bank Device) that could be embedded on satellites has increased, fulfilling the function of complementing the mission's energy demand. A promising alternative to perform this function is the fuel cell. The fuel cell is an electrochemical system capable of converting the chemical energy of a fuel directly into electrical energy and heat. Therefore, the present work deals with the development of catalytic support, carbon xerogel (XC), for Pd and Nb (palladium and niobium) electrocatalysts, and comparison with Pd and Nb electrocatalysts supported on Vulcan® XC72R carbon black, to be used as anode in an ADEFC (Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell) fuel cell. The XC is derived from the tannin-formaldehyde system, and one of the advantages of tannin is that it is a raw material of natural origin and is a cheap and renewable precursor. This doctoral thesis presents a systematic and broad study on the influence of catalytic support, its fundamental and ideal characteristics so that it can be successfully applied in the proposed application. The XC and the Vulcan® XC72R were evaluated via N_2 Physisorption, SEM-FEG, XRD, Raman spectroscopy, FTIR, EDS, XPS, TG, DTG, DSC, contact angle, in addition to determining the pH and studying the influence of the pH of the supports in the systems studied. The XC presented an exposed surface area of 1725 m^2/g, a high I_D/I_G ratio (4.81), corroborating the amorphicity presented by XRD and a greater variety of functional groups, compared to the Vulcan® XC72R. The electrocatalysts were evaluated via N_2 Physisorption, SEM, EDS, TEM, XRD, Raman, contact angle, XPS and had their properties also analyzed electrochemically, and it was observed how important is the influence of the catalytic support and the presence of Nb as a co-catalyst, since Nb improves the metal-support interaction of Pd, even providing greater hydrophobicity to the system, confirming that metal dispersion is extremely important in electrocatalytic efficiency.

Keywords: Catalytic support. Electrocatalysts. Anode. Fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 3.1: Célula a combustível utilizada no programa Apollo da NASA. 6
Figura 3.2: Célula a combustível ADEFC. 9
Figura 3.3: Representação do funcionamento de uma célula a combustível do tipo ADEFC. 11
Figura 3.4: Eletro-oxidação do etanol em meio alcalino. 12
Figura 3.5: Estrutura “colar de pérolas” presente na estrutura do XC. 20
Figura 3.6: Estrutura química de um flavonoide. 22
Figura 3.7: Mecanismo de formação do XCTF. 23
Figura 3.8: Representação esquemática dos tipos de poros que podem estar presentes na estrutura de um material carbonoso. 25
Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada. 32
Figura 4.2: Fluxograma do processo de obtenção do XC. 36
Figura 4.3: Imagens do XC em sua forma líquida e após a solidificação. 37
Figura 4.4: Sistema experimental do processo de ativação física do XC. 39
Figura 4.5: Diferentes etapas do processo de síntese dos eletrocatalisadores. 42
Figura 4.6: Processo de fabricação do WE. 43
Figura 4.7: Resumos das etapas de trabalho da presente tese. 44
Figura 4.8: Sistema experimental utilizado para a realização da caracterização eletroquímica. 50
Figura 5.1: Isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanhos de poros. 53
Figura 5.2: Micrografias dos suportes catalíticos em estudo, XC, sintetizados com CH_3COOH ou H_2SO_4, e carbonizados a 900ºC. 57
Figura 5.3: Isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanhos de poros. 59
Figura 5.4: Micrografias dos suportes catalíticos em estudo, XC ativado e Vulcan® 63

Figura 5.5: Padrões de difração das amostras XC_AT e Vulcan®..... 64
Figura 5.6: Espectros Raman do XC_AT e Vulcan®..... 65
Figura 5.7: Espectros FTIR dos suportes catalíticos em estudo. 68
Figura 5.8: Espectro XPS de alta resolução e análise elementar do suporte catalítico XC_AT..... 75
Figura 5.9: Espectro XPS de alta resolução e análise elementar do suporte catalítico Vulcan®. 76
Figura 5.10: Curvas referentes às análises térmicas dos suportes catalíticos. 79
Figura 5.11: Micrografias MEV-FEG dos eletrocatalisadores em estudo. 86
Figura 5.12: Mapeamento elementar via EDS dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT..... 87
Figura 5.13: Mapeamento elementar via EDS dos eletrocatalisadores suportados em Vulcan®..... 88
Figura 5.14: Micrografias MET dos eletrocatalisadores desenvolvidos. 90
Figura 5.15: Histograma de distribuição dos tamanhos de partículas nos eletrocatalisados estudados. 92
Figura 5.16: Padrões de difração dos eletrocatalisadores estudados. 94
Figura 5.17: Espectros Raman dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT. 97
Figura 5.18 Espectros Raman dos eletrocatalisadores suportados em Vulcan®. 98
Figura 5.19: Espectros XPS de alta resolução dos eletrocatalisasores suportados em XC_AT..... 102
Figura 5.20: Espectros XPS de alta resolução dos eletrocatalisasores suportados em Vulcan®..... 103
Figura 5.21: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1}..... 106
Figura 5.22: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}..... 108
Figura 5.23: Curvas cronoamperometricas dos eletrocatalisadores em estudo em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}. 110

Figura 5.24: InclinaçãoTafel EOR por VL dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1} 112
Figura A 1: Representação das seis categorias de isotermas de adsorção segundo a IUPAC..... 127
Figura A 2: Representação dos 6 tipos de histereses de adsorção segundo a IUPAC. 127
Figura B 1: Modo de simetria A_{1G} 128
Figura B 2: Modo de simetria E_{2G} 128

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1: Tipos de células a combustível e suas características principais. ... 7
Tabela 3.2: Classificação dos poros com relação ao seu tamanho - IUPAC. .. 24
Fonte: Produção da autora. ... 24
Tabela 4.1: Equipamentos e materiais utilizados. ... 33
Tabela 4.2: Reagentes utilizados. ... 34
Tabela 4.3: Condições de síntese para a síntese do XC com os respectivos ácidos usados para acidificação e temperaturas de carbonização. ... 38
Tabela 4.4: Reagentes, e suas respectivas massas calculadas (g), utilizadas nas sínteses dos eletrocatalisadores. ... 41
Tabela 5.1: Parâmetros texturais das amostras de suportes catalíticos em investigação. ... 55
Tabela 5.2: Parâmetros texturais das amostras de suporte catalítico XC_AT e Vulcan®. ... 61
Tabela 5.3: Valores da banda D e G, e relação de intensidade I_D e I_G do XC_AT e Vulcan®. ... 65
Tabela 5.4: Valores de pH das amostras de XC_AT e Vulcan®. ... 67
Tabela 5.5: Grupamentos químicos obtidos via análise de FTIR dos suportes catalíticos em estudo. ... 69
Tabela 5.6: Análise de composição via EDS dos suportes catalíticos em estudo e valor de *burn-off* do XC_AT. ... 73
Tabela 5.7: Materiais carbonosos utilizados como suporte catalítico. ... 80
Tabela 5.8: Parâmetros texturais dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT e Vulcan®. ... 84
Tabela 5.9: Tamanho do cristalito Calculado via equação de Debye-Scherrer. ... 95
Tabela 5.10: Valores da banda D e G, e relação de intensidade I_D/I_G dos eletrocatalisadores estudados. ... 99

Tabela 5.11: Ângulo de contato médio e erro padrão obtidos para cada material. 100
Tabela 5.12: Composição elementar dos elementos dos eletrocatalisadores estudados. 101
Tabela 5.13: Quantidade de metal presente no WE. 104
Tabela 5.14: Potencial de início de reação e o pico de densidade de corrente do Pd dos eletrocatalisadores estudados. 107
Tabela 5.15: Valores de i_0 e Tafel *slope* dos eletrocatalisadores estudados.. 113

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	*Alfa Aesar*
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADEFC	*Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell*
ADMFC	*Alkaline Direct Methanol Fuel Cell*
ads	Adsorvido
AEM	*Anion Exchange Membrane*
AFC	*Alkaline Fuel Cell*
ATR	*Attenuated Total Reflectance*
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Cronoamperometria
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CEM	Centrais Experimentais Multiusuário
CFC	Cúbica de Face Centrada
cG	Carbon-coated Graphite
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
Cs	Aberração esférica
CTM	Ciência e Tecnologia dos Materiais
DAFC	*Direct Alcohol Fuel Cell*
DEFC	*Direct Ethanol Fuel Cell*
DFT	*Density Functional Theory*
DI	Deionizada
DMFC	*Direct Methanol Fuel Cell*
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Termogravimetria Derivada
DTG	Calorimetria Exploratória Diferencial
ECSA	Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa
EDG	Eletrodo de Difusão Gasosa
EDS	Espectroscopia de Dispersão em Energia
EOR	*Ethanol Oxidation Reaction*

ESCA	*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	*Full Width at Half Maximum*
GPES	*General Purpose Electrochemical System*
ICT	Instituto de Ciência e Tecnologia - UNIFESP
IEC	*International Electrotechnical Commission*
IIM	*Instituto de Investigaciones en Materiales*
IMRC	*International Materials Research Congress*
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IR	Espectroscopia de Infravermelho
ISO	*International Organization for Standardization*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
JCPDS	*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*
JIS	*Japanese Industrial Standard*
LEMN	Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MAPA	Materiais Avançados em Pesquisas Aeroespaciais
MCFC	*Molten Carbonate Fuel Cell*
MEA	*Membrane Electrode Assembly*
MET	Microscopia Eletrônica De Transmissão
MEV-FEG	Microscopia Eletronica de Varredura com Emissão de Campo
min	Minuto
$m_{sólidos}$	Massa de sólidos
$m_{solvente}$	Massa de solvente
N4M	Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica
NASA	*National Aeronautics and Space Administration*
NAU	*Northern Arizona University*
NBR	Norma Brasileira
NF	Negro de Fumo
N-GNP	Nanoplacas de Grafeno dopadas com Nitrogênio
N-GO	Óxido de Grafeno reduzido dopado com Nitrogênio
NIPE	Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino
Nº	Número

PAFC	*Phosphoric Acid Fuel Cell*
PBD´s	*Power Bank Device*
PEM	*Proton Exchange Membrane*
PEMFC	*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*
RHE	*Reversible Hydrogen Electrode*
rpm	Rotações por minuto
sat	Saturado
S_{BET}	Área superficial BET
S_{BJH}	Área superficial estimada pela teoria BJH
sccm	*Standard Cubic Centimeter Minute*
SCE	*Saturated Calomel Electrode*
S_{DR}	Área superficial estimada pela quação Dubinin-Radushkevich.
SJC	São José dos Campos -SP
SOFC	*Solid Oxide Fuel Cell*
SP	São Paulo
TEM	*Transmission Electron Microscopes*
TF	Tanino Formaldeído
TG	Termogravimetria
UFABC	Universidade Federal do ABC
UNAM	*Universidad Nacional Autónoma de México*
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
USA	*United States of America*
V_{BJH}	Volume de poros estimada pela teoria BJH
VC	Voltametria Cíclica
V_{DR}	Volume de poros estimado pela equação Dubinin-Radushkevich.
VL	Voltametria Linear
V_{meso}	Volume de mesoporo
vs	Versus
V_{total}	Volume total de poros
WE	*Working Eletrode*
XC	Xerogel de Carbono
XC_AT	Xerogel de Carbono Ativado
XCTF	Xerogel de Carbono oriundo do Sistema Tanino Formaldeído
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
~	Aproximadamente
<	Menor que
>	Maior que
®	Registrado
At.%	Porcentagem atômica
e^-	Elétron
F	Constante de Faraday
i	Densidade de corrente
i_0	Densidade de corrente de troca
I_d/I_g	Razão entre a intensidade do pico D e pico G
K	Constante de Scherrer
L	Tamanho médio do cristalito
η	Sobrepotencial
p/p_0	Pressão por pressão inicial
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
w_0	Massa de carbono inicial
w_1	Massa final de carbono no material
Wt.%	Porcentagem em massa
α	Grau de ionização
β	Coeficiente de simetria ou coeficiente de transferência no ânodo
β	Largura a meia altura (FWHM)
θ	Ângulo da onda eletromagnética incidente durante análise de DRX
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE 4
2.1 Objetivo geral 4
2.2 Objetivos específicos 4
2.3 Estrutura da tese 4
3 REVISÃO BIBLIOFRÁFICA 5
3.1 Célula a combustível 5
3.1.1 Benefícios 11
3.2 Mecanismo catalítico de decomposição do etanol 12
3.2.1 Etapas de reação da eletro-oxidação do etanol 13
3.2.2 Catalisadores utilizados para eletro-oxidação do etanol 15
3.3 Pd como eletrocatalisador para eletro-oxidação do etanol 16
3.4 Suporte catalítico 18
3.4.1 Suporte catalítico avaliado neste estudo: Xerogel de carbono (XC) .. 21
3.4.1.1 Tanino e síntese do XC oriundo do sistema Tanino-Formaldeído (XCTF) 21
3.4.1.2 Porosidade nos géis de carbono 24
3.4.1.3 Influência do pH, surfactante, quantidade de sólidos (fração mássica) e secagem 26
3.4.1.4 Processo de carbonização (Pirólise) 28
3.4.1.5 Processo de ativação 29
4 MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 Síntese do suporte catalítico - XCTF 35
4.2 Síntese dos eletrocatalisadores 39
4.3 Montagem dos eletrodos de trabalho *(working electrode)* para caracterização eletroquímica 42
4.4 Técnicas de caracterização 44
4.4.1 Caracterização química, física e morfológica 45

4.4.1.1 Análise de ângulo de contato 45
4.4.1.2 Determinação do pH dos suportes catalíticos 45
4.4.1.3 Difração de Raios-X (DRX) 46
4.4.1.4 Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) 46
4.4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) 47
4.4.1.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 47
4.4.1.7 Espectroscopia Raman 48
4.4.1.8 Fisissorção de N_2 48
4.4.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 49
4.4.1.10 Análise térmica (TG, DTG e DSC)..... 49
4.4.2 Caracterização eletroquímica 49
4.4.2.1 Voltametria cíclica (VC) 51
4.4.2.2 Cronoamperometria (CA) 51
4.4.2.3 Tafel por voltametria linear (VL) 51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Suporte catalítico 52
5.1.1 Otimização do método de síntese do XC..... 52
5.1.1.1 Avaliação das propriedades texturais e morfológicas do XC em desenvolvimento 52
5.1.2 Ativação e caracterização do XC oriundo do método de síntese otimizado e do suporte catalítico referência Vulcan® XC 72R 57
5.1.2.1 Avaliação das propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos suportes catalíticos em estudos 57
5.1.2.2 Determinação do pH, estudo dos grupos funcionais e avaliação da superfície dos suportes catalíticos em estudo..... 67
5.1.2.3 Análise térmica dos suportes catalíticos em estudos (TG, DTG E DSC) 76
5.2 Comparação dos suportes catalíticos em estudo na presente tese com outros suportes catalíticos carbonosos presentes na literatura..... 79
5.3 Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores..... 82

5.3.1 Avaliação das propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos eletrocatalisadores 82
5.3.2 Avaliação da superfície dos eletrocatalisadores via ângulo de contato e XPS e análise elementar dos eletrocatalisadores via XPS 99
5.3.3 Avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores desenvolvidos..... 103
6 CONCLUSÃO..... 115
7 FUTUROS DESENVOLVIMENTOS SOBRE O TEMA..... 117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 118
APÊNDICE A - FISISSORÇÃO DE N_2..... 127
APÊNDICE B - ESPECTROSCOPIA RAMAN 128
APÊNDICE C - PRODUÇÃO TÉCNICA 129

1 INTRODUÇÃO

Os satélites artificiais colocados na órbita terrestre, atualmente, possuem inúmeras finalidades, tais como: comunicação, navegação, previsões meteorológicas, exploração do universo, observação da Terra, dentre outras (INPE, 2020). Com a crescente demanda da sociedade por estas tarefas consequentemente ocorre uma elevação das exigências de performance dos sensores, câmeras ou equipamentos embarcados no satélite. Soma-se a esta condição, o fato de estar ocorrendo transição do sistema propulsivo químico pelo sistema propulsivo elétrico (LEV; EMSELLEM; HALLOCK, 2017). Estes dois acontecimentos somados convergem em maior demanda energética da missão, não podendo ser suprida única e exclusivamente pelos painéis solares.

Neste contexto, elevou-se a busca por Sistemas de Armazenamento de Energia, em inglês PBD´s *(Power Bank Device),* que pudessem ser embarcados nos satélites, desempenhando a função de complementação da demanda energética necessária para a missão espacial. Atualmente, esta solução tem sido atendida com as células galvânicas secundárias como, por exemplo, as baterias de íon Lítio. Uma alternativa promissora para desempenhar esta função, é a célula a combustível por apresentar maior densidade de potência (SENNA et al., 2016).

A célula a combustível é um sistema eletroquímico capaz de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor (TIBAQUIRÁ G.; POSNER, 2009). Possui operação contínua graças a alimentação externa constante de combustível e oxidante. Esta conversão ocorre por meio de reações eletroquímicas em dois eletrodos separados por um eletrólito (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009). Existem atualmente diversos tipos de células a combustível as quais são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e temperatura de atividade, algumas delas são: Célula a combustível alcalina, em inglês AFC *(Alkaline Fuel Cell)*; célula a combustível de membrana polimérica, PEMFC *(Próton Exchange Membrane Fuel Cell)*; célula a combustível de álcool direto, DAFC *(Direct Alcohol Fuel Cell);* célula a combustível de metanol direto, DMFC *(Direct Methanol Fuel Cell)*; célula a combustível de etanol direto, DEFC *(Direct Ethanol Fuel Cell);* célula a combustível de ácido fosfórico, PAFC *(Phosphoric*

Acid Fuel Cell); célula a combustível de carbonatos fundidos, MCFC *(Molten Carbonate Fuel Cell);* e célula a combustível de óxido sólido, SOFC *(Solid Oxide Fuel Cell)* (HEMMAT ESFE; AFRAND, 2020).

As DMFC e DEFC utilizam-se de combustíveis líquidos como o metanol e etanol, respectivamente, considerados uma boa solução no que tange o uso de combustível e estratégias de alimentação. Já as células a combustível alimentadas por hidrogênio (PEMFC) possuem dificuldade de armazenamento de combustível. A facilidade de armazenamento e transporte de combustíveis líquidos, como os citados, viabiliza tais sistemas de células a combustível (LIU et al., 2006). As DMFC foram inicialmente estudadas em meio ácido onde o próton H^+ se deslocava pela membrana. Atualmente, as recentes pesquisas apontam para uma melhoria de desempenho da DMFC devido a mudança do meio ácido pelo alcalino, alterando desta forma, o íon de H^+ para OH^- (NASCIMENTO DOS SANTOS, 2017). A membrada foi alterada de forma a permitir a elevação da temperatura aumentando a eficiência de decomposição do combustível (HEYSIATTALAB et al., 2011; PEREIRA et al., 2014). Deu-se a este desenvolvimento o nome de ADMFC *(Alkaline Direct Methanol Fuel Cell)* e ADEFC *(Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell)*.

O presente trabalho versa sobre o desenvolvimento de suporte catalítico a base de Xerogel de Carbono (XC) recobertos por Pd (paládio) e Nb (nióbio) para obter os eletrocatalisadores do sistema catalítico PdNb/XC a serem utilizados como ânodo em célula a combustível do tipo ADEFC. Os resultados obtidos foram comparados com o eletrocatalisador referência (SOUZA et al., 2020a) que possui o Negro de Fumo (NF) Vulcan® XC72R como suporte (PdNb/ Vulcan® XC72R). As recentes pesquisas apontam como promissoras a utilização do par metálico Pd e Nb na decomposição de etanol em meio alcalino, uma vez que exibem um potencial de início mais negativo para os experimentos de decapagem de monóxido de carbono (CO) e para a reação de oxidação do etanol. O Nb como metal auxiliar aumenta a atividade eletrocatalítica do Pd por meio do mecanismo bifuncional e do efeito eletrônico, como também a densidade de corrente de troca por meio da oxidação do etanol (SOUZA et al., 2020a).

O uso do etanol como combustível vêm atraindo atenção nos últimos anos, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis, possui baixa toxidade e apresenta facilidade de transporte e manuseio. No que tange a origem do etanol, esta pode ser petroquímica por meio da hidratação de etileno; ou por processos biológicos, via fermentação de açucares com leveduras (GARCÍA-RODRÍGUEZ; HERRANZ; ROJAS, 2013).

O Brasil, por sua vez, deve aumentar a produção de etanol em 14 bilhões de litros até 2029, equivalente a 3,8% de taxa de crescimento anual, com incremento absoluto de 40% entre 2021 e 2029. O consumo doméstico e exportações tende a crescer 3,5% ao ano, totalizando 36,4%, chegando à marca de 44,5 bilhões de litros em 2029 (NEVES et al., 2021), o que o torna um combustível renovável de interesse e de fácil acesso para utilização em uma célula a combustível.

2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento do suporte catalítico xerogel de carbono, XC, e eletrocatalisadores de Pd e Nb, formando o sistema catalítico Pd/XC, Nb/XC e PdNb/XC.

2.2 Objetivos específicos

- Otimização da síntese do XC adequado aos eletrocatalisadores Pd e Nb;
- Caracterização dos suportes catalíticos desenvolvidos XC e suporte catalítico referência Vulcan® XC72R;
- Síntese dos eletrocatalisadores (ânodo) PdNb/XC, Pd/XC, Nb/XC, PdNb/Vulcan®, Pd/ Vulcan®, Nb/ Vulcan®;
- Caracterização dos eletrocatalisadores sintetizados.

2.3 Estrutura da tese

A presente tese de doutorado é estruturada nos seguintes capítulos:

- Capítulo 1: Introdução;
- Capítulo 2: Objetivos e estrutura da tese;
- Capítulo 3: Revisão bibliográfica;
- Capítulo 4: Materiais e métodos;
- Capítulo 5: Resultados e discussão;
- Capítulo 6: Conclusão;
- Capítulo 7: Futuros desenvolvimentos sobre o tema;
- Referências bibliográficas;
- Apêndice A: Fisissorção de N_2;
- Apêndice B: Espectroscopia Raman;
- Apêndice C: Produção técnica.

3 REVISÃO BIBLIOFRÁFICA

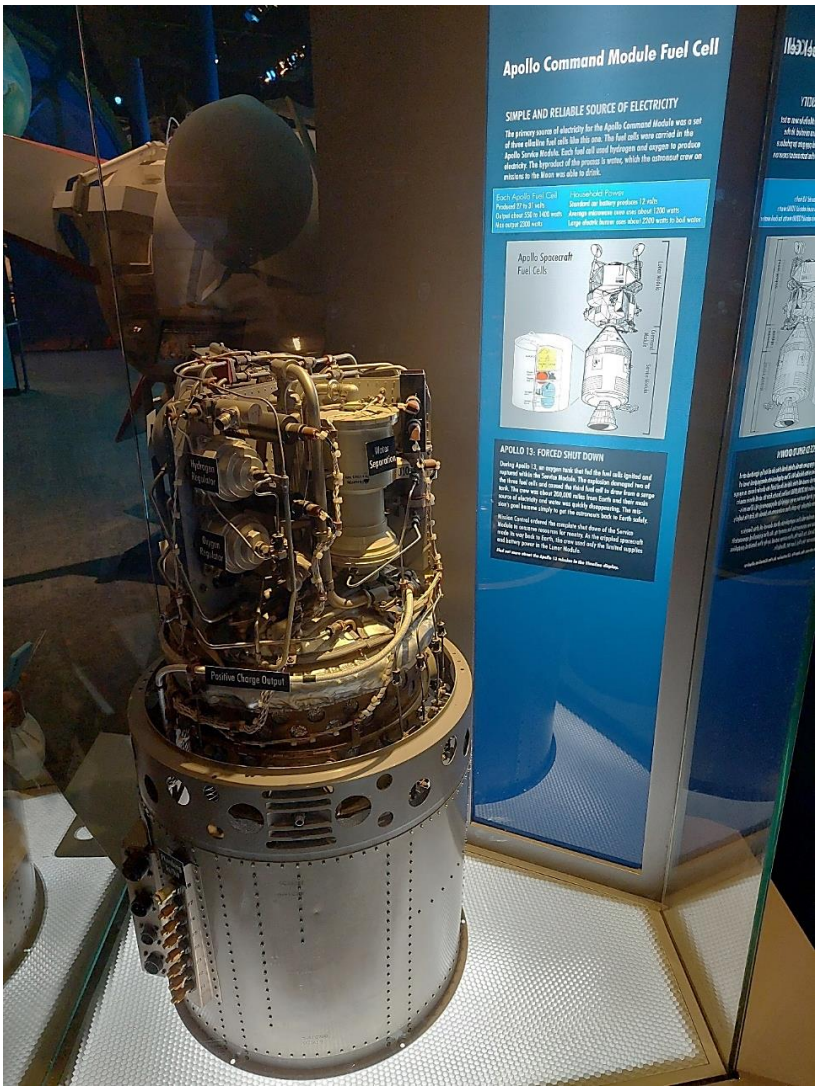
3.1 Célula a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos nos quais a corrente elétrica é produzida a partir de reações espontâneas de oxirredução (MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012; OLIVEIRA, 2014). As células a combustível surgiram no início do século XIX, em 1891, quando Humprey Davy, ao realizar estudos em eletroquímica, construiu uma célula a combustível utilizando carbono e ácido nítrico. No entanto, William Grove é reconhecido como o inventor da célula a combustível.

Em 1839, Grove ao realizar uma experiência de eletrólise da água, percebeu que após o término do experimento, por um pequeno período, ocorria a passagem espontânea de corrente entre os eletrodos, indicando uma reação de sentido inverso ao planejado (LINARDI, 2010). Já em 1937, Bacon publicou artigos apresentando resultados viáveis sobre uma célula AFC, que utilizava como eletrólito, uma solução de KOH (hidróxido de potássio) e gases de alimentação sujeitos a alta pressão (LINARDI, 2010).

Na década de 1960, a *NASA (National Aeronautics and Space Administration)* desenvolveu novas versões de células a combustível a fim de suprir energia em aeronaves utilizadas na missão espacial Gemini. O programa Apollo também recebeu um sistema de células a combustível para a geração de energia (LINARDI, 2010). Na Figura 3.1, é mostrada uma das células a combustível utilizada no programa Apollo que, hoje encontra-se em exposição no *NASA Space Center*, em Houston no Texas - EUA.

Figura 3.1: Célula a combustível utilizada no programa Apollo da NASA.



Fonte: Produção da autora.

Existem vários tipos de células a combustível classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. Na Tabela 3.1 são apresentados os principais tipos de célula a combustível e o resumo de suas principais características.

Tabela 3.1: Tipos de células a combustível e suas características principais.

Célula	Eletrólito	Transportador de cargas	Temperatura de operação (°C)	Combustível	Rendimento elétrico (%)
AFC	Hidróxido de potássio	OH^-	60 - 90	H_2 puro	35 - 55
PEMFC	Polímero sólido	H^+	80 - 90	H_2 puro	35 - 45
PAFC	Ácido fosfórico	H^+	160 - 200	H_2 puro	40
MCFC	Carbonato de potássio e lítio	CO_3^{2-}	650 - 700	H_2, CO, CH_4	>50
SOFC	Óxido sólido	O^{2-}	800 - 1000	H_2, CO, CH_4	>50

Fonte: Adaptado de Linardi (2010) e Trindade (2015).

Existem outras tecnologias de célula a combustível que possuem como base a tecnologia das células citadas na Tabela 3.1, é o caso da ADEFC, que vêm atraindo atenção devido ao desenvolvimento das membranas de troca aniônica (SILVA et al., 2018).

A célula a combustível do tipo ADEFC difere de célula tipo PEMFC na membrana utilizada. Nas células do tipo PEMFC utiliza-se um conjunto de membrana-eletrodo de troca protônica (PEM - *Proton Exchange Membrane*), e hidrogênio como combustível; enquanto nas células do tipo ADEFC utiliza-se um conjunto de membrana-eletrodo de troca aniônica *(AEM - Anion Exchange Membrane)*, e etanol como combustível (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010; MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012; MORAES, 2015; NASCIMENTO DOS SANTOS, 2017). Ambas operam a baixa temperatura, 60ºC a 90ºC (LINARDI, 2010; MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012).

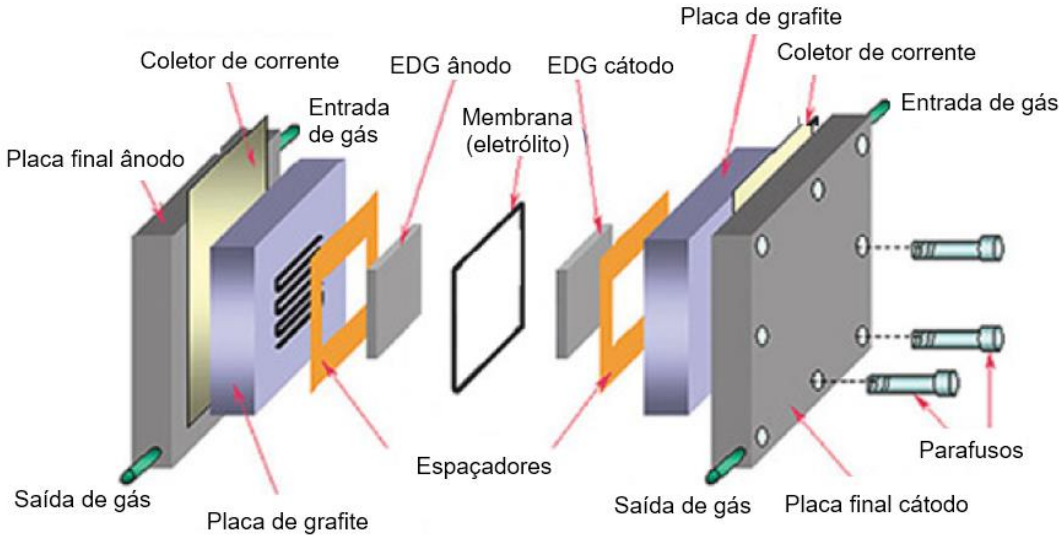
As AEMs possuem cinética de reação de redução de oxigênio mais rápida do que as PEMs, uma vez que em meios ácidos a atividade catalítica é prejudicada pela presença de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, que bloqueiam os sítios ativos e retardam a taxa de reação. Além disso, nas AEMs o meio reacional é menos corrosivo, permitindo assim o uso de catalisadores mais baratos e acessíveis (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010; NGUYEN et al., 2011; WANG et al., 2015).

Uma célula a combustível do tipo ADEFC é composta por um conjunto eletrodo-membrana-eletrodo, ou *Membrane Electrode Assembly (MEA)*, sendo a membrana do tipo de troca aniônica, que permite o transporte dos íons OH^- do cátodo para o ânodo; e situa-se entre placas com canais de fluxo de gás (placas à base de carbono, como grafite), espaçadores que agem como uma máscara de vedação, e placas coletoras de corrente (ANDREA, 2013). A Figura 3.2 mostra uma representação esquemática com detalhes dos principais componentes de uma célula a combustível. A MEA (indicada no centro da Figura 3.2) é composta por dois eletrodos de difusão gasosa (EDG), um para o ânodo e outro para o cátodo; e separados pelo eletrólito polimérico.

Os EDGs possuem estrutura porosa e são responsáveis por conduzir os elétrons do sistema eletrodo/catalisador. São formados pela camada catalisadora, que maximiza a interface gás-líquido-sólido aumentando assim a velocidade dos processos na superfície do eletrodo; e pela camada difusora de gases que permite a penetração dos gases em sua estrutura distribuindo-os de forma uniforme sobre a camada catalisadora.

A MEA é produzida por meio da prensagem a quente destes EDGs, sendo um de cada lado do eletrólito. As placas de grafite, ou de compósitos a base de carbono (placas monopolares), fazem o contato elétrico da célula a combustível e possuem canais que direcionam o fluxo dos gases reagentes aos locais reacionais dos eletrodos. Já as placas coletoras de corrente, ou placas condutoras de elétrons permitem o fluxo de elétrons pelo circuito externo da célula (OLIVEIRA, 2014).

Figura 3.2: Célula a combustível ADEFC.



Componentes de uma célula a combustível unitária.

Fonte: Adaptado de Oliveira (2014).

A célula a combustível do tipo ADEFC depende de uma alimentação externa de um combustível (etanol) e de um gás oxidante (O_2/ar) (FERNANDES et al., 2012; OLIVEIRA, 2014).

Como ilustrado na Figura 3.3, em uma célula a combustível ADEFC, uma mistura de etanol e solução aquosa de KOH ou hidróxido de sódio (NaOH) como combustível é inserido no ânodo, enquanto no cátodo ocorre a entrada de oxigênio umidificado, fechando assim o sistema.

No ânodo ocorre a oxidação do etanol em CO_2 com produção de elétrons. O oxigênio recebe tais elétrons e é reduzido no cátodo, produzindo assim os íons hidroxilas (OH^-) (ALMEIDA; DE ANDRADE, 2013).

As equações que regem o sistema são mostradas a seguir:

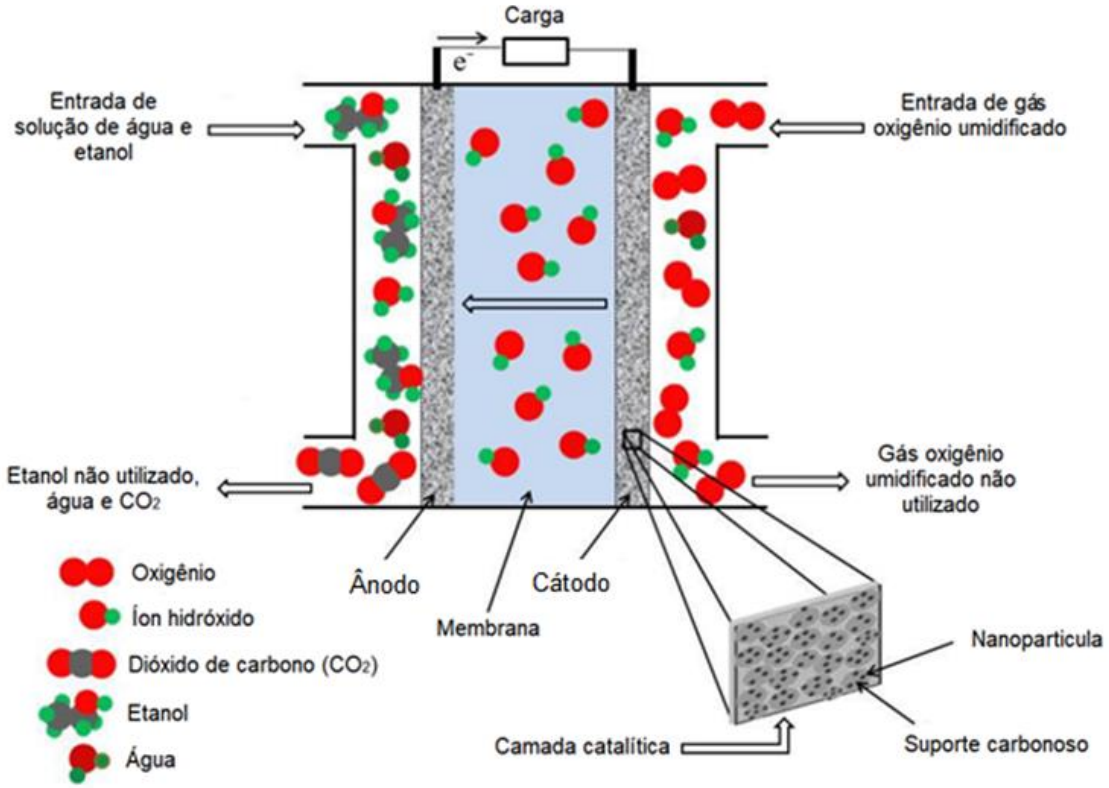
$$\text{Ânodo: } CH_3CH_2OH + 12OH^- \rightarrow 2CO_2 + 9H_2O + 12e^-,\ E^0 = -0.74\ V \quad (3.1)$$

$$\text{Cátodo: } 3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-,\ E^0 = 0.40\ V \quad (3.2)$$

$$\text{Equação global: } CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O,\ E^0 = 1.14\ V \quad (3.3)$$

Em uma AEM, o OH^- é responsável pela condução dos íons no sistema catalítico. A vantagem deste mecanismo, é que o fluxo iônico está na direção inversa ao do etanol. (ALMEIDA; DE ANDRADE, 2013).

Figura 3.3: Representação do funcionamento de uma célula a combustível do tipo ADEFC.



Fonte: Adaptado de Da Silva et al. (2018).

3.1.1 Benefícios

Atualmente, as energias renováveis apresentam-se como uma alternativa para a produção de energia “limpa”, a partir de fontes inesgotáveis como o vento, biomassa, entre outras. No entanto, a produção deste tipo de energia é insuficiente para arcar com a demanda mundial. Sendo assim, as células a combustível apresentam-se como uma alternativa no que tange a complementação das energias renováveis (BARROS, 2014).

As células a combustível apresentam-se como uma forma de produção de eletricidade limpa e com alta eficiência energética. O leque de aplicações é diverso, indo desde geração de energia em dispositivos portáteis até geração distribuída. Ambientalmente, a célula combustível é uma alternativa viável, uma

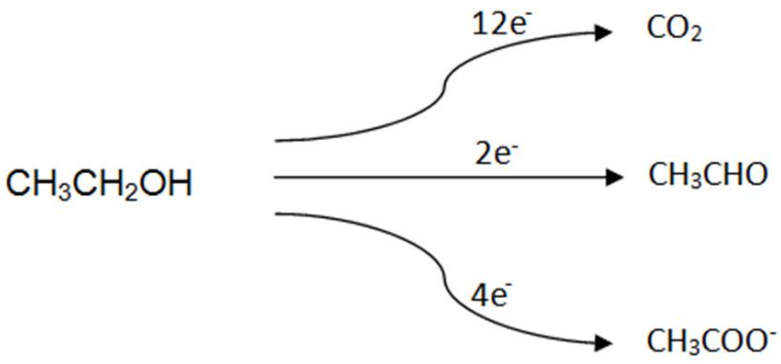
vez que produz energia sem combustão, e pode ser 90% mais eficiente que os motores a combustão interna (BARROS, 2014), reduzindo assim a emissão de poluentes e de CO_2 na atmosfera. Outro ponto importante é o uso de combustíveis renováveis, (VARGAS et al., [s.d.]).

O mecanismo de decomposição do combustível de operação da célula a combustível em estudo, será abordado detalhadamente na próxima subseção.

3.2 Mecanismo catalítico de decomposição do etanol

O mecanismo de oxidação eletroquímica envolve uma grande densidade de energia e pouca toxidade dos álcoois, mesmo assim, constitui-se de uma reação eletroquímica complexa que envolve a quebra de ligações C-C em baixas temperaturas (80°C) (YU; KREWER; SCOTT, 2010). Para que o etanol seja completamente oxidado em CO_2, são necessários 12 elétrons por molécula de etanol, o que implica na quebra da ligação C-C. Algo difícil de ocorrer a baixas temperaturas, e consequentemente, há formação de subprodutos como o acetaldeído (CH_3CHO) e acetato (CH_3COO^-)) (SILVA et al., 2018). Na Figura 3.4 é apresentado um esquema referente a eletro-oxidação do etanol com número de elétrons envolvidos para cada uma das reações relatadas.

Figura 3.4: Eletro-oxidação do etanol em meio alcalino.



Esquema da reação de eletro-oxidação do etanol com a quantidade de elétrons envolvidas em cada reação.

Fonte: Adaptado de Silva et al. (2018).

Conforme ilustrado na Figura 3.4, a reação de oxidação do etanol a acetato (CH_3COO^-) envolve troca de 4 elétrons por molécula de etanol, por sua vez, a formação de acetaldeído (CH_3CHO) envolve 2 elétrons (SILVA et al., 2018). Tais reações correspondem a eficiência Faradaica de 33,3% e 16,67%, respectivamente (SILVA et al., 2018).

Deste modo, os subprodutos formados durante a reação de oxirredução do etanol demandam menor quantidade de elétrons envolvidos e, consequentemente, são mais propícios a formação do que o CO_2 para a reação completa. Neste sentido, objetivando elevar a eficiência da célula a combustível, Heysiattalab et al (HEYSIATTALAB et al., 2011) propuseram o aumento da taxa da concentração do etanol, que consequentemente aumentará os fenômenos de difusão na camada catalítica e o aumento da temperatura do sistema.

3.2.1 Etapas de reação da eletro-oxidação do etanol

A oxidação do etanol em meio alcalino utilizando-se de catalisadores de Pd (LIANG et al., 2009; NGUYEN et al., 2009) e Au (ouro) (TREMILIOSI-FILHO et al., 1998; VARELA; DE LIMA, 2008), leva a formação dos produtos indesejáveis como o acetaldeído ($M\text{-}CH_3COH$) e o íon acetato (CH_3COO^-) (YU; KREWER; SCOTT, 2010) indicando a reação incompleta da oxidação do etanol, cujas etapas envolvidas estão representadas nas seguintes equações:

Etapa 1 $$M + OH^- \rightarrow M\text{-}OH_{ads} + e^- \quad (3.4)$$

Etapa 2 $$M + CH_3CH_2OH \rightarrow M\text{-}(CH_3CH_2OH)_{ads} \quad (3.5)$$

Etapa 3 $$M\text{-}(CH_3CH_2OH)_{ads} + 3OH^- \rightarrow M\text{-}(CH_3CO)_{ads} + 3H_2O + 3e^- \quad (3.6)$$

Etapa 4 $$M\text{-}(CH_3CO)_{ads} + M\text{-}OH_{ads} \rightarrow M\text{-}CH_3COOH + M \quad (3.7)$$

Etapa 5 $$M\text{-}CH_3COOH + OH^- \rightarrow M + CH_3COO^- + H_2O \quad (3.8)$$

M = Au ou Pd.

A etapa determinante neste processo de oxidação do etanol, é a etapa 4 (3.7), onde a espécie acetil adsorvida ($M\text{-}(CH_3CO)_{ads}$) (WANG; ZOU; CAI, 2015) é

removido da superfície do metal por íons hidroxila adsorvidos para formar o íon acetaldeído (YU; KREWER; SCOTT, 2010).

Fang et al e Yu et al (FANG et al., 2010; YU; KREWER; SCOTT, 2010) estudaram o mecanismo de eletro-oxidação do etanol utilizando-se de eletrodo de Pd e solução de NaOH em diferentes concentrações (0,01 a 5 M) e com valores de pH ajustados para acima de 10. O estudo foi realizado utilizando a voltametria cíclica (VC) e *in situ* FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) objetivando investigar os produtos de oxidação em diferentes valores de pH (YU; KREWER; SCOTT, 2010). Os autores observaram que o processo de oxidação do etanol é afetado pelo pH (CUI et al., 2009), sendo que a maior atividade foi obtida sob a condição de 1M de NaOH, em pH 14, atribuídos às espécies de OH_{ads} no catalisador de Pd (YU; KREWER; SCOTT, 2010). Por meio dos cálculos de densidade funcional (DFT), concluíram que em meio ácido, a desidrogenação do etanol não é favorecida devido à falta de espécies OH^- no sistema para remover o hidrogênio. Em soluções com 0,5M de NaOH, observou-se que o principal produto da reação foi o acetato de sódio, e nenhuma formação de CO foi detectada por FTIR, ou seja, é baixo o efeito de envenenamento do catalisador nas reações de oxidação de etanol em meio alcalino devido a oxidação continua do etanol, resultante da quantidade suficiente de OH adsorvido no Pd (YU; KREWER; SCOTT, 2010). O envenenamento ocorre quando um composto reage com o material diminuindo a atividade catalítica, ou até mesmo desativando o catalisador/eletrocatalisador. Este composto é denominado como envenenador.

A eletro-oxidação do etanol em meio alcalino mostra-se bastante eficiente quando comparada a realizada em meio ácido (SILVA et al., 2018; YU; KREWER; SCOTT, 2010). No entanto, neste meio ocorre a carbonatação do eletrólito, ou seja, o CO_2 formado durante a reação de eletro-oxidação, reage com o OH^- presente no suporte gerando CO_3^{2-}. Esta espécie, por sua vez, pode precipitar sais de carbonato no eletrodo bloqueando sítios catalíticos ativos, reduzindo o pH do sistema e desativando o eletrodo. Logo, a alta reatividade inicial do sistema é reduzida conforme seu uso (SILVA et al., 2018).

Deste modo, pesquisas relacionadas à procura de catalisadores mais eficientes vêm sendo desenvolvidas com o intuito de se obter um melhor desempenho na reação de eletro-oxidação do etanol.

3.2.2 Catalisadores utilizados para eletro-oxidação do etanol

Em diversas referências bibliográficas, podem ser encontradas como eletrocatalisadores para eletro-oxidação do etanol em meio alcalino, metais como Pd, Ag (prata), Ni (níquel) e óxidos do tipo peroviskita (ALMEIDA; DE ANDRADE, 2013; HU et al., 2006; LI; ZHAO; LIANG, 2009; XU et al., 2008; ZHANG et al., 2017, 2011). Destes metais, o que mais vem atraindo atenção nas reações de eletro-oxidação do etanol em meio básico é o Pd.

De acordo com Xu et al. (XU; SHEN; LIU, 2007), catalisadores de Pd/C apresentam maior atividade catalítica na oxidação do etanol do que catalisadores Pt/C (ALMEIDA; DE ANDRADE, 2013). O Pd possui propriedades parecidas com a da Pt, no entanto, o Pd apresenta baixa tolerância por envenenamento por CO, fazendo com que haja uma rápida oxidação do CO a CO_2 (ALMEIDA; DE ANDRADE, 2013).

Catalisadores binários de Pd com a adição de elementos como Ag, Au, Ni ou Ru (rutênio) possuem maior atividade catalítica se comparadas ao Pd (YU; KREWER; SCOTT, 2010). Catalisadores Pd-Ag/C preparados pelo método de co-redução, apresentaram alta atividade, maior tolerância ao CO adsorvido e estabilidade para oxidação do etanol (YU; KREWER; SCOTT, 2010). Catalisadores Pd-Ru apresentam densidade de corrente quatro vezes maior que Pt-Ru (0,3 - 0,4 V (RHE - *Reversible Hydrogen Electrode*)); ao passo que catalisadores ternários e quaternários formados por sais de Pd depositados em ligas de Ni-Zn e Ni-Zn-P (suportados em Vulcan® XC72) exibiram resultados promissores para a oxidação do etanol (potencial de início −0.6 V *vs.* $Ag/AgCl/KCl_{sat}$) (YU; KREWER; SCOTT, 2010)

Moura Souza et al. (MOURA SOUZA et al., 2018) estudaram eletrocatalisadores binários de Pd-Nb suportados em NF Vulcan® XC72 (20% em peso). E verificaram que o pico de densidade de corrente em catalisadores Pd_1Nb_1/C foi 2,86 vezes maior que o pico dos catalisadores de Pd/C. Foi constatado também

que a adição de Nb no Pd reduz o envenenamento por CO devido ao efeito bifuncional, promovidos pela maior hidrofilicidade, maior número de defeitos e espécies oxigenadas (SOUZA et al., 2020a).

3.3 Pd como eletrocatalisador para eletro-oxidação do etanol

O Pd, atualmente, é bastante estudado como catalisador nas reações de oxidação do etanol em meio alcalino, por apresentar uma excelente atividade eletrocatalítica. No entanto, o Pd é um metal nobre e catalisadores a base de Pd com o tempo acabam envenenadas pelos produtos intermediários (acetaldeído e acetato) da reação de oxidação do etanol (SOUZA et al., 2020a). Outro fator importante, é que nanopartículas de Pd puro, são mais propensas a agregação, impactando no desempenho eletrocatalítico (KUMAR et al., 2018; LI et al., 2020a), uma vez que a área superficial exposta para reação é diminuída. Para aumentar a atividade eletrocatalítica do catalisador, aumentar sua estabilidade e diminuir seu custo, está sendo amplamente estudada a adição de um metal secundário nos eletrocatalisadores à base de Pd. Esse segundo metal é chamado de metal auxiliar ou co-catalisador.

O co-catalisador auxilia na dessorção dos produtos intermediários (LI et al., 2020b), e aumenta a atividade catalítica dos eletrocatalisadores por meio do mecanismo bifuncional. O mecanismo bifuncional se dá por meio do fornecimento de espécies oxigenadas ao Pd envenenado, facilitando assim a oxidação do CO. A atividade catalítica também é melhorada por meio do efeito eletrônico, que diminui a interação do Pd com possíveis espécies envenenadoras (SOUZA et al., 2020a).

Inúmeros trabalhos relatam a utilização de eletrocatalisadores binários como PdCo (ZHANG et al., 2019a), PdNi (OBRADOVIĆ et al., 2016), PdCu (ZHANG et al., 2019b), PdRu (MA et al., 2013), PdAg (HOLADE et al., 2013) e PdNb (SOUZA et al., 2020b, 2022).

Entre tantos candidatos possíveis para co-catalisadores para o Pd, o Nb destaca-se devido à sua energia de banda proibida em torno de 3,1 a 4,0 eV, ideal para aplicação em fotocatálise e geração de energia em componentes eletrônicos (SOUZA et al., 2020a). Como co-catalisador para o Pd, e aplicado em uma célula

a combustível, o Nb diminuirá o envenenamento eletrocatálitico do Pd por meio do mecanismo bifuncional (SOUZA et al., 2020b).

Eletrocatalisadores binários de óxido de Pd e Nb, sintetizados pelo método sol-gel e suportados em Vulcan® XC72, mostrou-se seletivo e estável em uma ADEFC no trabalho de SOUZA et al., 2020a. Seu trabalho com catalisadores de PdNb suportados em carbono Alfa Aesar (AA) e NF Printex 6L (C), nas proporções de 1:0, 3:1, 2:1 e 1:1 de Pd e Nb, respectivamente, mostraram nanopartículas esféricas distribuídas aleatoriamente no suporte catalítico, com diâmetro médio de 5,3 ±1,4; 5,1 ±1,4; 5,5 ± 2,0; 4,8 ±1,5 e 6,9 ± 1,9 nm para Pd/C (AA), Pd/C, Pd_3Nb_1/C, Pd_2Nb_1/C e Pd_1Nb_1/C, respectivamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os catalisadores estudados apresentaram boa afinidade química, fato observado pela técnica de espectroscopia Raman. Os eletrocatalisadores de Nb, apresentaram uma relação I_D/I_G (razão entre a intensidade do pico D e pico G) mais alta. Por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi observado que eletrocatalisadores contendo Nb apresentaram maior quantidade de espécies CO. O aumento de espécies CO tem relação com o óxido de Nb adsorvido no carbono. Tal resultado corrobora com Raman. Para eletrocatalisadores contendo Nb, os espectros na região Nb 3d mostraram um único dupleto nas energias de ligação de 207 e 210 eV, referente ao Nb^{+5} associado a espécie Nb_2O_5 (óxido de nióbio (V)). Com relação ao C, os espectros de alta resolução mostraram a presença de C-C, C-O, C=O a 283,7; 284,7 e 287,9 eV na região C1s. O eletrocatalisador Pd/C (AA) não apresentou C=O.

De forma geral, a reação de oxidação do etanol, ainda é um desafio a ser enfrentado. Para a reação completa de oxidação do etanol em CO_2, são necessários 12 elétrons por molécula de etanol. Tal reação segue sendo um desafio pois para que esta ocorra é necessária a quebra das fortes ligações C-C, algo difícil de ocorrer a baixas temperaturas, uma vez que uma célula a combustível ADEFC opera entre 60ºC e 90ºC, e consequentemente há a produção de acetaldeído e acetato como subprodutos, representando uma perda na eficiência Faradaica no processo.

A temperatura do sistema operacional possui uma influência bastante importante no desempenho de uma célula a combustível, pois aumenta a taxa de reação, difusão e condutividade da membrana.

Outros fatores de grande influência no que tange o desempenho de uma célula a combustível é a concentração do etanol na camada do catalisador (HEYSIATTALAB et al., 2011), e as características físico-químicas do suporte catalítico escolhido, uma vez que este está intimamente ligada à distribuição do material ativo na superfície controlando assim a cinética reacional.

O desenvolvimento e estudo do suporte catalítico é de grande importância por isso, a próxima subseção é dedicada ao estudo de suportes catalíticos, especialmente o desenvolvido no presente trabalho.

3.4 Suporte catalítico

Materiais utilizados como suporte para catalisadores desempenham um papel de extrema importância nas reações de eletro-oxidação do etanol nas células a combustível. Um suporte catalítico adequado para sistemas eletrocatalíticos deve apresentar alta condutividade elétrica e área superficial, estabilidade química nas condições de operação e fornecer centros de ancoragem para as partículas de catalisador favorecendo assim, energia superficial para uma adequada interação entre suporte e nanopartícula eletrocatalítica (DA SILVA et al., 2018).

Como suporte, verifica-se na literatura a aplicação de diversos materiais como óxidos metálicos, por exemplo o dióxido de titânio (TiO_2) (QIN et al., 2015), e os materiais carbonosos, como NF, nanotubos de carbono e o XC (DA SILVA et al., 2018; LAMY, 2014; SOUZA et al., 2020a).

Entre os materiais carbonosos destaca-se o NF devido a sua elevada área superficial, alta condutividade elétrica e baixo custo (DA SILVA et al., 2018). Porém, este material pode sofrer corrosão dependendo do sistema no qual está sendo aplicado.

Os nanotubos de carbono também apresentam alta área superficial e condutividade elétrica; e boa estabilidade, no entanto, apresentam

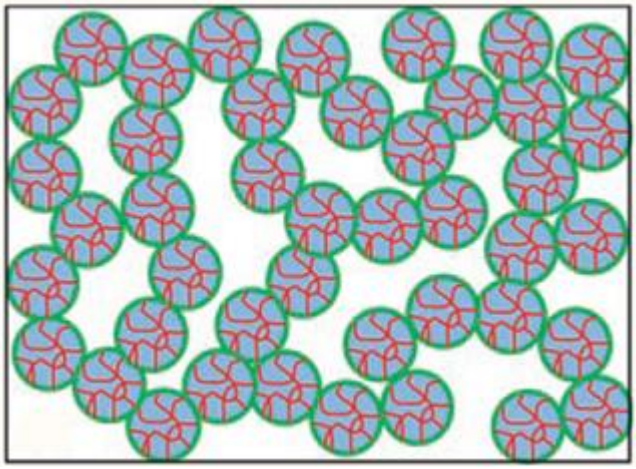
comportamento diferente dependendo da estrutura de sua parede (nanotubos de parede simples ou nanotubos de parede múltipla). Há também problemas relacionados com a alta aglomeração e dificuldade na ancoragem das nanopartículas no catalisador, o que afeta negativamente a eficiência do mesmo (DA SILVA et al., 2018).

Outro material carbonoso utilizado como suporte catalítico é o grafeno. O grafeno apresenta alta área superficial e alta estabilidade elétrica e térmica. No entanto, para potencializar atividade catalítica do grafeno, estudos estão sendo feitos no sentido de incorporar átomos de nitrogênio (N) ou dióxido de manganês (MnO_2), a fim de promover uma melhor interação metal suporte (LIU et al., 2016; WU et al., 2015).

Géis de carbono são materiais bastante promissores para serem aplicados como suporte catalítico (ARENILLAS et al., 2019). A síntese de um gel de carbono, consiste em um processo sol-gel. Primeiramente tem-se uma reação de adição do precursor de carbono e o *"crosslinker"* (aldeído), fazendo com que essas espécies se tornem mais reativas e parcialmente hidrolisadas, para após dar-se início a etapa de reticulação por meio de reações de policondensação, onde há a liberação de moléculas de água. Desta forma, as cadeias poliméricas crescem, formando aglomerados insolúveis. A este fenômeno dá-se o nome de gelificação. A reação de gelificação acontece em frascos vedados, em temperatura entre 50-85°C para que toda solução seja transformada em gel (BRAGHIROLI et al., 2019).

A reação de polimerização na qual o gel é formado, dá origem a um sistema semi-sólido, em que o sólido forma uma rede de nódulos esféricos interligados, conhecida como "colar de pérolas", cuja a estrutura é esquematicamente mostrada na Figura 3.5. A reação termina por meio da ação do solvente atribuindo porosidade ao gel.

Figura 3.5: Estrutura “colar de pérolas” presente na estrutura do XC.



Estrutura nodular de um gel de carbono. Na estrutura porosa de um gel de carbono, nódulos microporosos são ligados entre si formando uma estrutura em 3D mesoporosa e macroporosa. Nesta estrutura nodular os microporos estão representados em vermelho e a superfície em verde. Já os mesoporos e macroporos são representados pelos vazios entre os nódulos.

Fonte: (A) Adaptado de Arenillas et al. (2019).

O tamanho desses nódulos é influenciado pelo pH do sistema reacional e fração mássica de sólidos no início da reação. Sistemas ácidos resultam em géis fenólicos com poros e volumes de poros maiores, ao passo que sistemas alcalinos resultam em géis menos porosos e até mesmo materiais não porosos (BRAGHIROLI et al., 2019).

O processo de secagem de uma estrutura sol-gel é muito importante pois influencia na porosidade final do material. A fração de água presente no sistema apresenta-se como derivados de metilol (-OH), e quando a água e outros subprodutos como por exemplo, o etanol são evaporados no processo de secagem, espaços vazios são gerados na estrutura do material (BRAGHIROLI et al., 2019).

O xerogel é obtido quando a fase líquida do gel de carbono é eliminada pelo processo de evaporação, considerado um método subcrítico (ABBAS et al., 2023). A secagem subcrítica é realizada sob condições de pressão ambiente, que torna o método de secagem mais simples e barato.

As propriedades apresentadas por este material são, a baixa densidade mássica, elevada condutividade elétrica e elevada área superficial. Tais características fazem deste material um promissor suporte catalítico (LONG et al., 2008; MORENO-CASTILLA; MALDONADO-HÓDAR, 2005).

3.4.1 Suporte catalítico avaliado neste estudo: Xerogel de carbono (XC)

O gel de carbono sintetizado e utilizado neste trabalho foi o XC, derivado do sistema TF. O tanino é um composto fenólico, e uma matéria prima de origem natural e se apresenta como um precursor barato e renovável. Para esta síntese foi necessário o uso do formaldeído como agente reticulante e F-127 Pluronic® da BASF como surfactante. A função primária do surfactante é diminuir a tensão superficial no momento da secagem do gel, e assim evitar a perda de porosidade. A retração dos poros está relacionada com o tamanho dos poros e dos nódulos, ou seja, poros mais estreitos levam a maiores tensões capilares, e consequentemente a maiores perdas de volume após a secagem. Por isso, estrategicamente o uso de surfactantes não apenas diminuem a tensão superficial da solução a ser evaporada mas também formam micelas, quando a quantidade utilizada está acima da concentração crítica, acrescentando assim ao material uma porosidade adicional (AMARAL-LABAT et al., 2013, 2015a; LONG et al., 2008).

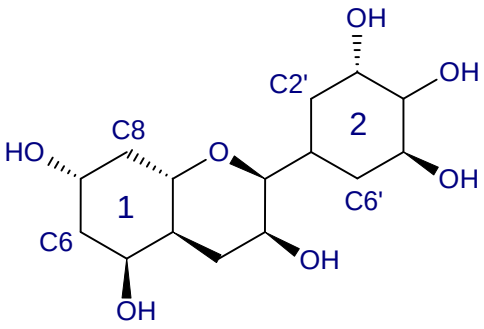
Devido as suas propriedades, este material se apresentou como forte candidato a suporte do eletrocatalisador no sistema a ser estudado neste trabalho.

3.4.1.1 Tanino e síntese do XC oriundo do sistema Tanino-Formaldeído (XCTF)

Os taninos são classificados como taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são pouco reativos (ARENILLAS et al., 2019), já os taninos condensados, constituem mais de 90% da produção mundial de taninos e estão presentes em cascas de árvores, folhas e sementes de diversas espécies vegetais (ZUCKER, 1983). Devido à baixa reatividade e produção limitada dos taninos hidrolisáveis, o tanino utilizado neste trabalho foi o tanino condensado.

A estrutura de um tanino condensado é formada pela repetição de unidades flavonoides, como mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Estrutura química de um flavonoide.



Fonte: Produção da autora.

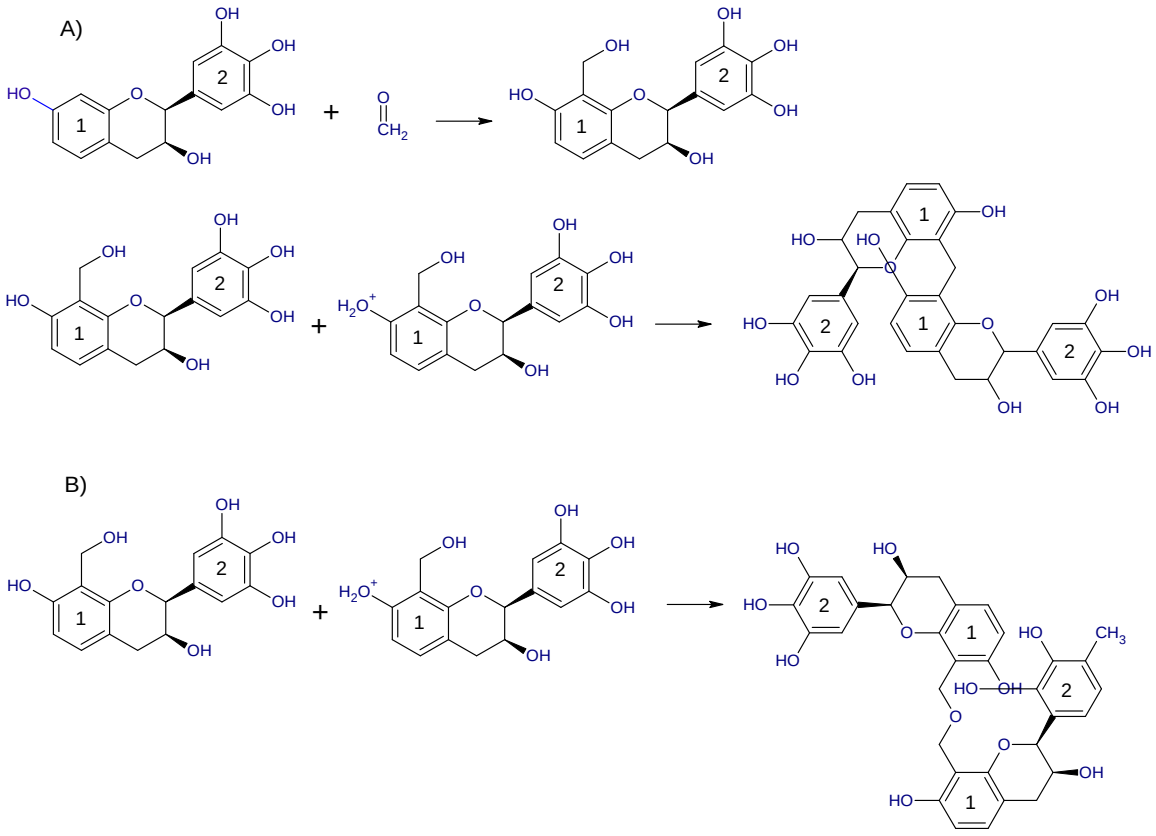
O tanino, precursor de carbono utilizado neste trabalho, é extraído da casca da Acácia Negra *(Acacia mearnsii De Wild.)*, devido a elevada quantidade de tanino presente em sua casca. Sua estrutura é constituída por flavonoides, com dois núcleos conforme apresentado na Figura 3.6. O grupo formado pela ligação do núcleo 1, indicado pelo número 1 na Figura 3.6, contendo um ou mais grupos OH são conhecidos, por resorcinol ou floroglucinol; o grupamento com o núcleo 2, indicado pelo número 2 na Figura 3.6, onde estão presentes dois ou três grupos OH são chamados de catecol ou pirogalol, (MORAES, 2019).

As reações de formação do XCTF consistem na polimerização de unidades flavonoides do tanino com o formaldeído, especialmente o anel 1 por meio de pontes de metileno. No entanto, o anel 2 (catecol ou pirogalol) também podem reagir com o formaldeído em condições mais ácidas ou alcalinas, ou seja, são mais reativos (BRAGHIROLI et al., 2019).

As principais reações envolvendo a formação (reticulação) do XCTF, são as pontes de metileno (-CH_2-) e as pontes de éter metileno instáveis (-CH_2OCH_2-). As pontes de éter metileno são instáveis e reorganizáveis, fazendo com que o formaldeído seja liberado (BRAGHIROLI et al., 2019). Durante o processo de

reticulação, os carboidratos e complexos glucuronatos que podem estar presentes no tanino, também podem reagir com o formaldeído, participando da formação da estrutura do XC. Na Figura 3.7 são apresentados os mecanismos de formação do XCTF.

Figura 3.7: Mecanismo de formação do XCTF.



A) Pontes de metileno; B) Pontes de éter metileno.

Fonte: Produção da autora.

A porosidade apresentada por um material, especialmente quando aplicado como suporte catalítico, possui grande influência nas propriedades finais do eletrocatalisador e na eficiência do mesmo quando aplicado. Por isso, o próximo subitem aborda de forma abrangente tal característica.

3.4.1.2 Porosidade nos géis de carbono

Os materiais porosos são classificados de acordo com o formato e o tamanho do poro. Materiais porosos de carbono podem apresentar poros com diversas formas, abertos ou fechados, interconectados ou ainda internos ou externos. De acordo com a IUPAC *(International Union of Pure and Applied Chemistry)* (THOMMES et al., 2015) os poros dos materiais são classificados em microporos, mesoporos e macroporos, de acordo com seu tamanho, como mostrado na Tabela 3.2.

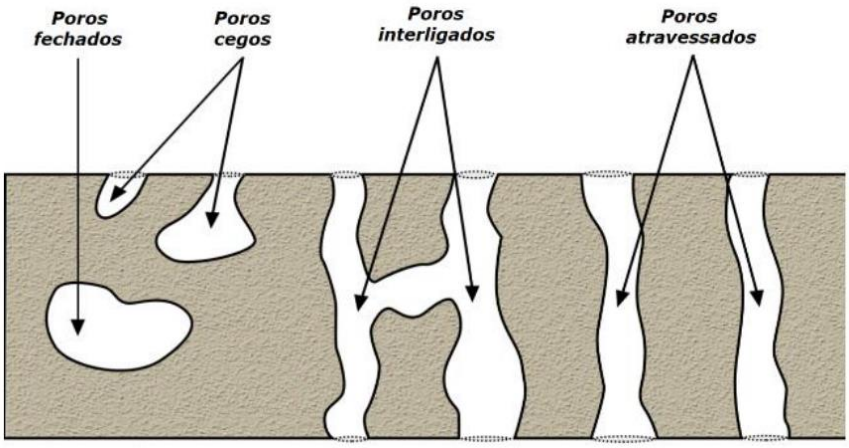
Tabela 3.2: Classificação dos poros com relação ao seu tamanho - IUPAC.

Classificação	Tamanho do poro
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	Diâmetro entre 2 nm e 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

Fonte: Produção da autora.

Os materiais microporosos adsorvem melhor moléculas pequenas, como os gases, ao passo que os mesoporosos adsorvem melhor moléculas maiores ou solvatadas, como as líquidas. Os macroporos correspondem aos espaços intersticiais entre os aglomerados de nódulos. Desta forma, o processo de adsorção e dessorção é esperado pois há facilidade de acesso de qualquer fluído líquido ou gasoso (ABDULLAH; TAN; LIM, 2011; KYOTANI, 2000). Na Figura 3.8, é apresentada a estrutura porosa de um material.

Figura 3.8: Representação esquemática dos tipos de poros que podem estar presentes na estrutura de um material carbonoso.



Representação dos poros fechados, cegos, interligados e atravessados.

Fonte: Adaptado de Vazzoler (2019).

De acordo com a interação física entre o gás e a superfície do sólido, é possível traçar uma curva relacionando a pressão relativa de N_2 aplicado e o volume de N_2 adsorvido na superfície do material, cuja derivada fornece a isoterma de adsorção/dessorção do material. Logo, a isoterma mostra o tipo de poro (THOMMES et al., 2015) (Ver Apêndice A).

Histereses aparecem nas isotermas e são associadas a condensação capilar, e podem ser atribuídas à metaestabilidade da adsorção (ocorre em poros abertos por meio de condensação tardia durante a adsorção. Não apresenta equilíbrio termodinâmico), e/ou efeitos de rede (estruturação dos poros). Cada tipo de histerese está associado as características estruturais dos poros e ao mecanismo de adsorção. Indicam o formato do poro (THOMMES et al., 2015) (Ver Apêndice A).

3.4.1.3 Influência do pH, surfactante, quantidade de sólidos (fração mássica) e secagem

O pH é um fator de extrema importância no que tange as propriedades finais do gel de carbono, uma vez que as características texturais finais está intimamente ligada a este parâmetro.

O pH altera o mecanismo de reação que ocorre, predominantemente, no núcleo 1 do flavonoide (Ver Figura 3.6). Em sistemas com pH alcalino, há um aumento na nucleofilicidade dos anéis fenólicos, produzindo fenolatos altamente reativos, ou seja, em sistemas com o pH alto (>10), o núcleo 2, em taninos condensados, também se torna reativo. O núcleo 2 é do tipo catecol ou pirogalol, e, neste núcleo a reação acontece de forma mais lenta (MORAES, 2019). Em pH alcalino, a etapa de condensação acontece por meio da separação de fases, enquanto em pH ácido a espécie H_3O^+ catalisa a reação de condensação (AMARAL-LABAT, 2013).

Em meio ácido, a reação entre o tanino e formaldeído ocorre por meio do formaldeído protonado ($[H_2COH]^+$), que é mais reativo que o formaldeído (H_2COH) (AMARAL-LABAT, 2013). O aquecimento em sistemas em que há a presença de ácidos inorgânicos fortes pode ocasionar duas reações: Reação de degradação, resultando em produto de baixo peso molecular; e reação de condensação resultado da hidrólise de heterocíclicos (ligações éter p-hidroxibenzílico). Logo, em meio ácido, a formação dos géis está ligada a temperatura de reação (MORAES, 2019)

Em pH neutro, o formaldeído reage com os monômeros C6 e C8 (núcleo 1), e C2' e C6' (núcleo 2) (Ver Figura 3.6). Portanto, em ambas as condições, alcalina e ácida há um aumento da reatividade, tendo como consequência, menores tempos de gelificação (MORAES, 2019).

O pH do sistema e a temperatura interferem no tempo de gelificação do gel, logo o tempo de gelificação é máximo quando o pH do sistema está em torno de 3 e 4 (AMARAL-LABAT, 2013). Nestas condições a taxa de condensação é mais baixa.

Xerogéis do sistema tanino formaldeído, além de apresentar macroporosidade, também apresentaram mesoporosidade, especialmente em sistemas com pH 2 e 7. Para a catálise esta bimodalidade é uma característica bastante importante, uma vez que facilita a transferência de massa para sítios ativos de superfície. De forma geral, observa-se que em condições de pH elevado (>8), o xerogel obtido apresenta poros com estrutura pouco resistente, não sendo capazes de suportar a secagem e carbonização, devido a presença de nódulos e poros mais estreitos (AMARAL-LABAT et al., 2013, 2015a), fazendo com que a nanoestrutura do xerogel seja destruída, resultando em xerogéis pouco ou não porosos. O oposto acontece em sistemas em que o pH de obtenção do xerogel é baixo, ou seja, abaixo do pH da solução inicial. Neste caso, o resultado é um xerogel com estrutura resistente, capaz de suportar tratamentos térmicos a altas temperaturas sem que sua estrutura se colapse (SOUSA, 2012).

Como mencionado anteriormente, o surfactante possui uma importante função no processo de síntese do xerogel de carbono, uma vez que diminui a tensão superficial durante o processo de secagem. A estrutura porosa do material também é modificada com a alteração da concentração de Pluronic® F-127, logo, os xerogéis mudaram de micro-macroporoso para micro-mesoporoso com a diminuição do surfactante citado (relação tanino/ Pluronic® F-127 = 1 e 0,5, em comparação com a relação tanino/ Pluronic® F-127 = 2) (AMARAL-LABAT et al., 2015b). O Pluronic® F-127, por ser um surfactante polimérico-tribloco, requer a adição de um solvente orgânico para sua dissolução.

Outro surfactante utilizado é o dodecil sulfato de sódio. O dodecil sulfato de sódio é um surfactante dopado com S (enxofre), e a presença de tal heteroátomo é benéfica em materiais que serão aplicados em dispositivos de sorção e armazenamento/conversão de energia (REY-RAAP et al., 2016).

A concentração de sólidos no sistema também influencia na porosidade no XC final. Nos XCTF, utilizando-se do Pluronic® F-127, uma concentração mássica <18 wt.% resulta em géis com grande volume de poros. Porém uma baixa densidade resulta em uma estrutura frágil e maior retração durante o processo de secagem, e, consequentemente, perda de porosidade. Uma fração mássica

inicial de 22 - 40 wt.% resulta em géis mais resistentes, no entanto menos porosos (BRAGHIROLI et al., 2019). A fração mássica pode ser calculada com a Equação (3.9):

$$Fração\ mássica\ (\%) = \frac{m_{sólidos}}{m_{sólidos} + m_{solvente}} \quad (3.9)$$

Onde:

$m_{sólidos}$ = massa de sólidos

$m_{solvente}$ = massa de solvente

No que tange ao processo de secagem, os efeitos da tensão superficial diminuem quando o tamanho da partícula é menor, fazendo com que haja baixo encolhimento (AMARAL-LABAT, 2013).

3.4.1.4 Processo de carbonização (Pirólise)

O processo de carbonização ou pirólise influencia muito nas propriedades finais do XC como também no seu rendimento. Tal processo consiste em converter o gel em uma estrutura de carbono pura, ou seja, remover grupos oxigenados e hidrogenados da superfície do material.

Com relação a temperatura de carbonização, sabe-se que carbonizações acima de 900°C resulta em um teor de carbono superior a 90% no material final após o tratamento térmico. Temperaturas acima de 1300°C tem-se um rendimento de 99% de carbono. Tais valores de rendimento podem variar um pouco dependendo do precursor de carbono utilizado (YOSHIO et al., 2003). A partir de 1000°C os géis orgânicos perdem porosidade, devido a reorganização do carbono em estruturas mais compactas (HALAMA; SZUBZDA; PASCIAK, 2010).

De modo geral, com o aumento da temperatura de carbonização, porém ainda inferior a 1000°C, há o aumento na quantidade de mesoporos e microporos, e diminuição de macroporos (AL-MUHTASEB; RITTER, 2003).

As técnicas de caracterização utilizadas no estudo de tais processos térmicos, é a Espectroscopia de infravermelho (IR) e a Termogravimetria (TG). Por meio destas técnicas, é possível determinar zonas especificas de temperatura onde ocorrem transformações importantes no sólido. A TG também é uma técnica eficaz para descobrir em qual temperatura o material perde massa mais rápido, e auxilia na tarefa de descobrir a melhor temperatura de carbonização de acordo com as características desejadas no material.

Nos géis de formaldeído, a primeira zona de temperatura ocorre por volta de 150°C e 200°C, com a eliminação de solvente remanescente e água formada pela condensação de grupos OH^-. Entre 400°C e 500°C ocorre a remoção de hidrogênio e oxigênio na forma de CO, CO_2, CH_4 (metano), como também outras moléculas voláteis (AMARAL-LABAT, 2013; JOB et al., 2004).

3.4.1.5 Processo de ativação

A ativação é um processo térmico que visa aumentar a superfície específica de um material, por meio da geração e aumento dos poros. Os dois tipos de ativação existentes são: química e física, esta última também conhecida como ativação térmica.

A ativação química ocorre simultaneamente com a carbonização, logo se dá por meio da mistura do agente ativador ao material a ser carbonizado. O material ativador pode ser $ZnCl_2$ (cloreto de zinco), HNO_3 (ácido nítrico). H_3PO_4 (ácido fosfórico), H_2SO_4, KOH etc. Após a carbonização e ativação, o material final passa por um processo de lavagem, que objetiva a remoção do agente ativador (MONTOYA; BONILLA-PETRICIOLET, 2012).

A ativação física consiste na gaseificação parcial do precursor da amostra já carbonizada, e pode ser realizada com vapor de água, CO_2 ou ar. O processo consiste na remoção de carbono na superfície da amostra, resultando em poros na mesma. A seguir as reações que regem o processo (NARITA, 2019):

$$C + O_2 = CO_2 \tag{3.10}$$

$$2C + O_2 = 2CO \quad (3.11)$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad (3.12)$$

$$C + H_2O(g) = CO + H_2 \quad (3.13)$$

As Equações 3.10 e 3.11, referem-se as ativações físicas em que o agente ativador é o ar. Na ativação por ar há a reação do carbono com o ar, e caracteriza-se por ser uma reação exotérmica e de difícil controle. Nas Equações 3.12 e 3.13, estão representadas as equações em que o agente ativador é o CO_2 e a água, respectivamente. Nestes casos, ocorrem reações endotérmicas, facilitando assim o controle do processo. Ativações utilizando-se de CO_2 resulta em mais microporos, ao passo que ativações utilizando-se de água gera mesoporos e macroporos (NARITA, 2019).

O grau de ativação é conhecido como *burn-off*, e é representado pela Equação (3.14):

$$Burn - off(\%) = \frac{w_0 - w_1}{w_0}\ x\ 100 \quad (3.14)$$

Onde:

w_0 = massa de carbono inicial

w_1 = massa final de carbono no material

O *burn-off* representa a redução de massa da amostra durante o processo de ativação. Quanto mais próximo a 100% o valor de *burn-off* se aproxima, maior será a quantidade de meso e macroporo. Logo, o contrário evidencia uma maior quantidade de microporos (VARGAS; GIRALDO; MORENO, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas metodológicas da presente tese de doutorado são as seguintes:

Etapa 1: Otimização da síntese, e caracterização do XC.

Nesta etapa foram estudados dois sistemas distintos de XC: Acidificados com H_2SO_4 (ácido sulfúrico fumegante) ou CH_3COOH (ácido acético).

Etapa 2: Síntese do XC_AT e caracterização do XC_AT e Vulcan®XC72R.

Tal etapa investigou as características químicas e físicas do suporte catalítico desenvolvido XC ativado (XC_AT). O Vulcan® XC72R utilizado como suporte catalítico referência também foi analisado quimicamente e fisicamente.

Etapa 3: Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores.

Os eletrocatalisadores foram analisados quimicamente, fisicamente e eletroquimicamente. Tais eletrocatalisadores utilizam-se de suporte catalítico XC_AT ou NF Vulcan® XC72R.

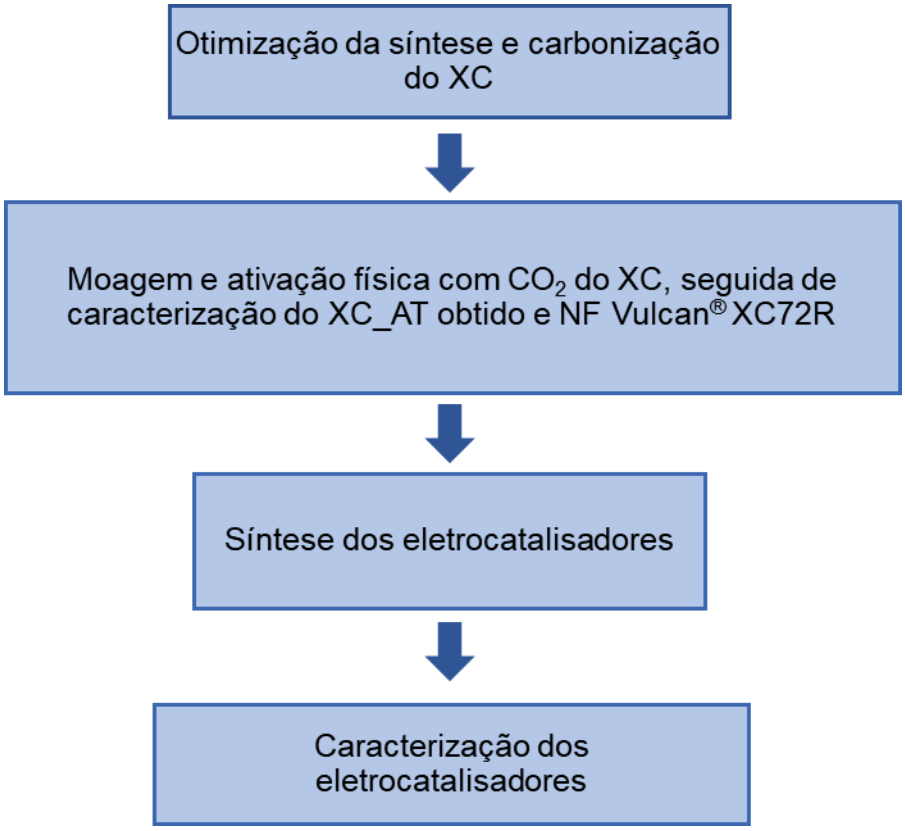
As técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho foram:

- Análise de ângulo de contato;
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Cronoamperometria (CA);
- Determinação do pH dos suportes catalíticos;
- Difração de Raios-X (DRX);
- Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS);
- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS);
- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Espectroscopia Raman;
- Experimento de decapagem de CO;
- Fisissorção de N_2;

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG);
- Tafel EOR (Reação de Oxidação do Etanol do inglês *Ethanol Oxidation Reaction*) por voltametria linear (VL);
- Termogravimetria (TG);
- Termogravimetria derivada (DTG)
- Voltametria cíclica (VC).

Na Figura 4.1 é apresentada a metodologia de desenvolvimento utilizada no presente trabalho.

Figura 4.1: Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Produção da autora.

Na Tabela 4.1 são apresentados os equipamentos e materiais utilizados, e sua respectiva marca e modelo.

Tabela 4.1: Equipamentos e materiais utilizados.

Equipamentos e materiais	**Marca**	**Modelo**	**Observação**
pHmetro	Tecnopon	MPA 210	-
Estufa	Across international	E23F	-
Forno tubular	EDG	EDG 10P-S	Utilizado na carbonização. Região aquecida de 30 cm
Moinho de bolas	-	-	Fabricação própria do INPE
Agitador de peneiras	Lucadema	04/01	-
Forno tubular	EDG	CPU- MULT-RAMPAS	Utilizado na ativação física. Região aquecida de 52 cm
Banho ultrassônico	Microsonic	SX-20	-
Agitador magnético	Nova Orgânica	Agitador magnético com aquecimento	-
Ponta de ultrassom	Ultronique	Desruptor	Frequência US: 20kHz e, potência 275VA
Eletrodo de carbono vítreo	ALS	ZCO 32 GC 10x5	-
Lâmpada de secagem	Ourolux	R125	Potência total de 250W, tensão de 220V

Fonte: Produção da autora.

Já na Tabela 4.2 são apresentados os reagentes, e suas respectivas marcas, utilizados.

Tabela 4.2: Reagentes utilizados.

Reagente	Marca	Observação
F-127 Pluronic®	BASF	~12,600 g mol^{-1}
Álcool etílico absoluto (C_2H_6O)	LS Chemicals	P.A. ACS
Tanino Mimosa Tanac	WEIBULL L AQ	Oriundo da Acácia Negra
Formaldeído (CH_2O)	Labsynth	Pureza 37%
Ácido sulfúrico fumegante (H_2SO_4)	Química Moderna	pureza 95,0 - 98,0%
Ácido acético (CH_3COOH)	ACS 100%	Glacial P.A.
Nitrogênio industrial (N_2)	Air Products - X50S	Pureza 2.2
Argônio (Ar)	Air Products Premier - X50S	Pureza 5,2
CO_2	Air Products Premier - X50S	2.2 - Técnico
NF Vulcan® XC72R	Cabot	-
Álcool isopropílico (C_3H_8O)	Proquímios	P.A. ACS
Oxalato de nióbio amoniacal ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)n$)	Gentilmente cedido pela CBMM– Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração	Pureza 23,6% (Nb_2O_5)

(continua)

Tabela 4.2: Conclusão.

Cloreto de paládio (II) ($PdCl_2$)	Sigma-Aldrich	Pureza 99%
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	Neon	Pureza 99,80%
Boro hidreto de sódio ($NaBH_4$)	Neon	Pureza 98,55%
Hidróxido de potássio (KOH)	Êxodo científica	Pureza 90%
Nafion®	Sigma Aldrich	Concentração 1%

Fonte: Produção da autora.

A partir da próxima subseção, são descritos, detalhadamente, os procedimentos empregados na obtenção e caracterização dos materiais desenvolvidos.

4.1 Síntese do suporte catalítico - XCTF

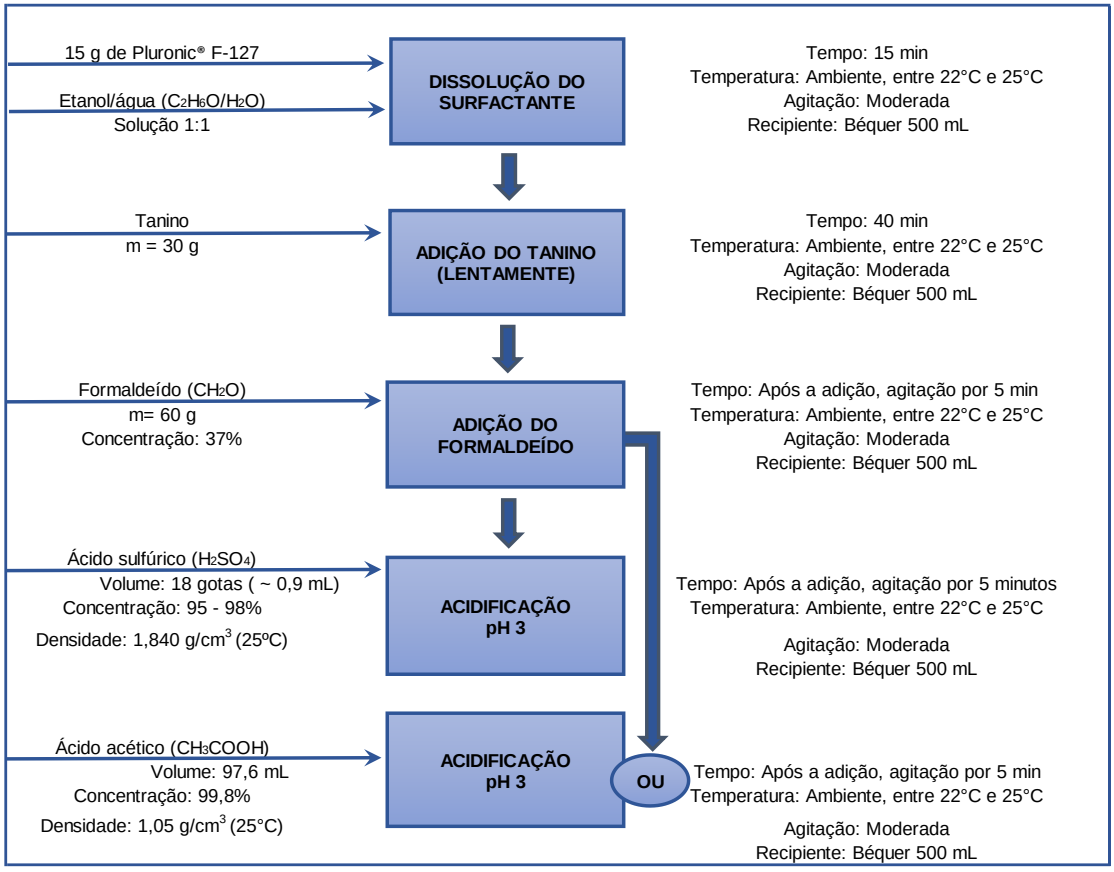
Em um béquer de 500 mL, 30 g de surfactante F-127 Pluronic® foi dissolvido em 408,13 mL (260 g) de uma solução aquosa de etanol na proporção etanol e água deionizada (H_2O DI) (1:1). Após este processo, 60 g de tanino da acácia negra, foram acrescentados, aos poucos, na solução até sua completa dissolução, seguida pela adição de 110 mL (119,90 g) de CH_2O. A etapa seguinte consistiu no ajuste do pH do sistema.

Os suportes catalíticos em desenvolvimentos foram sintetizados em sistemas ácido, para isso foi utilizado 2 ácidos diferentes criando sistemas distintos. O pH ácido foi escolhido pois é conhecido na literatura que sistemas ácidos dão origem a géis com maior porosidade desenvolvida (AMARAL-LABAT et al., 2013). Ainda de acordo com Amaral-Labat et al., 2013, o pH 3 leva a produção de géis de carbono de tanino de porosidade máxima, se comparados aos outros valores de pH estudados (de 1 a 10).

O pH inicial da solução era de 4,9. Este pH foi ajustado para 3,0 gotejando-se H_2SO_4 fumegante ou CH_3COOH. Todo o processo de síntese foi realizado sob agitação magnética.

Na Figura 4.2 é apresentado um diagrama onde é mostrado de forma detalhada a metodologia aplicada na obtenção dos suportes catalíticos em desenvolvimento.

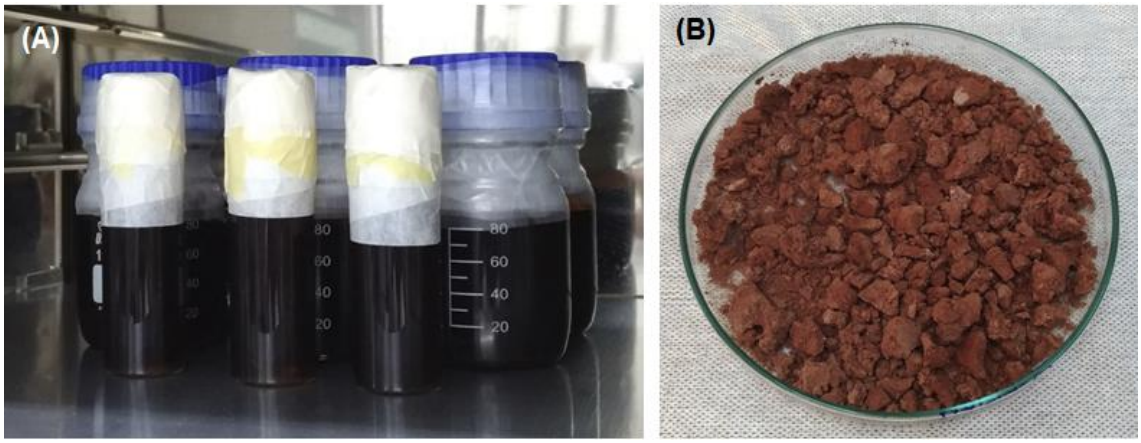
Figura 4.2: Fluxograma do processo de obtenção do XC.



Fonte: Produção da autora.

Após a etapa de preparação e ajuste de pH da solução, deu-se início a etapa de gelatinização. A solução resultante foi deixada em repouso para ocorrer a gelatinização em recipientes de vidro vedado, dentro de uma estufa, a 85ºC por 5 dias em pressão atmosférica. Após este período, o material foi seco a temperatura ambiente por aproximadamente 10 dias. O material resultante apresentou textura semelhante à de *"slurry"* e coloração avermelhada conforme pode ser visualizado na Figura 4.3.

Figura 4.3: Imagens do XC em sua forma líquida e após a solidificação.



(A) Solução de XC disposta em recipientes de vidro vedado dentro da estufa antes de dar início ao processo de gelatinização; (B) XC disposto em placa de Petri após o período de secagem.

Fonte: Produção da autora.

Após a completa secagem, aproximadamente 7,0 g de XC foram distribuídos em uma navícula de alumina de dimensões 13 x 2 x 1,5 cm, e levado para carbonização em forno tubular, em atmosfera inerte de N_2, com pressão de 1,69 kgf/cm^2 a 900ºC por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e resfriamento lento dentro do forno até 100ºC. O processo de carbonização levou, aproximadamente, 8 horas.

Objetivando o entendimento no que tange a nomenclatura dos materiais carbonosos desenvolvidos e estudados, como também a evolução deste trabalho, na Tabela 4.3 são apresentadas as condições de sínteses dos suportes carbonosos desenvolvidos. Após a etapa de carbonização os materiais carbonosos foram caracterizados e analisados por MEV-FEG e Fisissorção de N_2. O material que apresentou melhor ordenamento tridimensional e área específica, foi eleito como melhor suporte catalítico carbonoso. Sendo assim, as etapas seguintes, no que tange ao suporte catalítico, refere-se apenas a este material.

Tabela 4.3: Condições de síntese para a síntese do XC com os respectivos ácidos usados para acidificação e temperaturas de carbonização.

XC	Ácido	Temperatura de carbonização
XC_ CH_3COOH _900°C	CH_3COOH	900°C
XC_H_2SO_4_900°C	H_2SO_4	900°C

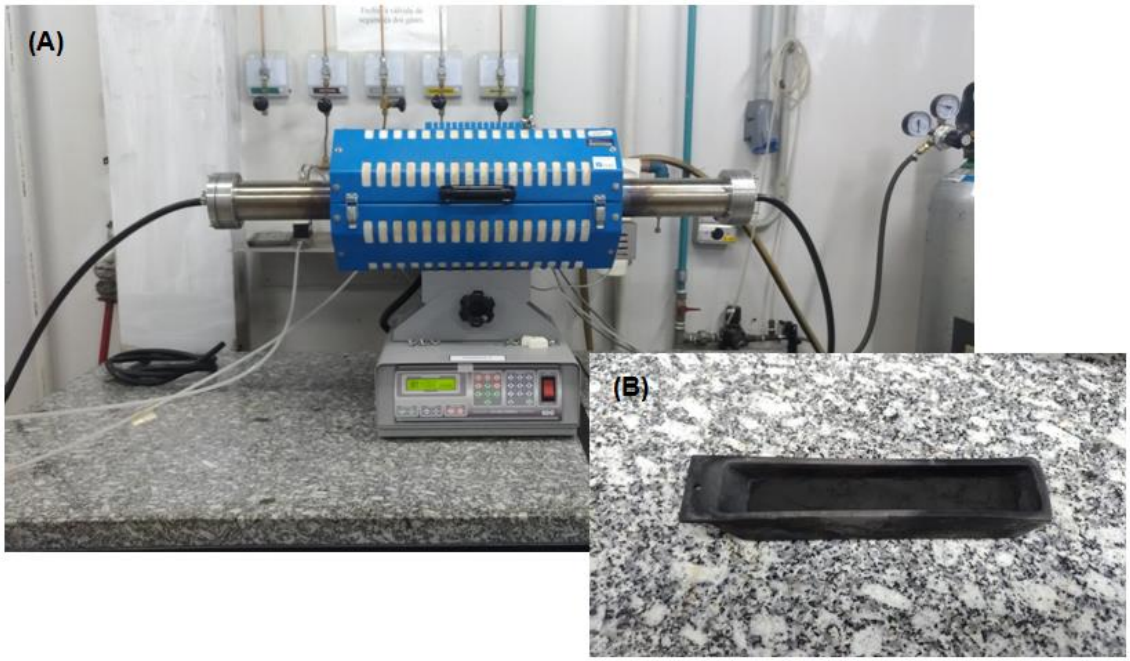
Fonte: Produção da autora.

Após a etapa de carbonização, o material foi triturado em um moinho de bolas. O material juntamente com esferas de alumina, foi disposto em um jarro de Teflon com capacidade de 0,5L e posteriormente rotacionado a 75 rpm por 3 horas. Após esse processo, o XC foi peneirado usando uma peneira de 400 mesh (abertura da malha de 0,038 mm). O material granulometricamente inferior a 0,038mm, é um XC negro e de textura fina.

A etapa seguinte à carbonização, é a etapa de ativação física do material XC obtido. Tal etapa tem como objetivo adicionar ainda mais porosidade, além da obtida no processo de carbonização, e grupos funcionais na superfície do XC. A ativação consistiu em distribuir 2,5 g de XC em uma navícula de alumina, a mesma utilizada no processo de carbonização e introduzi-la em um forno tubular. O sistema foi mantido em atmosfera inerte de argônio (Ar), com fluxo de 50 sccm *(Standard Cubic Centimeter Minute)* e pressão de 2 kgf/cm^2. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C. Nesta temperatura, o gás Ar foi trocado por CO_2, com fluxo de 50 sccm e pressão de 70 kgf/cm^2, e então mantido a 1000°C por 20 min. Após este patamar de temperatura, o gás foi trocado novamente para Ar e deu-se início ao resfriamento lento dentro do forno até que ele atingisse 100ºC. O processo de carbonização levou, aproximadamente 6 horas.

Na Figura 4.4 é mostrado o forno utilizado no processo de ativação física do XC, como também a navícula utilizada nos experimentos com a amostra de XC ativada em seu interior.

Figura 4.4: Sistema experimental do processo de ativação física do XC.



(A) Forno tubular utilizado na ativação física; (B) Navícula de alumina com amostra de XC_AT em seu interior.

Fonte: Produção da autora.

4.2 Síntese dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores em desenvolvimento na presente tese é uma variação do eletrocatalisador PdNb/C produzido por Moura Souza et al.

Os eletrocatalisadores Pd_xNb_x/Vulcan® e Pd_xNb_x/XC foram preparados pelo método de redução química via $NaBH_4$, nas seguintes proporções: 1:0, 0:1 e 1:1, entre Pd e Nb, respectivamente. Todos os eletrocatalisadores foram constituídos de 80% C (suporte) e 20% metal (ambos em wt.%) (KADIRGAN; BEYHAN; ATILAN, 2009; NANDENHA et al., 2013; SOUZA et al., 2020c).

Em um béquer foram adicionados 20 mL de H_2O DI e C_3H_8O (50% v/v), como também o/os metais na forma de ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)n$) e/ou $PdCl_2$ devidamente pesados. Em seguida a solução foi deixada em banho ultrassônico por 20 min. Foram adicionados a essa solução CTAB na proporção 1:20 (metal:CTAB). A composição metálica é de 20%, sendo assim, quando o

eletrocatalisador for bimetálico (Pd e Nb), cada metal consistirá em 10% do composto eletrocatalítico.

A solução permaneceu em agitação magnética até a completa solubilização do CTAB, e então o suporte catalítico foi adicionado. A solução resultante foi deixada em banho ultrassônico por 10 min.

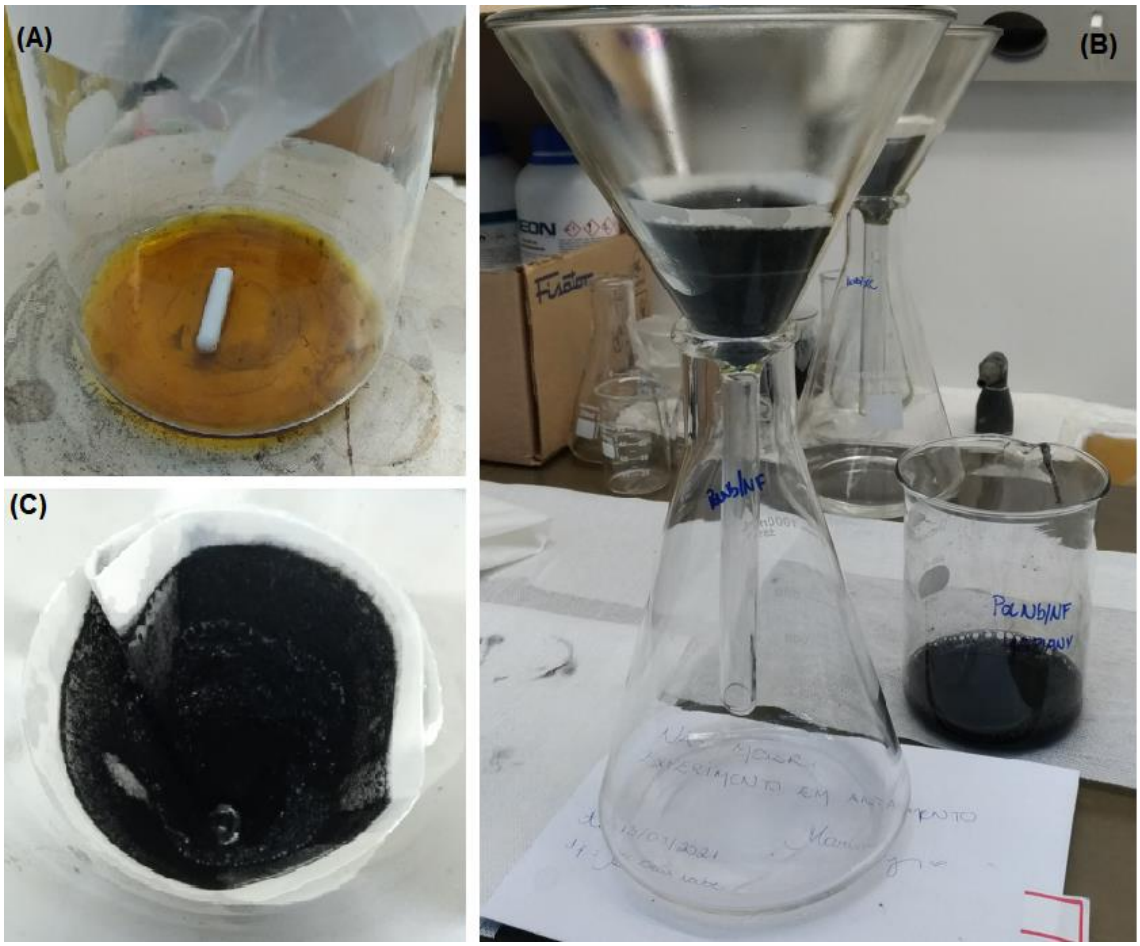
A etapa seguinte consiste na redução química via $NaBH_4$. A solução de NaBH4 a 1:15 (metal: NaBH4) foi liquefeita em 0,01 mol L^{-1} de KOH. A solução resultante desta etapa foi adicionada, cuidadosamente, gota a gota na mistura reacional sob agitação magnética, permanecendo em agitação por mais 30 min. Terminada esta etapa, a solução foi filtrada, e o material filtrado lavado com 150 mL de H_2O DI, sendo a H_2O DI jogada por cima do material filtrado, e então seco em estufa a 70 ºC por 24h. Na Tabela 4.4 são apresentadas as massas de cada reagente utilizado na síntese de cada catalisador, e na Figura 4.5 são mostradas imagens de algumas etapas do processo de síntese dos eletrocatalisadores.

Tabela 4.4: Reagentes, e suas respectivas massas calculadas (g), utilizadas nas sínteses dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Suporte	$PdCl_2$	$(NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)n)$	CTAB	$NaBH_4$
Pd/ Vulcan®	0,4	0,1683	-	6,8630	0,5411
Nb/ Vulcan®	0,4	-	0,6060	7,8587	0,6196
PdNb/ Vulcan®	0,4	0,0898	0,2826	7,3262	0,5776
Pd/XC_AT	0,4	0,1683	-	6,8630	0,5411
Nb/XC_AT	0,4	-	0,6060	7,8587	0,6196
PdNb/XC_AT	0,4	0,0898	0,2826	7,3262	0,5776

Fonte: Produção da autora.

Figura 4.5: Diferentes etapas do processo de síntese dos eletrocatalisadores.



(A) Solução de 20 mL (50% v/v) de H_2O DI, C_3H_8O e $PdCl_2$; (B) Sistema de filtragem e lavagem da solução reacional; (C) Eletrocatalisador filtrado e lavado pronto para a etapa de secagem.

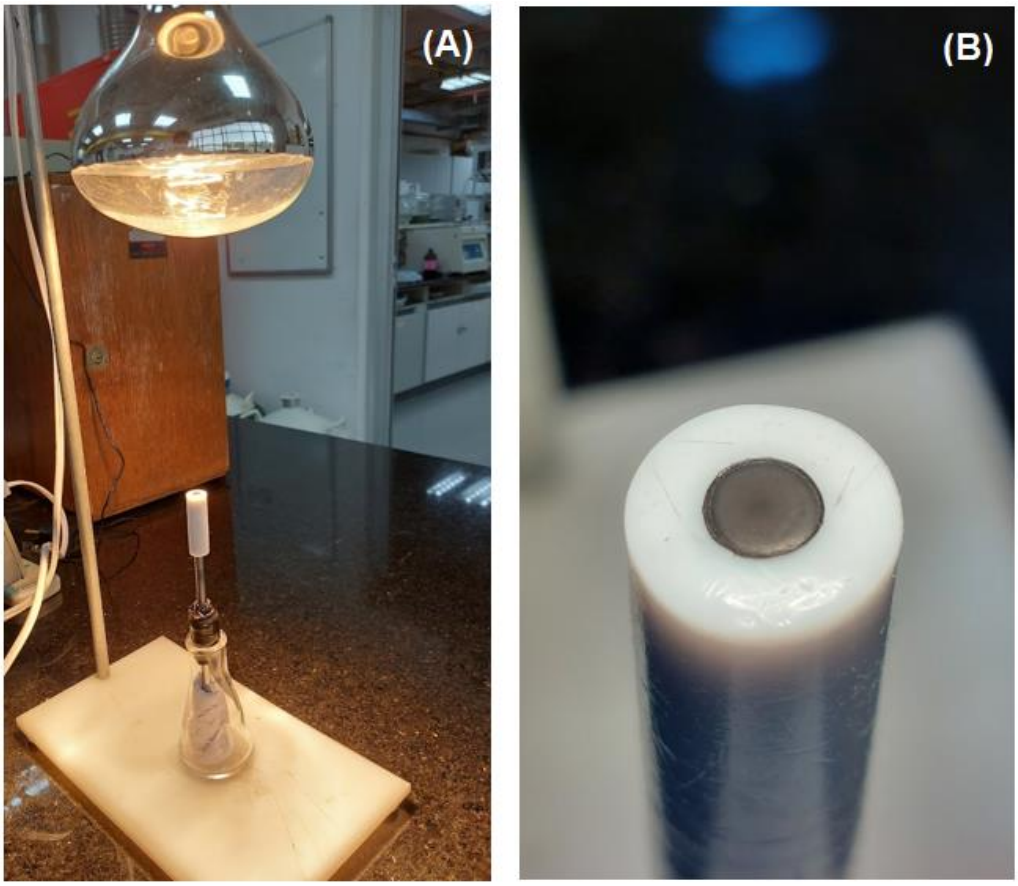
Fonte: Produção da autora.

4.3 Montagem dos eletrodos de trabalho *(working electrode)* para caracterização eletroquímica

A dispersão eletrocatalítica foi preparada a partir da dispersão de 8 mg do eletrocatalisador em uma solução de 1 mL de H_2O DI e 20 µL de solução Nafion® (5% m/v) em tubos de micro centrifugação de 2 mL. A mistura foi dispersa por 2 min em 20 mW de potência em ponta de ultrassom, utilizando-se de microponta de titânio 4 mm.

O eletrodo de trabalho ou *Working Electrode (WE)* é composto por carbono vítreo com área geométrica 0,196 cm^2. Neste aplicou-se 20 µL da dispersão eletrocatalítica e então o eletrodo foi seco em lâmpada de secagem de W (tungstênio) por aproximadamente 7 min com uma distância entre a lâmpada e o WE de 7 cm. Na Figura 4.6 são mostrados o sistema de secagem e o WE pronto para ser usados nas caracterizações eletroquímicas.

Figura 4.6: Processo de fabricação do WE.

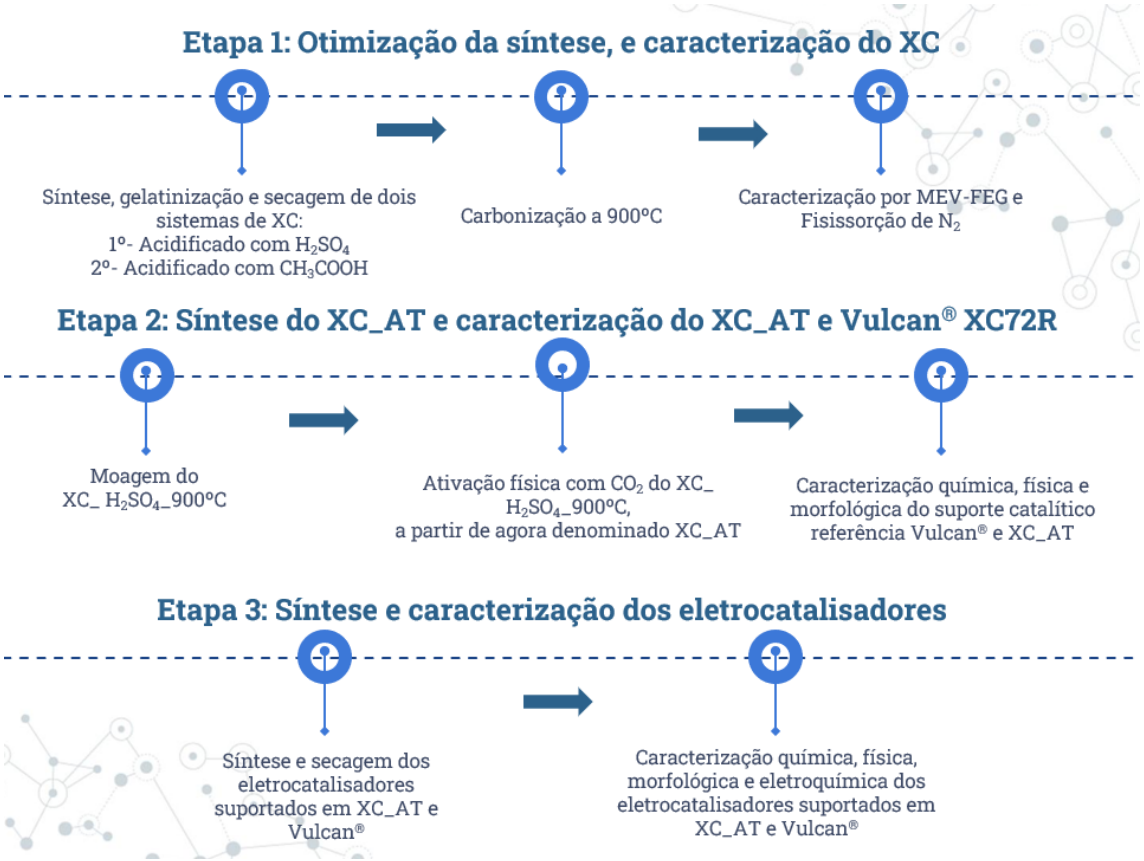


(A) Eletrocatalisador depositado na superfície do carbono vítreo e em processo de secagem; (B) WE pronto para ser usado nas caracterizações eletroquímicas.

Fonte: Produção da autora.

E por fim, objetivando um completo entendimento sobre a metodologia aplicada e desenvolvida na presente tese, na Figura 4.7 é apresentado um resumo das etapas metodológicas da presente tese.

Figura 4.7: Resumos das etapas de trabalho da presente tese.



Etapa 1: Corresponde à síntese do suporte catalítico desenvolvido no presente trabalho;

Etapa 2: Corresponde à ativação física do XC, e caracterização do XC_AT e do NF Vulcan® XC72R;

Etapa 3: Referente a síntese e caracterização dos eletrocatalisadores desenvolvidos.

Fonte: Produção da autora.

4.4 Técnicas de caracterização

As caracterizações dos suportes catalíticos e dos eletrocatalisadores foram realizadas nos laboratórios do INPE, em São José dos Campos (SJC) – SP; nas Centrais Experimentais Multiusuário (CEM) e no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados (LEMN) da Universidade Federal do ABC (UFABC) campus Santo André; no Núcleo Multiusuário do (N4M) e Núcleo de

Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Universidade Federal Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica de São Paulo (UNIFESP) campus Diadema; no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM); e no *Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)* da *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)* durante o período de estágio de doutorado no exterior.

A metodologia aplicada em cada técnica de caracterização utilizadas, assim como seu objetivo, estão descritos a seguir:

4.4.1 Caracterização química, física e morfológica

4.4.1.1 Análise de ângulo de contato

A hidrofilicidade dos suportes catalíticos e eletrocatalisadores em estudo foi investigada utilizando-se de um goniômetro GBXTM digidrop. Neste estudo, o software Surfaceware 9 foi utilizado para determinar o ângulo de contato. Para essa análise, foi feita uma dispersão de 4 mg do material com 2 mL de H_2O DI, utilizando um ultrassom de ponta. Uma alíquota de 30 µL da dispersão foi pipetada e colocada sobre uma placa de vidro. A dispersão foi em fluxo de N_2, produzindo uma camada fina, usada como substrato. Para a realização da medida de ângulo de contato, 20 µL de H_2O DI foi adicionado na superfície da camada seca de eletrocatalisador e por meio de uma câmera de vídeo, a imagem da gota foi capturada por um sistema digital e o ângulo de contato determinado pelo software *Surfaceware 9*. A análise foi realizada logo após o gotejamento e em triplicata. O ângulo de contato médio e o erro padrão foram determinados a partir dos resultados obtidos.

As análises de ângulo de contato foram realizadas nas CEM da UFABC.

4.4.1.2 Determinação do pH dos suportes catalíticos

Os suportes em estudos foram submetidos a testes de pH objetivando determinar o caráter ácido ou básico de tais materiais. Para a realização do teste de pH foi empregada a norma japonesa JIS K 1474 (2014).

O teste consiste em pesar 1 g do material a ser analisado em um béquer de 200 mL, adicionar 100 mL de H_2O DI. A mistura foi submetida ao aquecimento e consequentemente ebulição durante 5 min. Depois de resfriada em temperatura ambiente, 100 mL de H_2O DI. foram adicionados ao sistema e então o pH da suspensão foi medido com o auxílio de um pHmetro, devidamente calibrado com solução tampão 4 e 7. O teste foi realizado em duplicata.

Os testes de determinação do pH dos suportes catalíticos foram realizados nos laboratórios do INPE - SJC - SP.

4.4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A fim de estudar e identificar as fases cristalinas presentes nos suportes e nos eletrocatalisadores, as amostras em estudos foram submetidas a análises de Difração de Raios X (DRX).

O equipamento utilizado para as análises dos suportes, foi um difratômetro X-PERT PRO, com fonte de radiação de cobre (CuKα = 1,5405 Å). O ângulo de incidência variou de 0 a 70° (2θ) com passo 0,02°. Para análise dos eletrocatalisadores, foi utilizado um equipamento Rigaku-MiniFlex com fonte de radiação de cobre (CuKα = 1,5405 Å), ângulo de incidência variando entre 25 e 90° (2θ) com passo 0,02°e tempo de scan de 2 segundos por passo. As análises dos suportes catalíticos foram realizadas nos laboratórios do INPE - SJC - SP, e os eletrocatalisadores foram analisados nas CEM da UFABC.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras em estudo foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os do banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS).*

4.4.1.4 Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

Para o estudo da composição química dos eletrocatalisadores, e para a análise morfológica dos suportes e eletrocatalisadores, foram empregadas as técnicas de espectroscopia de dispersão em energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), respectivamente.

O estudo morfológico das amostras foi realizado em MEV-FEG equipado com canhão de emissão de campo TESCAN, operando a 5,0 kV. As amostras foram analisadas sem revestimento metálico. Os espectros dispersivos (EDS) dos suportes catalíticos em estudo foram coletados usando um sistema EDS Oxford Instruments, modelo X-MaxN 50, integrado ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo. Tais análises foram realizadas nos laboratórios do INPE - SJC - SP.

As análises de mapeamento de EDS dos eletrocatalisadores foram realizadas em equipamento SEM (Microscópio Eletrônico de Varredura) JEM - 7600F operando a 15 kV e utilizando-se de um sistema EDS Oxford Inca-x act integrado ao microscópio eletrônico de varredura. As análises foram realizadas no IIM da UNAM.

4.4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) também chamada de ESCA *(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)* é uma técnica de caracterização utilizada para análise química da superfície dos materiais. No presente trabalho, o XPS foi utilizado para avaliar as superfícies de todos os materiais estudados e o estado de oxidação dos metais na superfície dos eletrocatalisadores.

As medições de XPS foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific, K-α, equipado com fonte de raios X: Al Kα microfono com spot size variável, analisador hemisférico de duplo foco com 128 canais de detecção, canhão de íons e cluster de íons, sistemas de compensação de cargas e software Avantage para aquisição e tratamento de dados. As análises foram realizadas no LNNano, parte do CNPEM, em Campinas, SP - Brasil (Proposta 20220856).

4.4.1.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O objetivo da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é a análise e identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos suportes.

Para análise FTIR, 0,01 g de amostra foi dissolvido em 1,5 mL de H_2O DI. O modo de análise deu-se por *Attenuated Total Reflectance* (ATR) e os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} varredura, por meio de espectrofotômetro Agilent Technologies, modelo CARY 600. A interpretação dos espectros das amostras em estudos foi feita baseando-se nas frequências vibracionais presentes em cada amostra.

Os resultados foram analisados com o auxílio do *software* Panorama.

A análise FTIR foi realizada nos laboratórios do INPE - SJC - SP.

4.4.1.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada a fim de obter informações estruturais e eletrônicas dos suportes e eletrocatalisadores em estudo. A banda D corresponde aos defeitos presentes na estrutura dos materiais carbonosos, ao passo que a banda G é referente a vibração no plano de átomos de carbonos sp^2.

A análise espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento LabRAM HR Evolution; laser com comprimento de onda de 514 nm na faixa de 1000 a 2000 cm^{-1}, nos laboratórios do INPE - SJC - SP.

4.4.1.8 Fisissorção de N_2

Os materiais em estudo, suportes e eletrocatalisadores, tiveram sua área especifica calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 via método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para área superficial total; e Dubinin-Radushkevich (DR) para aquisição de dados referentes a microporosidade, na faixa de pressão relativa de p/p0. Por meio da *Density Functional Theory (DFT)* foi calculada a distribuição de tamanhos de poro e volume de poros.

As análises de Fisissorção de N_2 dos suportes foram realizadas a -196 ºC em um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics - ASAP 2020. As análises foram realizadas nos laboratórios do INPE - SJC - SP.

Já as análises de Fisissorção de N_2 dos eletrocatalisadores foram realizadas em um equipamento Nova 1200e da Quantachrome, no NIPE da UNIFESP. Antes

das análises, as amostras passaram por um tratamento térmico prévio que consistiu em aquecimento a 200ºC a vácuo, por 2h. Tal processo é importante para dessorver as moléculas de água e gases que podem obliterar a adsorção das moléculas de N_2.

4.4.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para determinar o tamanho médio das partículas metálicas, como também analisar a dispersão metálica nos eletrocatalisadores, as amostras foram submetidas a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As micrografias MET foram obtidas utilizando-se de um microscópio TEM (*Transmission Electron Microscopes*) (MET)/STEM JEOL ARM-200F. O MET de emissão de campo tipo Schottky de resolução atômica, é equipado com um corretor de aberração esférica (Cs) no modo STEM. Imagens no modo de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) permitem diferenciar os elementos por meio da análise elementar através da diferença de contraste. As análises foram realizadas no IIM da UNAM.

4.4.1.10 Análise térmica (TG, DTG e DSC)

Para análise de decomposição térmica dos suportes em função do tempo e as faixas de temperaturas desses fenômenos, foram empregadas as análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para analisar os efeitos do calor nas alterações físicas ou químicas dos suportes catalíticos em estudo.

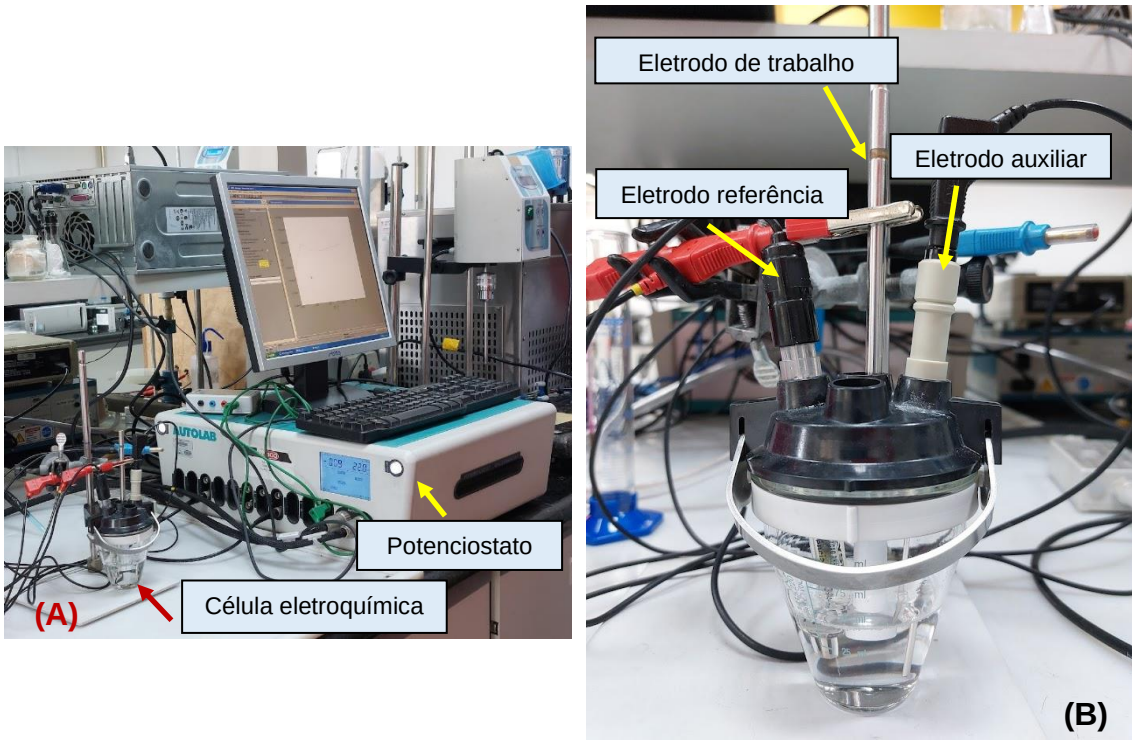
Para a análise térmica foi utilizado um equipamento modelo SDT Q600 da TA Instruments. O porta amostra utilizado foi cadinho de Al_2O_3 (alumina). As curvas foram obtidas entre 50 e 800°C a 10°C/min com fluxo de argônio igual a 150 mL/min. As análises foram realizadas no N4M da UNIFESP.

4.4.2 Caracterização eletroquímica

O desempenho eletrocatalítico dos eletrocatalisadores foi estudado por meio de caracterizações eletroquímicas utilizando-se de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA) e Tafel EOR por voltametria linear (VL).

Para tais caracterizações foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato - Autolab PGSTAT 302 N Metrohm, operando com software GPES *(General Purpose Electrochemical System)*. O eletrólito utilizado foi o KOH 1,0 mol L^{-1}, na presença ou ausência de etanol 1,0 mol L^{-1}. A célula eletroquímica utilizada possui capacidade volumétrica de 40 mL e configuração de 3 eletrodos: um eletrodo de platina com área de 2,37 cm^2 (eletrodo auxiliar), um eletrodo Hg/Hg_2Cl_2 (SCE - *Saturated Calomel Electrode*) (eletrodo referência) e o eletrodo em estudo (eletrodo de trabalho) apoiado em um eletrodo de carbono vítreo com 0,196 cm^2 de área. O sistema operacional pode ser observado na Figura 4.8. O sistema experimental foi desgaseificado com N_2 por 10 min, e a temperatura experimental foi ambiente.

Figura 4.8: Sistema experimental utilizado para a realização da caracterização eletroquímica.



(A) Visão do sistema eletroquímico utilizado no presente estudo; (B) Visão detalhada da célula eletroquímica devidamente montada.

Fonte: Produção da autora.

4.4.2.1 Voltametria cíclica (VC)

Inicialmente foram realizadas duas VCs objetivando limpar a superfície do eletrodo. Ambas as VCs foram realizadas em uma faixa de potencial de -0,10 a 0,2 E/V *vs*. SCE e eletrólito KOH; no entanto a primeira foi realizada com taxa de varredura de 100 mVs^{-1} e a segunda em 50 mVs^{-1}. Neste mesmo sistema, após o processo de limpeza, foi realizada uma VC com taxa de varredura de 20 mVs^{-1} em eletrólito de KOH (branco) e outra em solução de KOH e etanol.

4.4.2.2 Cronoamperometria (CA)

A CA foi realizada utilizando-se como eletrólito a solução de KOH e etanol na faixa de 0 a 1800 segundos e potencial de -0,3 E/V.

4.4.2.3 Tafel por voltametria linear (VL)

Objetivando estudar os efeitos do Nb no Pd foi realizado o estudo de Tafel EOR por VL, em potencial de -1 a -0.4 E/V, a uma taxa de varredura de 0,5 mVs^{-1}, usando solução de KOH e etanol.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas pela aluna nas instalações do LEMN da UFABC campus, Santo André.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Suporte catalítico

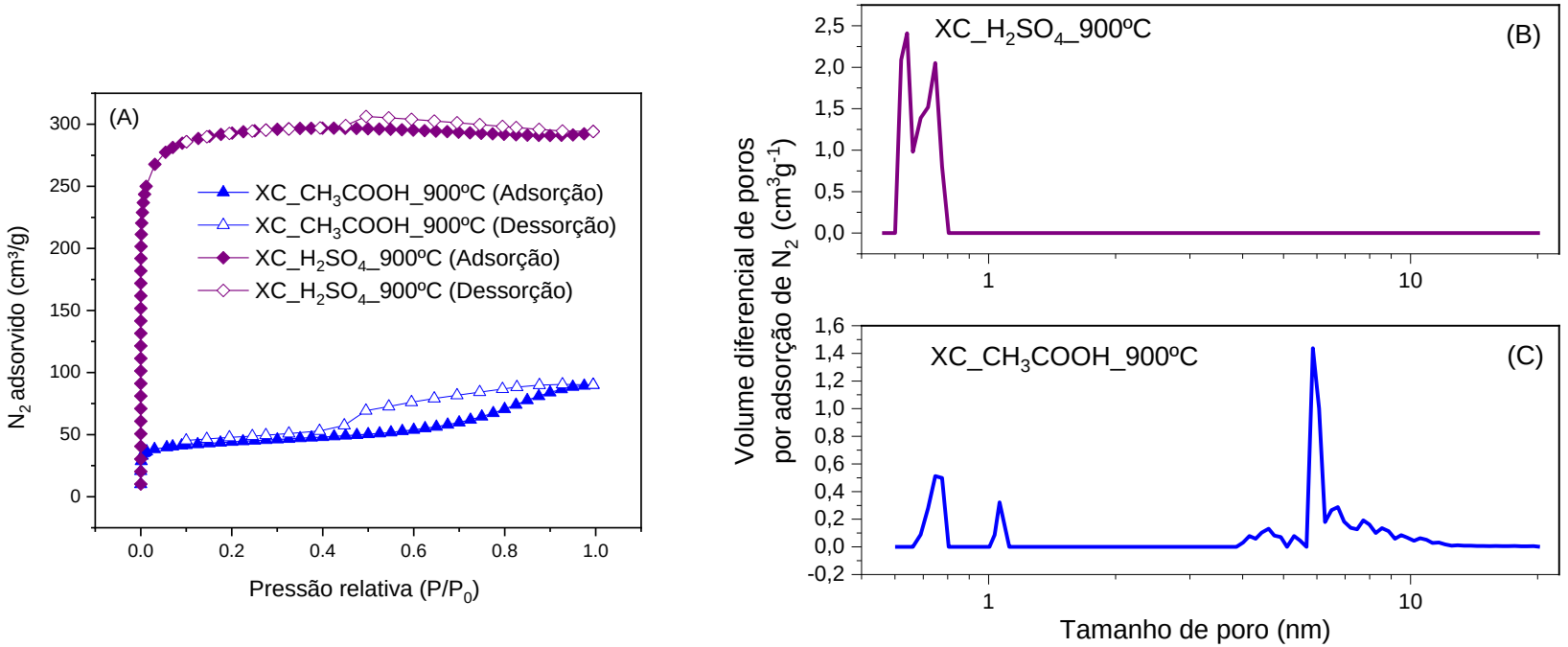
5.1.1 Otimização do método de síntese do XC

5.1.1.1 Avaliação das propriedades texturais e morfológicas do XC em desenvolvimento

Na Figura 5.1 (A) são mostradas as isotermas e histerese de cada amostra. A isoterma da amostra XC_ H_2SO_4_900ºC é do tipo I (a), conhecida como isoterma de Langmuir. Tal isoterma é característica de amostras com grande quantidade de microporos (THOMMES et al., 2015). Para a amostra XC_CH_3COOH_900ºC observa-se isoterma do tipo IV (a), indicando que este é um material predominantemente mesoporoso. Para ambos os materiais a histerese observada é do tipo H4, indicando que o XC_CH_3COOH_900ºC é um material carbonoso micro-mesoporoso (THOMMES et al., 2015).

Na Figura 5.1 (B), são apresentadas as distribuições de tamanho de poros, calculada utilizando-se do método DFT.

Figura 5.1: Isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanhos de poros.



(A) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K dos suportes catalíticos em investigação; Distribuição de tamanhos de poros calculada via DFT de: (B) XC_H_2SO_4_900ºC, e (C) CH_3COOH_900ºC.

Fonte: Produção da autora.

Todas as amostras analisadas apresentaram microporos. A amostra XC_H_2SO_4_900ºC apresenta microporos de até 0,80 nm.

A amostra acidificada com CH_3COOH, apresentou microporos: de 0,66 a 0,80 e de 1,00 a 1,12. Já com relação a mesoporosidade os valores foram: entre 3,86 e 12,94 nm.

Através do método BET foi calculada a área superficial das amostras em estudo, e por meio do método Dubinin-Radushkevich foi estimada a área superficial e volume de poros referentes aos microporos (SCHMAL, 2012). Os resultados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros texturais das amostras de suportes catalíticos em investigação.

Suporte catalítico	Área superficial total	Dados de microporosidade			Dados de mesoporosidade	
	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{DR} (cm^3/g)	V_{DR}/V_{total} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{meso}/V_{total} (cm^3/g)
XC_CH_3COOH_900ºC	164	0,12	0,07	0,58	0,05	0,42
XC_H_2SO_4_900ºC	1158	0,45	0,47	1,04	0,02	0,04

S_{BET} = Área superficial BET.

V_{total} = Volume total de poros.

V_{DR} = Volume de microporo calculada por meio do método Dubinin-Radushkevich.

V_{DR}/V_{total} = Volumes de microporo por volume total de poros.

V_{meso} = Volume de mesoporo.

V_{meso}/V_{total} = Volumes de mesoporo por volume total de poros.

Fonte: Produção da autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.1, a amostra XC_H_2SO_4_900ºC apresenta uma maior superfície BET, maior quantidade de microporos e menor quantidade de mesoporos em comparação com a amostra XC_CH_3COOH_900ºC.

As variáveis químicas presentes no sistema reacional podem influenciar na estrutura e propriedades finais dos géis de carbono XCTF, como por exemplo o pH e a fração mássica (ARENILLAS et al., 2019).

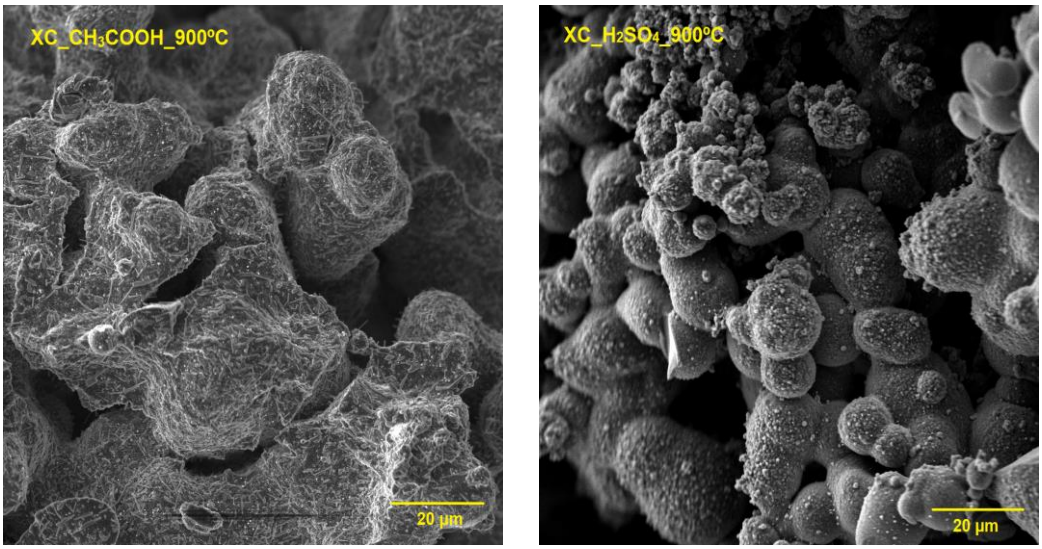
Os valores de fração mássica obtidos para o XC acidificado com CH_3COOH foi de 16%, e para o XC acidificado com H_2SO_4 o valor de fração mássica obtido foi de 12%. Tais valores foram calculados utilizando-se a Equação 3.9 descrita na Seção 3.4.1.3. Os resultados obtidos são um indicativo que as sínteses realizadas resultaram em géis de carbono com alto volume de poros (BRAGHIROLI et al., 2019).

No sistema acidificado com CH_3COOH foi observado uma maior quantidade de ácido necessária para o sistema atingir o pH 3, ao passo que no sistema acidificado com H_2SO_4, a quantidade de ácido utilizada foi 216 vezes menor que no sistema acidificado com CH_3COOH.

O CH_3COOH apresenta um grau de ionização baixo, α=2,5%, já o H_2SO_4 possui um grau de ionização alto, α = 61%, alto poder oxidante e desidratante. Sendo assim, houve uma maior diluição no sistema acidificado com CH_3COOH, resultando em uma estrutura não tridimensional e com maior quantidade de mesoporos, como pode ser observado na Figura 5.2.

Na Figura 5.2 são apresentadas as micrografias MEV-FEG dos suportes catalíticos em desenvolvimento. Nota-se que na amostra XC_CH_3COOH_900ºC não houve o desenvolvimento de uma estrutura tridimensional, característica de XCTF. O efeito contrário pode ser observado na amostra XC_H_2SO_4_900°C.

Figura 5.2: Micrografias dos suportes catalíticos em estudo, XC, sintetizados com CH_3COOH ou H_2SO_4, e carbonizados a 900ºC.



Fonte: Produção da autora.

Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados de S_{BET} e MEV-FEG, conclui-se que o gel de carbono XCTF mais indicado para ser aplicado como suporte catalítico nos eletrocatalisadores a serem desenvolvidos na presente tese, é o XC_H_2SO_4_900°C por apresentar maior área superficial exposta.

5.1.2 Ativação e caracterização do XC oriundo do método de síntese otimizado e do suporte catalítico referência Vulcan® XC 72R

Uma vez determinados os melhores parâmetros de síntese do XC, com o objetivo de aumentar o volume de poros e os grupos funcionais presentes na superfície da amostra, o XC_H_2SO_4_900°C foi submetido ao processo de ativação física (descrito na Seção 4.1). Esta amostra foi identificada como XC_AT.

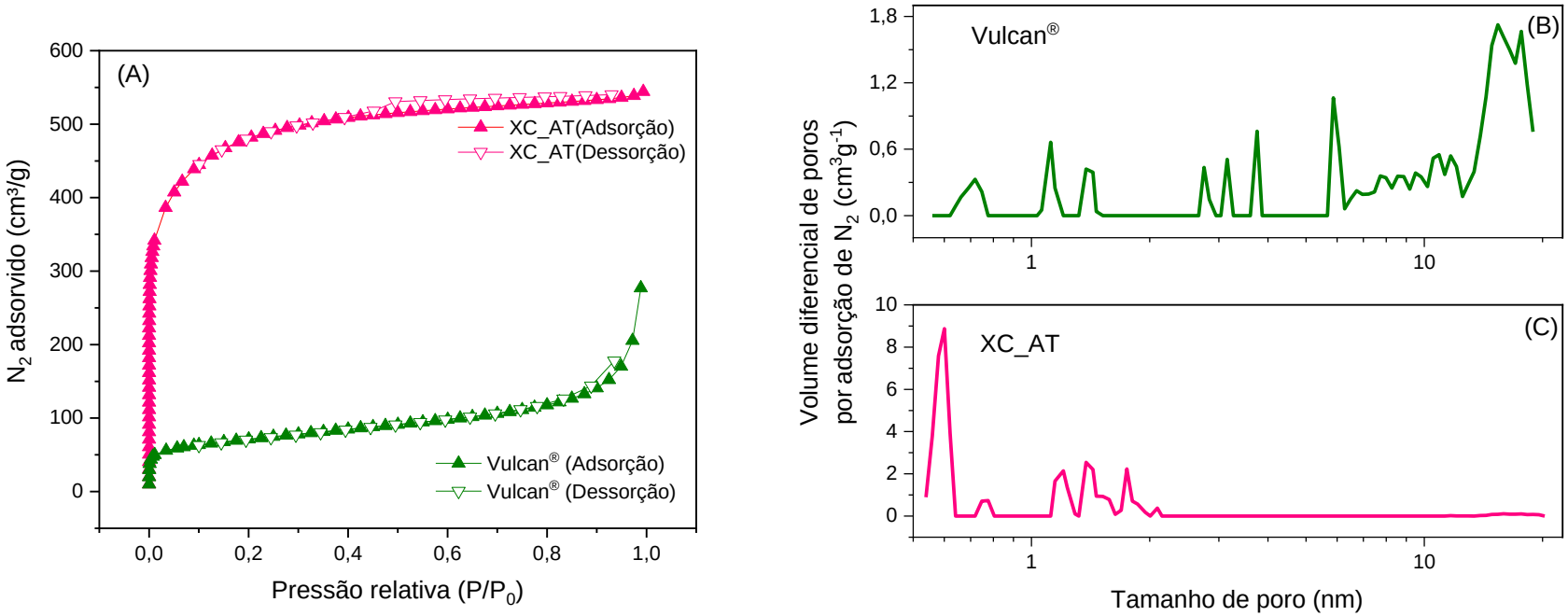
5.1.2.1 Avaliação das propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos suportes catalíticos em estudos

As propriedades texturais do XC_AT e Vulcan®XC72R foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção - dessorção de N_2 a -196ºC, utilizando-se da técnica de Fisissorção de N_2. As isotermas são apresentadas na Figura 5.3 (A). De

acordo com a classificação da IUPAC 2015, a isoterma apresentada por ambos os materiais é do tipo IV (a), e a histerese é do tipo H4.

A isoterma mostra o tipo de poro por meio da curva de adsorção/dessorção (*loop* de histerese) (SCHMAL, 2012), logo, ambas as amostras apresentaram poros cilíndricos, e microporosidade desenvolvida, de acordo com a histerese apresentada, como também mesoporosidade, o que é bom do ponto de vista catalítico uma vez que a mesoporosidade dá acessibilidade aos microporos, aumentando assim a área superficial exposta para as reações. A amostra de XC_AT apresentou um valor de 341,84 cm^3/g, ao passo que a amostra de Vulcan® apresenta 50,03 cm^3/g de N_2 adsorvido, confirmando assim a presença de microporos em ambas as amostras, especialmente no XC_AT.

Figura 5.3: Isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de tamanhos de poros.



(A) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K dos suportes XC_AT e Vulcan®; Distribuição de tamanhos de poros calculada via DFT de: (B) XC_AT, e (C) Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Os parâmetros texturais de cada amostra em estudo são mostrados na Tabela 5.2.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.2, a amostra XC_AT apresenta uma maior superfície BET, maior quantidade de microporos e menor quantidade de mesoporos em comparação com a amostra Vulcan®. Comparando ainda os resultados da Tabela 5.2 e 5.1, especificamente as amostras XC e XC_AT, observa-se um aumento no volume de poros referente aos microporos e mesoporos. Isso é um indicativo que o processo de ativação foi eficiente, agregando maior porosidade ao material.

Tabela 5.2: Parâmetros texturais das amostras de suporte catalítico XC_AT e Vulcan®.

	Área superficial total	Dados de microporosidade			Dados de mesoporosidade	
Suporte catalítico	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{total} (cm^3/g)**	**V_{DR} (cm^3/g)**	**V_{DR}/V_{total} (cm^3/g)**	**V_{meso} (cm^3/g)**	**V_{meso}/V_{total} (cm^3/g)**
XC_H_2SO_4_900ºC	1158	0,45	0,47	1,03	0,02	0,04
XC_AT	1726	0,84	0,66	0,78	0,18	0,22
Vulcan®	250	0,37	0,42	0,02	0,27	0,73

S_{BET} = Área superficial BET.

V_{total} = Volume total de poros.

V_{DR} = Volume de microporo calculada por meio do método Dubinin-Radushkevich.

V_{DR}/V_{total} = Volumes de microporo por volume total de poros.

V_{meso} = Volume de mesoporo.

V_{meso}/V_{total} = Volumes de mesoporo por volume total de poros.

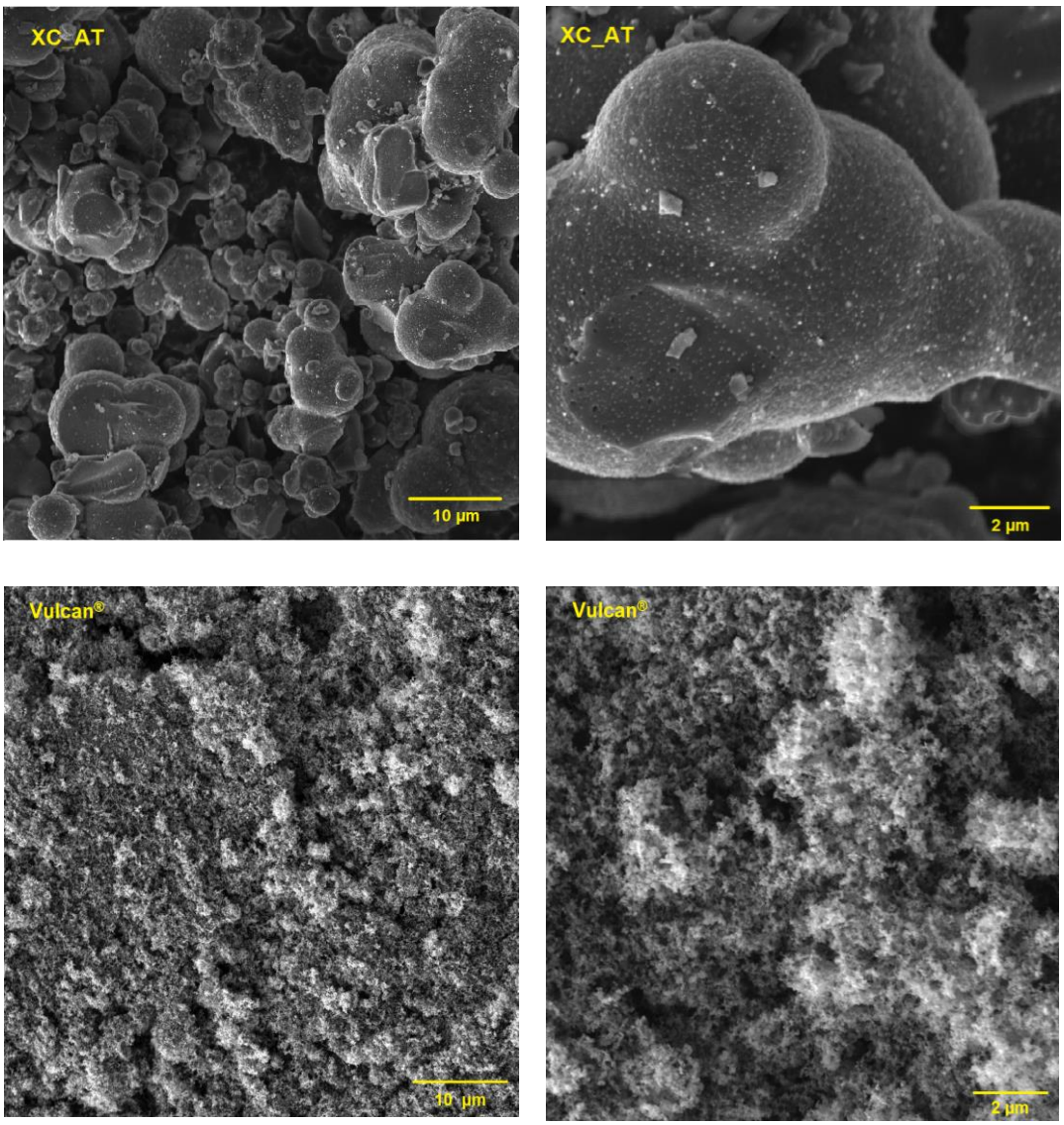
Fonte: Produção da autora.

Utilizando-se do método DFT, a distribuição de tamanho de poros foi calculada, e é apresentada na Figura 5.3 (B) e (C). O XC_AT (Figura 5.3 (B)) é uma amostra microporosa, confirmando a sua isoterma de adsorção-dessorção (Figura 5.3 (A)). Nota-se que os poros apresentados pela amostra citada estão em torno de 0,5 nm a 2,15 nm. Desta forma, pode-se inferir, que o XC_AT apresenta uma distribuição bimodal de poros, o que do ponto de vista catalítico é bom uma vez que garante o transporte de massa dentro dos poros (ARENILLAS et al., 2019). O Vulcan® (Figura 5.3 (B)) apresenta uma quantidade de microporos menor se comparada ao XC_AT, sendo estes centrados em 0,7; em 1,11; e de 1,37 a 1,43 nm e uma grande concentração de mesoporos entre 5,66 e 18,9 nm.

Os suportes em estudos foram analisados morfologicamente pela técnica de MEV-FEG, e suas micrografias são apresentados na Figura 5.4. Os aumentos utilizados foram 5.00 kx e 20.00 kx a 5.0 Kv.

O suporte XC_AT, mesmo após o processo de ativação física, continua a apresentar nódulos esféricos em uma estrutura tridimensional, característico de XC oriundo do sistema TF. Tal fato se deve a resistência a temperatura apresentada por XC oriundos do tanino (ARENILLAS et al., 2019). Nota-se nas micrografias do Vulcan® na Figura 5.4, que este se apresenta na forma de aglomerados homogêneo e compacto de partículas de carbono, na ordem de nanômetros.

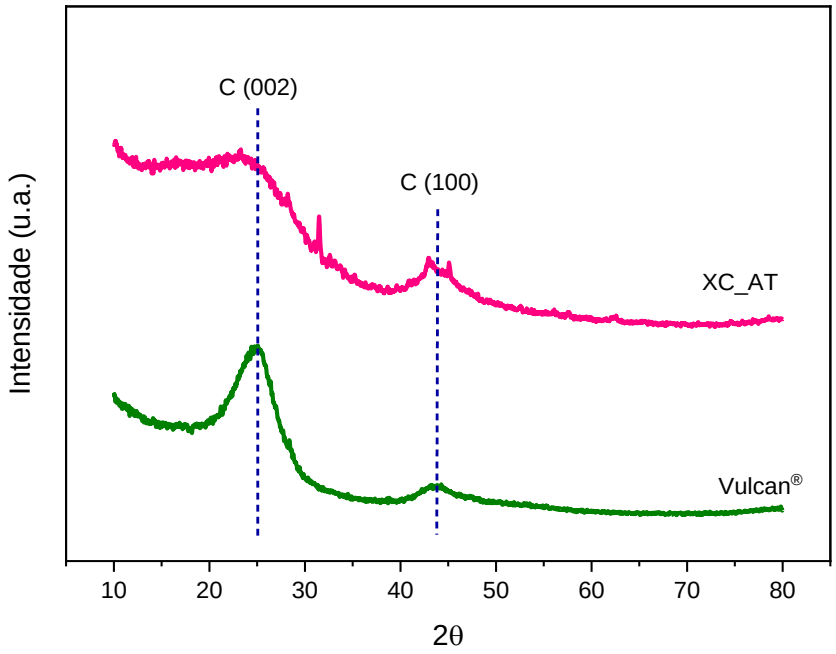
Figura 5.4: Micrografias dos suportes catalíticos em estudo, XC ativado e Vulcan®.



Fonte: Produção da autora.

Os padrões DRX dos suportes catalíticos XC_AT e Vulcan® são apresentados na Figura 5.5. Ambas as amostras apresentam os picos 2θ = 25,3° e 2θ = 44,3°, característicos de materiais carbonosos. Observa-se que o pico 2θ = 25,3° da amostra de XC_AT é mais largo se comparado ao pico apresentado pela amostra Vulcan®. Tal pico é característico de materiais amorfos e o plano de difração (002) referente ao carbono grafítico hexagonal, de acordo com a JCPDS Nº 75-1621.

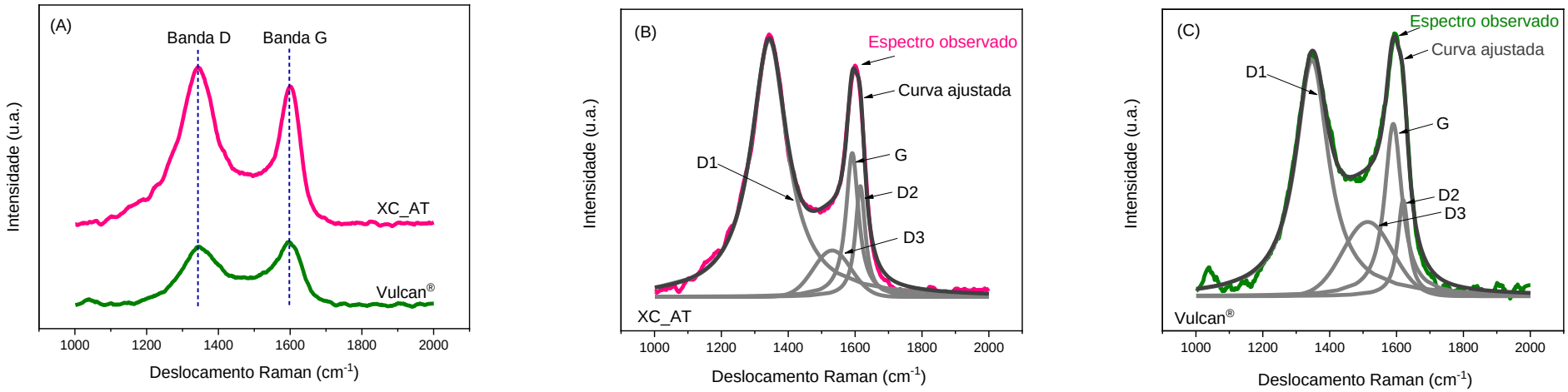
Figura 5.5: Padrões de difração das amostras XC_AT e Vulcan®.



Fonte: Produção da autora.

Os espectros Raman e a deconvolução dos picos, usando as funções Lorentziana ou Gaussiana de cada amostra, são apresentados na Figura 5.6. (A), (B) e (C). Os espectros apresentam as bandas, de primeira ordem, banda D (1342,59 cm^{-1}) e banda G (1598,23 cm^{-1}) (Figura 5.6 (A)). A banda D é conhecida como a banda da “desordem ou amorfa”, e a banda G corresponde as vibrações C-C na estrutura do material carbonoso (EL-BROLOSSY et al., 2022; FERRARI; ROBERTSON, 2000; LEAL et al., 2018a).

Figura 5.6: Espectros Raman do XC_AT e Vulcan®.



(A) Espectros Raman do XC_AT e Vulcan®; E suas respectivas deconvoluções em (B) XC_AT e (C) Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.3: Valores da banda D e G, e relação de intensidade I_D e I_G do XC_AT e Vulcan®.

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
XC_AT	1342,59	1598,23	4,81
Vulcan®			2,49

Fonte: Produção da autora.

As partir dos espectros obtidos dos suportes catalíticos em estudo, foram realizadas as deconvoluções dos picos D e G, de ambas as amostras, resultando nos picos indicados em linhas cinza na Figura 5.6 (B) e (C). São eles (FERRARI; ROBERTSON, 2000; LEAL et al., 2018b; SADEZKY et al., 2005):

- Pico G: ~1580 cm^{-1}, obtido a partir da função Lorentziana. Modo de vibração: rede carbonosa ideal - Simetria E_{2G};
- Pico D1: ~1350 cm^{-1}, obtido a partir da função Lorentziana. Modo de vibração: desordem na rede carbonosa (extremidade) - Simetria A_{1G};
- Pico D2: ~1620 cm^{-1}, obtido a partir da função Lorentziana. Modo de vibração: desordem na rede carbonosa (superfície) - Simetria E_{2G};
- Pico D3: ~1500 cm^{-1}, obtido a partir da função Gaussiana. Modo de vibração: desordem na rede carbonosa (extremidade) - Simetria E_{2G}.

A simetria A_{1G} é referente a um tipo de vibração respiratória dos átomos de carbono na estrutura carbonosa, e a simetria E_{2G} é referente ao modo vibracional no plano (SHIMODAIRA; MASUI, 2002) (Ver Apêndice B).

Baseado nos parâmetros obtidos com o ajuste das bandas D e G, foi possível relacionar a contribuição do pico D com o pico G. Para isto, foi calculada a relação da intensidade I_D e I_G do pico D e do G. Tais valores são apresentados na Tabela 5.3. Para o cálculo das relações I_D/I_G foram utilizados os picos D1 e G dos respectivos suportes (SADEZKY et al., 2005).

A relação I_D/I_G é utilizado para indicar o grau de desordem na estrutura do material carbonoso, caracterizados pela ligação do C com outros elementos ou grupos funcionais (THANH DOAN NGUYEN et al., 2022). Os valores apresentados na Tabela 5.3 mostram uma relação I_D/I_G de 4,81 para o XC_AT e 2,49 para o Vulcan®. Tais valores indicam que o XC_AT apresenta uma maior quantidade de carbono desordenado, o que pode ocasionar em um maior fornecimento de pontos de ancoragem para os metais a serem depositados (LEE et al., 2020).

5.1.2.2 Determinação do pH, estudo dos grupos funcionais e avaliação da superfície dos suportes catalíticos em estudo

O pH das amostras foi medido adotando-se a norma japonesa JIS, *Japanese Industrial Standard*, K 1474 (2014), que especifica os métodos de testes a serem aplicados em análises de carvão ativado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Valores de pH das amostras de XC_AT e Vulcan®.

Amostra	pH
XC_AT	9,6
Vulcan®	4,5

Fonte: Produção da autora.

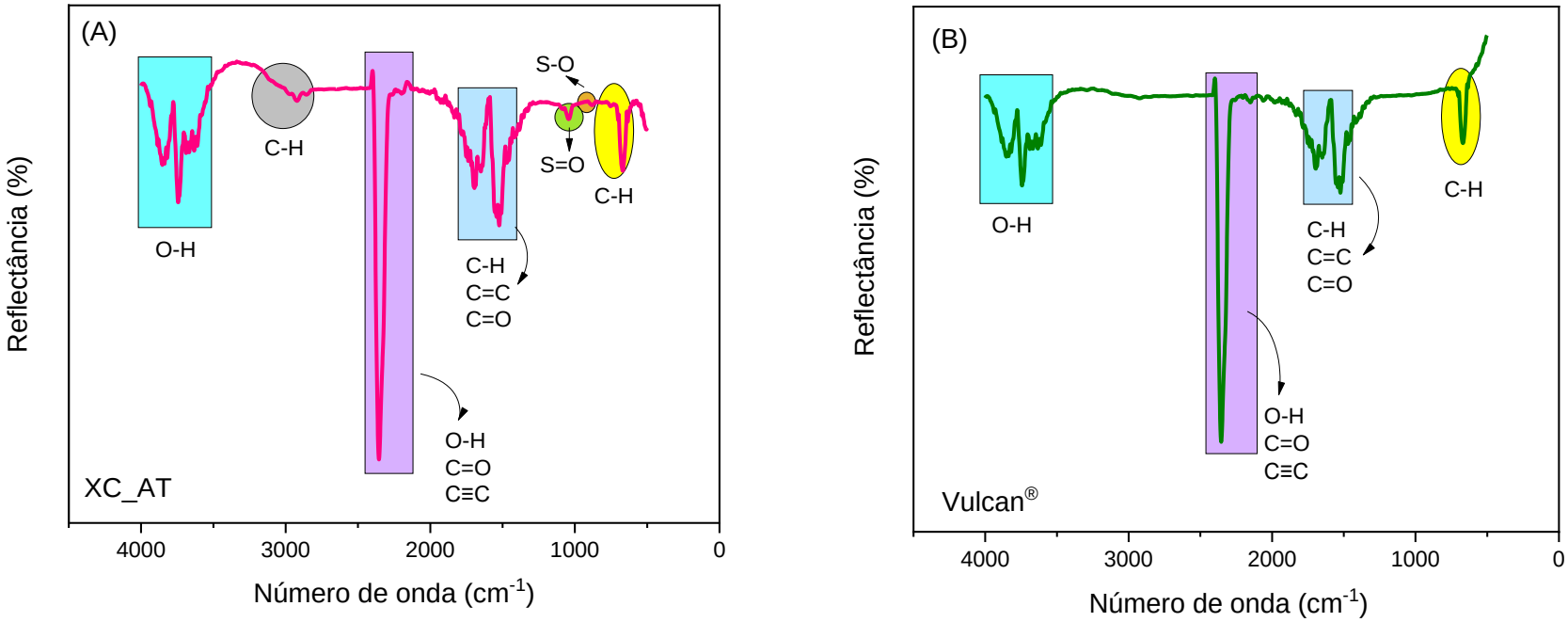
O valor de pH encontrado para o XC_AT foi de 9,6; revelando uma superfície carregada negativamente, logo o XC_AT possui um caráter básico. O contrário é observado para a amostra de Vulcan®, onde o valor de pH encontrado sendo de 4,5, revela uma superfície carregada positivamente e apresenta um caráter ácido.

Do ponto de vista da interação dos precursores de metais em soluções aquosas com o suporte catalítico durante a síntese de eletrocatalisadores, superfícies carbonosas básicas aumentam a interação das partículas metálicas com o suporte, fazendo com que esta interação ocorra de forma mais homogênea na superfície carbonosa, devido a atração eletrostática entre a superfície carregada negativamente e os ânions precursores do eletrocatalisador (AKSOYLU et al., 2001; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

Objetivando estudar os grupos funcionais presentes nos suportes catalíticos em estudo, foram realizadas análises de FTIR. Os espectros FTIR do Vulcan® e XC_AT são mostrados na Figura 5.7.

Na Tabela 5.5 são apresentados os compostos identificados por FTIR em cada amostra, bem como o seu comprimento de onda e o tipo de vibração.

Figura 5.7: Espectros FTIR dos suportes catalíticos em estudo.



(A) Suporte catalítico XC_AT; (B) Suporte catalítico Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.5: Grupamentos químicos obtidos via análise de FTIR dos suportes catalíticos em estudo.

Comprimento de onda (cm^{-1})	**Composto**	**Tipo de vibração**	**XC_AT**	**Vulcan®**	**Referência**
676	C-H	Aromático	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
890	S-O	Estiramento SO	Apresenta	Não apresenta	(PAVIA et al., 2015)
1043	S=O	Sulfóxidos	Apresenta	Não apresenta	(PAVIA et al., 2015)
1465	C-H	Alcano	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
1516	C=C	Aromático	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
1521	C=C	Aromático	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
1650	C=C	Alceno	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)

(continua)

Tabela 5.5: Continuação.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Composto	Tipo de vibração	XC_AT	Vulcan®	Referência
1743	C=O	Ester	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
2270-2402	O-H, C=O e C≡C	Ácido carboxílico e alcinos	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)
2850	C-H	Alcanos (estiramento)	Apresenta	Não apresenta	(PAVIA et al., 2015; REY-RAAP et al., 2015)
2921	C-H	Alcanos (estiramento)	Apresenta	Não apresenta	(PAVIA et al., 2015)

(continua)

Tabela 5.5: Conclusão.

Comprimento de onda (cm^{-1})	**Composto**	**Tipo de vibração**	**XC_AT**	**Vulcan®**	**Referência**
2979	C-H	Alcanos (estiramento)	Apresenta	Não apresenta	(PAVIA et al., 2015; REY-RAAP et al., 2015)
3602-3860	C-H	Hidrocarbonetos	Apresenta	Apresenta	(PAVIA et al., 2015)

Fonte: Produção da autora.

Ambos os materiais são carbonosos e passaram pelo processo de oxidação, o que lhe confere grupamentos contendo O e H. Isso explica a presença dos compostos aromáticos C-H em 676 e 1465 cm^{-1}, C=C em 1516 e 1521 cm^{-1}; os alcenos C=C em 1650 cm^{-1}, éster C=O em 1743 cm^{-1}, ácido carboxílico C=O e OH, e alcinos C≡C entre 2270 e 2402 cm^{-1}; e por fim os hidrocarbonetos C-H presentes entre 3860 e 3602 cm^{-1}.

O XC_AT apresenta grupamentos contendo oxigênio devido ao seu precursor de carbono, o tanino condensado (REY-RAAP et al., 2015) (Ver Seção 3.4.1.1 e Figura 3.6). O tanino é uma molécula grande, pouco flexível e que apresenta forte impedimento estérico, fazendo com que a adição de formaldeído durante o processo de síntese seja pouco eficaz. Desta forma grupamentos O-H permanecem sem reagir (REY-RAAP et al., 2015). Tal fato pode ser comprovado com o aparecimento das bandas em 2850, 2921 e 2979 cm^{-1}, na forma de alcanos (estiramento) no material XC_AT, e a não visualização destas bandas no material Vulcan®.

A presença de uma banda de estiramento da ligação S-O em 890 cm^{-1} e da banda referente a grupos sulfóxidos S=O em 1043 cm^{-1} no XC_AT, deve-se a utilização de H_2SO_4 durante a síntese. O S atua como heteroátomo na estrutura do material, o que do ponto de vista catalítico, melhora a interação metal suporte e resulta em uma boa densidade eletrônica, melhor dispersão e estabilidade do metal (DAEMS et al., 2014; MAIYALAGAN, 2008; WU et al., 2008).

A análise elementar dos suportes catalíticos em estudo foi feita por meio de mapeamento EDS, e os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Ambos os materiais possuem em maior quantidade em sua estrutura o C, sendo 88,8% para o XC_AT e 93,4 para Vulcan®. Outro elemento confirmado via EDS é o O, sendo este em maior quantidade no XC_AT (10,5%) em relação ao Vulcan® (6,6%). Como já mencionado, a presença de O no Vulcan® pode estar relacionada com a possível oxidação que o Vulcan® passa em seu processo de síntese, ao passo que a presença de O no XC_AT é explicado pela estrutura e composição elementar do precursor escolhido (tanino), como também pelo processo de oxidação durante a síntese de obtenção do XC_AT. O XC_AT apresenta S em

sua composição (0,7%), o que pode ser explicado pelo uso de H_2SO_4 em seu processo de síntese. Não foi possível analisar com exatidão a quantidade de H e N nos materiais em estudo devido ao limite de detecção da técnica.

Na Tabela 5.6, também é apresentado o valor de *burn-off* correspondente ao XC_AT após a etapa de ativação física da amostra com CO_2. O *burn-off* representa a redução de massa durante o processo de ativação do material. O valor de *burn-off* apresentado pelo XC_AT é de 44,83%, evidenciando grande quantidade de microporos, mas também indicando a presença de mesoporos e macroporos, corroborando com os resultados de Fisissorção de N_2 (VARGAS; GIRALDO; MORENO, 2008). Do ponto de vista catalítico, esta característica é importante, uma vez que os mesoporos e macroporos dão acessibilidade aos microporos, promovendo também uma maior difusão durante as possíveis reações catalíticas que acontecerão futuramente na superfície do eletrocatalisador. Não foi possível calcular o valor de *burn-off* do Vulcan® XC72R, por ser um material comercial e não sintetizado neste trabalho.

Tabela 5.6: Análise de composição via EDS dos suportes catalíticos em estudo e valor de *burn-off* do XC_AT.

Amostra	**Análise de composição por EDS (wt.%)**					***Burn-off (%)***
	C	**H**	**O**	**S**	**N**	
XC_AT	88,8	-	10,5	0,7	-	44,83
Vulcan®	93,4	-	6,6	0	-	-

Fonte: Produção da autora.

Para avaliar a superfície dos suportes catalíticos e quantificar os elementos presentes, as amostras foram analisadas por meio da técnica de XPS e os resultados são apresentados na Figura 5.8 e 5.9. A técnica de XPS é sensível à superfície, podendo atingir uma camada de 1-10 nm de espessura (DAEMS et al., 2014).

Na Figura 5.8 (A) é apresentado o *survey* da amostra XC_AT. Por meio deste resultado verifica-se a presença de C (286, 4 eV), O (532 eV) e S (164,08 e 169,08 eV) na superfície da amostra em estudo. Tais resultados corroboram com o resultado de FTIR já apresentado. Também é apresentado a quantificação elementar atômica de cada elemento, sendo elas: C 1s (92,13 at.%) (porcentagem atômica), O 1s (7,27 at.%) e S 2p (0,60 at.%).

Na Figura 5.9 (A) é apresentado o *survey* da amostra Vulcan®, onde também é verificada a presença de C (286,4 eV) e O (532 eV), corroborando com o resultado de FTIR para Vulcan®. Neste caso a quantificação elementar atômica de cada amostra foi C 1s (99,33 at.%) e O 1s (0,67 at.%).

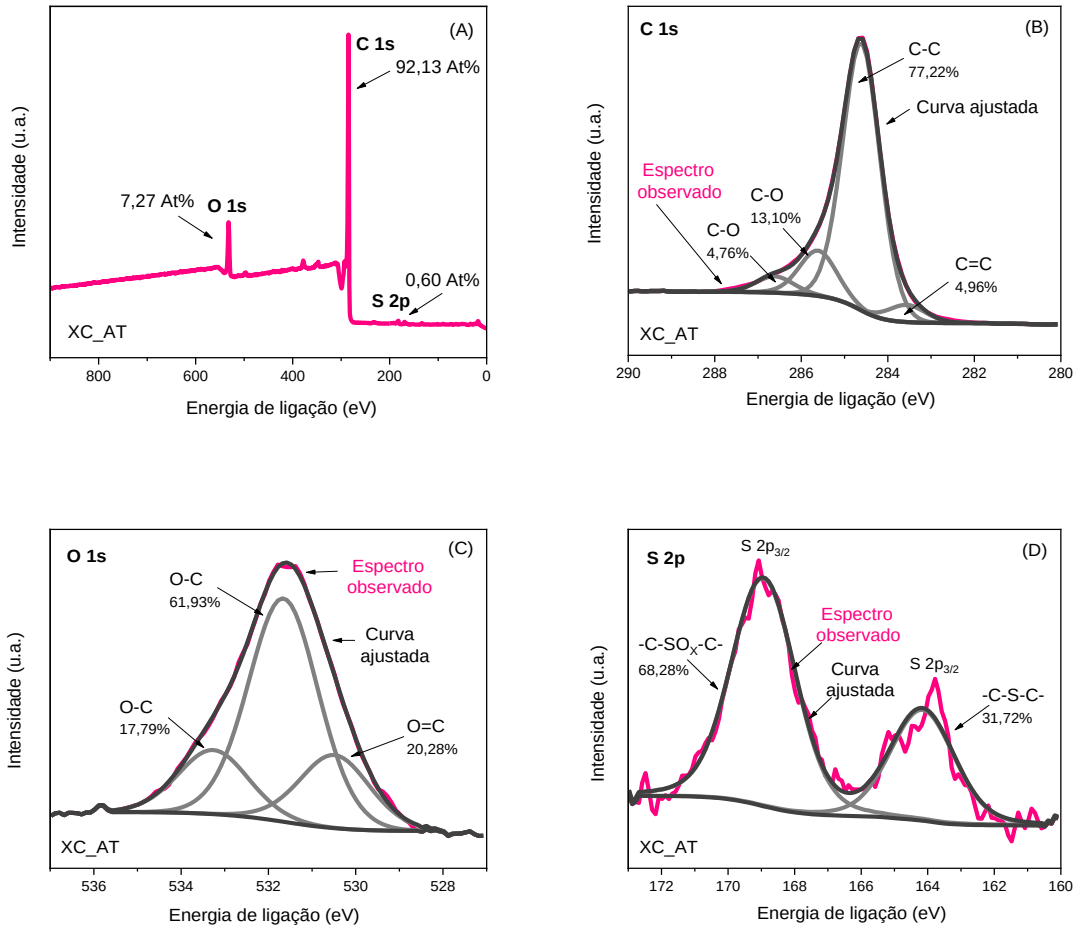
Ambos os materiais de carbono passaram por um processo oxidativo vigoroso durante o processo de síntese e carbonização. Tal fato explica a presença do oxigênio (O) na estrutura dos materiais.

No caso do material XC_AT, a presença de O também pode ser explicada pela estrutura e composição elementar do precursor de carbono utilizado (tanino) (REY-RAAP et al., 2015).

A dopagem de um material carbonoso com S é possível de duas maneiras: - C-S-C-, que pode estar no plano e fora do plano; e -C-SO_x-C-, ocorrendo nas extremidades ou em defeitos (DAEMS et al., 2014). Na amostra XC_AT o espectro fotoeletrônico mostra o enxofre no estado S 2p 3/2 (Figura 5.8 (D)), sendo o pico 168,98 eV equivalente ao -C-SO_x-C- e o pico 164,18 eV correspondente ao -C-S-C- (YANG et al., 2012). É importante ressaltar que o grau de dopagem de S varia de acordo com a temperatura utilizada no processo de carbonização, a quantidade de S tende a diminuir quando a amostra é submetida a pirólise acima de 800ºC (DAEMS et al., 2014).

A deconvolução de cada pico é apresentada na Figura 5.8 (B), (C) e (D), como também a quantificação dos grupos; e na Figura 5.9 (B), (C) e (D) juntamente com a quantificação de cada grupo.

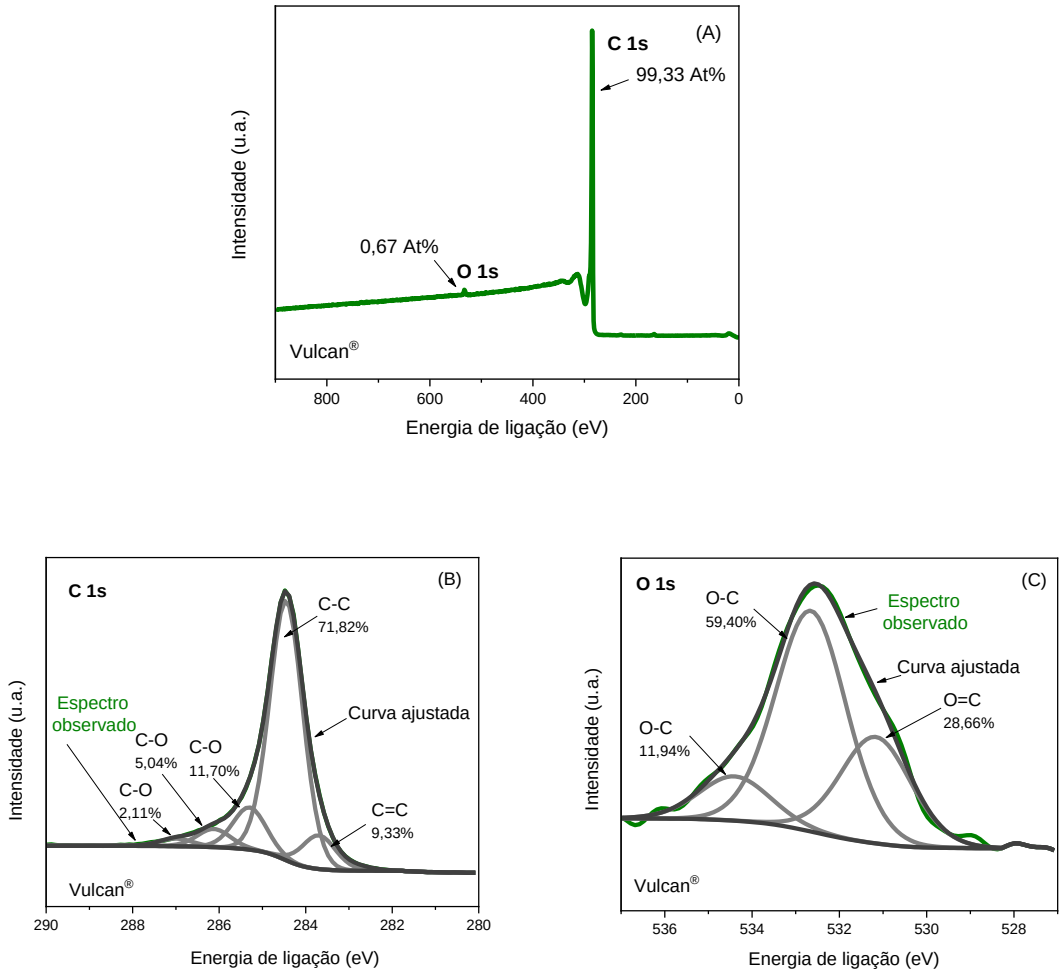
Figura 5.8: Espectro XPS de alta resolução e análise elementar do suporte catalítico XC_AT.



(A) *Survey* e análise elementar; Deconvolução e quantificação dos picos (B) C 1s, (C) O 1s e (D) S $2p_{3/2}$.

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.9: Espectro XPS de alta resolução e análise elementar do suporte catalítico Vulcan®.



(A) *Survey* e análise elementar; Deconvolução e quantificação dos picos (B) C 1s e (C) O 1s.

Fonte: Produção da autora.

5.1.2.3 Análise térmica dos suportes catalíticos em estudos (TG, DTG E DSC)

A integridade de um suporte catalítico durante as reações eletrocatalíticas que um eletrocatalisador é submetido, é de grande importância. Sendo assim, os suportes catalíticos em estudo foram submetidos a análise de TG, DTG e DSC, sob atmosfera inerte de argônio a 150 mL/min, e os resultados são apresentados na

Figura 5.10 (B) e (D). A amostra de XC Pós_síntese (XC acidificado com H_2SO_4 e antes de passar pelo processo de pirólise) também foi avaliada neste estudo e o resultado é mostrado na Figura 5.10 (A).

Na Figura 5.10 (A), a curva TG (apresentada em preta) da amostra XC_Pós síntese, foi observado que a degradação térmica começa em torno de 347 K (73,85ºC), acentuando-se em 372,38 K (199,23ºC). Em 679 K (405,85ºC) começa-se a observar um início de estabilidade referente a perda de massa, logo, gases e moléculas pequenas já foram eliminados na estrutura carbonácea do material (YAN et al., 2023). Sendo assim, 52,11% da massa do material em análise foi degradada durante o processo.

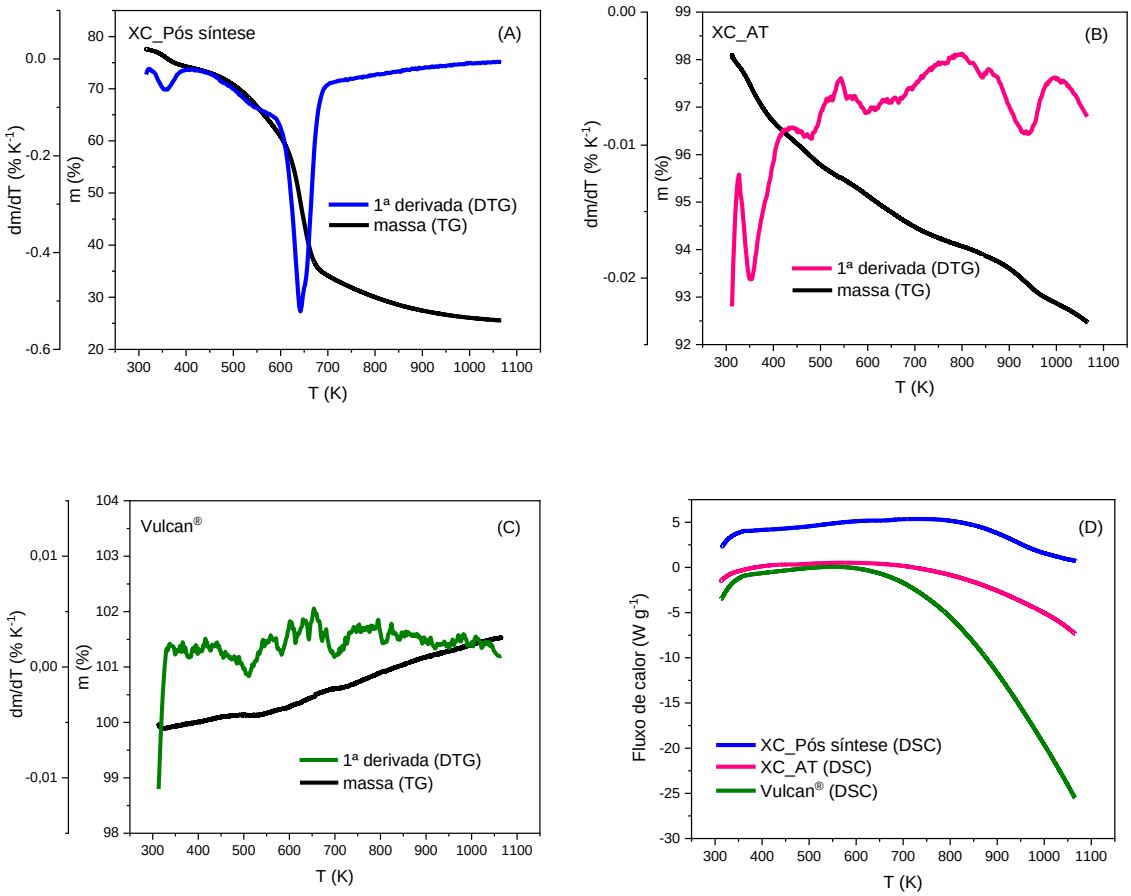
A primeira derivada do gráfico DTG – Figura 5.10 (A) (apresentada em azul) nos fornece informações sobre a variação de % em peso com relação à variação de temperatura em K, como também a temperatura em que os processos térmicos ocorrem. De acordo com a derivada apresentada, observa-se um evento térmico em aproximadamente 355,40 K (82,25ºC) correspondendo a eliminação de H_2O fisissorvida (adsorvida fisicamente) na estrutura do material. Entre 463,50 K (190,35ºC) e 699,83 K (426,68ºC), com a presença de um pequeno ombro em 536,42 K (263,27ºC), é observado outro evento térmico referente a perda de grupos oxigenados (KORENA et al., 2023).

Na Figura 5.10 (B) e (C) são apresentados os gráficos TG e DTG as amostras XC_AT e Vulcan®, respectivamente. A análise TG (apresentada em preto – Figura 5.10 (B)) da amostra XC_AT revela uma perda 5,62% de massa no range de temperatura estudado. Essa perda pode estar relacionada a perda de H_2O adsorvida fisicamente na estrutura do material e a queima direta do carbono (KORENA et al., 2023), sendo indicado pelo expressivo evento térmico em 934K (660,85ºC), relacionado a uma decomposição térmica da estrutura carbonosa (KIM et al., 2016; UDAYAKUMAR et al., 2021). Já a curva DTG (apresentada em rosa – Figura 5.11 (B)) do XC_AT revela que o tratamento térmico não foi completo e que este material possui em sua superfície uma maior quantidade de materiais voláteis.

Já para a amostra Vulcan®, as análises DTG (apresentada em verde - Figura 5.10 (C)) revela dois eventos térmicos na derivada em análise, o primeiro em 510K (236,85ºC) e 697K (423,85ºC), relacionados a queima direta do carbono (KORENA et al., 2023). A curva TG (apresentada em preto - Figura 5.10 (C)) revela que há um ganho de massa de 1,58% no Vulcan®, indicando a formação de grupos de oxigênio na superfície do material carbonoso (KORENA et al., 2023).

Na Figura 5.10 (D) são apresentadas as curvas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) dos suportes catalíticos. A amostras XC_Pós síntese sofre um processo exotérmico durante a pirólise. Já para as amostras carbonizadas XC_AT e Vulcan®, observa-se que estas sofreram processos endotérmicos e que o Vulcan® apresenta maior estabilidade térmica acima de 700K (426,85ºC) pois apresenta uma maior demanda enérgica, indicado pelo forte declive da curva.

Figura 5.10: Curvas referentes às análises térmicas dos suportes catalíticos.



(A) Curva TG e DTG do XC após o processo de síntese, antes das etapas de pirólise; (B) Curva TG e DTG do XC após o processo de ativação; (C) Curva TG eDTG do suporte catalítico Vulcan®; e (D) Curvas DSC dos suportes catalíticos.

Fonte: Produção da autora.

5.2 Comparação dos suportes catalíticos em estudo na presente tese com outros suportes catalíticos carbonosos presentes na literatura

Na Tabela 5.7 são apresentados os principais estudos de diferentes suportes catalíticos aplicados em diferentes sistemas catalíticos. Também são apresentados os suportes catalíticos em estudo no presente trabalho.

Tabela 5.7: Materiais carbonosos utilizados como suporte catalítico.

Material	Precursor de carbono	Síntese	Ativação	S_{BET} (m^2/g)	Referência
XC_AT	Tanino	Sol-gel e carbonização	CO_2	1.726	Presente trabalho
Vulcan® Material comercial (Cabot)	Hidrocarbonetos	Pirólise	-	250	Presente trabalho
Óxido de grafeno reduzido dopado com N (N-GO)	Óxido de grafite	Solvotérmica	-	401	(AYYUBOV et al., 2023)
Nanoplacas de grafeno dopadas com N (N-GNP)	Óxido de grafite	Solvotérmica	-	762	(AYYUBOV et al., 2023)
VFC-SP0450 Material comercial (Vinatech)	Hidrocarbonetos	Pirólise	-	371	(LEE et al., 2020)
CMK-3-D	Sacarose	Peneira molecular de sílica SBA-1510, calcinação e carbonização	Pirólise	1.126	(LI et al., 2020a)

(Continua)

Tabela 5.7: Conclusão.

MCN-41	Resorcinol e formaldeído	Síntese química	-	1.101	(GHIMIRE et al., 2019)
Carbon-coated graphite (cG)	Sacarose	Síntese química e carbonização	-	59,17	(KIM et al., 2016)

Fonte: Produção da autora.

O N-GO e o NGNP são materiais carbonáceos com potenciais para serem aplicados como suporte catalítico/eletrocatalisador para reações eletroquímicas, especialmente em células a combustíveis, devido a sua facilidade de síntese, baixo custo e potencialidade. São materiais com morfologias distintas, boa propriedade de molhabilidade, apresentam homogeneidade no que tange a presença de N e, principalmente, atividade eletrocatalítica tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (AYYUBOV et al., 2023).

Assim como o Vulcan® XC72R, o Vinatech (VFC-SP0450 Material comercial) é um negro de fumo utilizado como suporte catalítico. Estudos realizados por Lee et al., 2020, utilizaram-se do Vinatech como suporte catalítico para nanopartículas de Pt para serem aplicadas como PEM. De acordo com os autores, o tamanho, dispersão e a densidade das nanopartículas são afetadas pelas características e o método de fabricação do carbono. Ainda de acordo com os autores, o Vinatech possui maior área superficial, alta quantidade de defeitos e grupos funcionais de oxigênio, se comparado ao Vulcan® XC72R. Tais características produziram bons pontos de nucleação, resultando em nanopartículas de Pt com maior uniformidade e densidade e baixa faixa estreita de tamanho, o que resultou em uma maior área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) (LEE et al., 2020).

O CMK-3-D é um suporte catalítico defeituoso com alta área superficial, fornecendo inúmeros pontos de nucleação para as ligas PdNi, (LI et al., 2020a). Segundo os autores do trabalho, o carbono defeituoso combinado com o

desempenho catalítico da liga PdNi, resulta em um ótimo desempenho nas reações de redução do oxigênio (potencial de meia onda = -0,218V vc. Ag/AgCl).

O suporte catalítico MCM-41 foi tema de estudo de Ghimire et al., 2019. Tal suporte foi obtido utilizando-se *tamplates* e como precursor de carbono foi utilizado resorcinol. O MCM-41 foi utilizado como suporte catalítico para nanopartículas de Ni. A síntese do suporte e nanopartículas foi otimizada de forma a utilizar apenas um sistema reacional, e durante a síntese foi utilizado histidina, que formou complexos com o íon níquel. O processo foi seguido de carbonização, que também foi responsável pela redução metálica in situ do níquel (II) a níquel metálico (Ni^0). Assim a etapa de redução metálica foi eliminada do processo. O objetivo é aplicar o sistema desenvolvido na redução do nitrofenol (GHIMIRE et al., 2019).

E por fim, o *carbon-coated graphite* (cG) (grafite revestido por carbono) foi sintetizado por Kim et al., 2016 com o objetivo de ser utilizado como suporte para nanopartículas de Sn em baterias de íon lítio. As nanopartículas foram sintetizadas por redução química por $NaBH_4$. O cG foi preparado por carbonização a 700ºC sob atmosfera inerte. De acordo com o autor, o cG aumentou a adesão das nanopartículas de Sn na superfície do grafite (KIM et al., 2016).

De forma geral, observa-se que todos os materiais apresentados possuem características interessantes, como área superficial, pontos de nucleação, molhabilidade e boa adesão. No entanto, o material em desenvolvimento na presente tese, o XC_AT, além de ser de fácil obtenção, apresenta uma excelente área superficial, boa variedade de grupos funcionais e grande quantidade de defeitos em sua estrutura carbonácea. O XC_AT também utiliza como precursor de carbono o tanino, um material de origem orgânica, barato e renovável.

5.3 Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores

5.3.1 Avaliação das propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos eletrocatalisadores

As propriedades texturais dos eletrocatalisadores desenvolvidos também foram avaliadas por Fisissorção de N_2 e os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Pela técnica de BET foi estimada a área superficial total, ao passo que através da técnica Dubinin-Radushkevich foi estimada a área superficial de microporos e por meio da técnica BJH (Modelo de adsorção de Barret, Joyner e Halenda) foi estimada a quantidade de mesoporos. No entanto, existe uma faixa intermediária de porosidade considerada pelas técnicas de Dubinin-Rdushkevich e BJH e a técnica de BET subestima grande parte de microporos (SCHMAL, 2012). Isso é comprovado com os valores de área superficial total apresentados por todos os eletrocatalisadores, exceto Pd/Vulcan® e Nb/Vulcan®, uma vez que os valores de superfície total deveriam ser, no mínimo, a somatória de S_{BJH} (Área superficial estimada pela teoria BJH) e S_{DR} (Área superficial estimada pela equação Dubinin-Radushkevich) (SCHMAL, 2012).

Os resultados obtidos indicam que o método de síntese empregado no trabalho não modificou a estrutura do suporte catalítico e sim que as partículas metálicas impregnadas, de uma certa forma, obstruíram os microporos ainda existentes e a técnica de Fisissorção de N_2 não foi capaz de quantificar com exatidão a quantidade de microporos existente nessas amostras.

Na Tabela 5.8, a quantidade em porcentagem (%) de microporos é estimada por meio da seguinte equação:

$$\%\, microporos = \frac{VD-R}{(VDR+VBJH)}\ x\ 100 \qquad (5.1)$$

Onde:

V_{BJH} = Volume de poros estimada pela teoria BJH.

V_{DR} = Volume de poros estimado pela equação Dubinin-Radushkevich.

Tabela 5.8: Parâmetros texturais dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT e Vulcan®.

	Área superficial total	Dados de mesoporosidade		Dados de microporosidade		
Eletrocatalisador	**S_{BET} (m^2/g)**	**S_{BJH} (m^2/g)**	**V_{BJH} (cm^3/g)**	**S_{DR} (m^2/g)**	**V_{DR} (cm^3/g)**	**% microporos**
Nb/Vulcan®	22	14,83	0,03	4,50	0	5,63
Nb/XC_AT	0	9,02	0,01	1,37	0	0
Pd/Vulcan®	217	44,41	0,20	0,00	0	0
Pd/XC_AT	0	26,24	0,15	0,00	0	0
PdNb/Vulcan®	35	36,01	0,16	36,82	0,01	7,55
PdNb/XC_AT	9	7,95	0,01	1,79	0	6,90

S_{BET} = Área superficial BET.

S_{BJH} = Área superficial estimada pela teoria BJH.

V_{BJH} = Volume de poros estimada pela teoria BJH.

S_{DR} = Área superficial estimada pela equação Dubinin-Radushkevich.

V_{DR} = Volume de poros estimado pela equação Dubinin-Radushkevich.

% microporo = quantidade em porcentagem da quantidade de microporos presente nas amostras em estudo.

Fonte: Produção da autora.

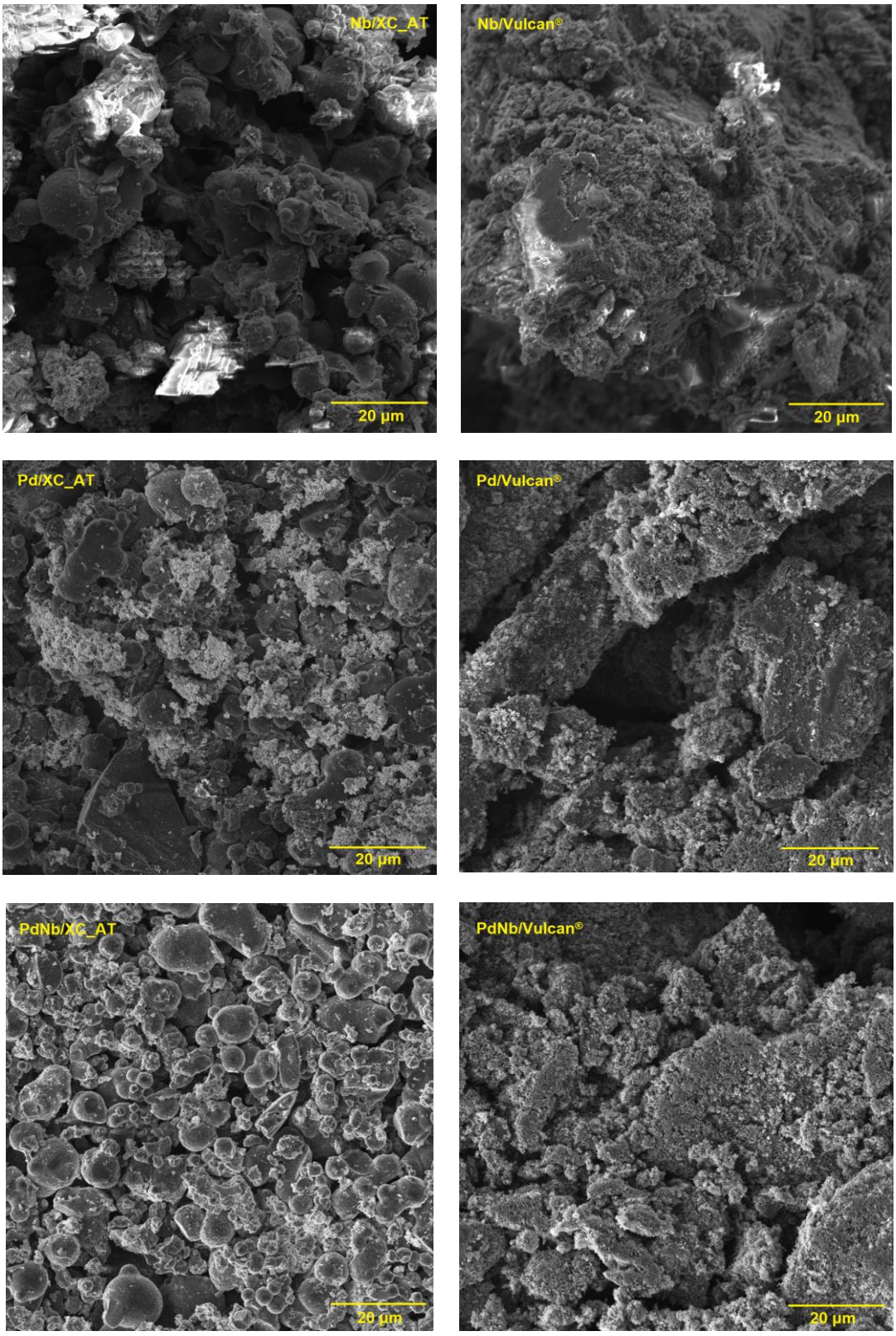
No que tange a mesoporosidade, os valores apresentados por S_{BJH} e V_{BJH} indicam valores de mesoporosidade para os eletrocatalisadores suportados em XC_AT menor que para os eletrocatalisadores suportados em Vulcan®. Desta forma é possível inferir que mesmo o suporte XC_AT apresentando uma área superficial total 6,9 vezes maior que o suporte catalítico Vulcan® (ver Tabela 5.2), a acessibilidade do eletrólito às partículas metálicas presentes na superfície do suporte se dará melhor nos eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

As micrografias MEV-FEG são apresentadas na Figura 5.11. O aumento utilizado nas micrografias apresentadas foi de 3.00 kx a 5.0 Kv.

Observa-se que nos eletrocatalisadores suportados em Pd/XC_AT e PdNb/XC_AT o metal/metais formam pequenos aglomerados na superfície do suporte. Nas micrografias dos eletrocatalisadores Pd/Vulcan® e PdNb/Vulcan® é observada uma dispersão mais acentuada. Isso está relacionado com a distribuição de poros na superfície do suporte. O Vulcan® é um material homogêneo (ver Figura 5.5) e apresenta uma maior quantidade de mesoporos, logo, este fato confere uma maior dispersão metálica no suporte.

Objetivando compreender melhor a distribuição das nanopartículas metálicas na superfície dos suportes catalíticos, foram realizados mapeamento elementar por EDS nas amostras em estudo, e os resultados são apresentados na Figura 5.12 para os eletrocatalisadores suportados em XC_AT e na Figura 5.13 para os eletrocatalisadores suportados em Vulcan®. Estas Figuras mostram a dispersão das nanopartículas metálicas, como também a presença de átomos de oxigênio e carbono, provenientes do suporte catalítico. As imagens de mapeamento elementar de EDS confirmam que os átomos de Pd e Nb apresentam uma distribuição homogênea na superfície do suporte catalítico Vulcan®. O suporte catalítico XC_AT apresenta maiores pontos de aglomeração das nanopartículas metálicas.

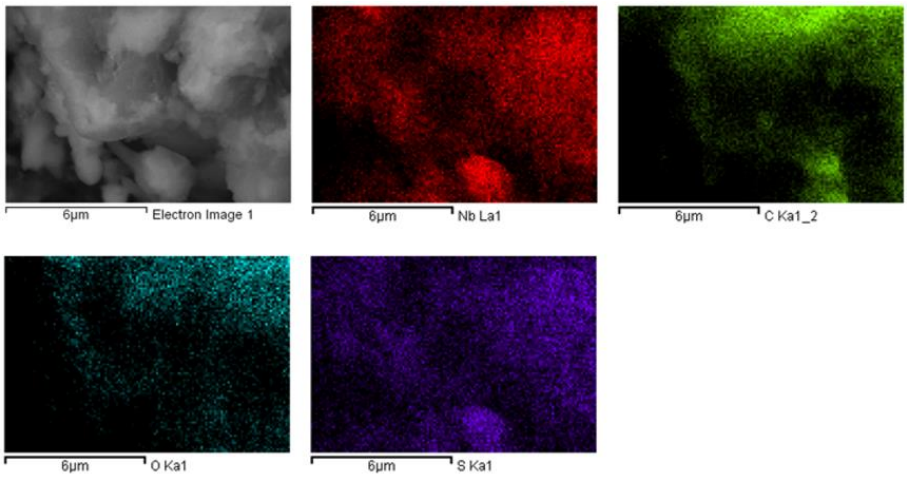
Figura 5.11: Micrografias MEV-FEG dos eletrocatalisadores em estudo.



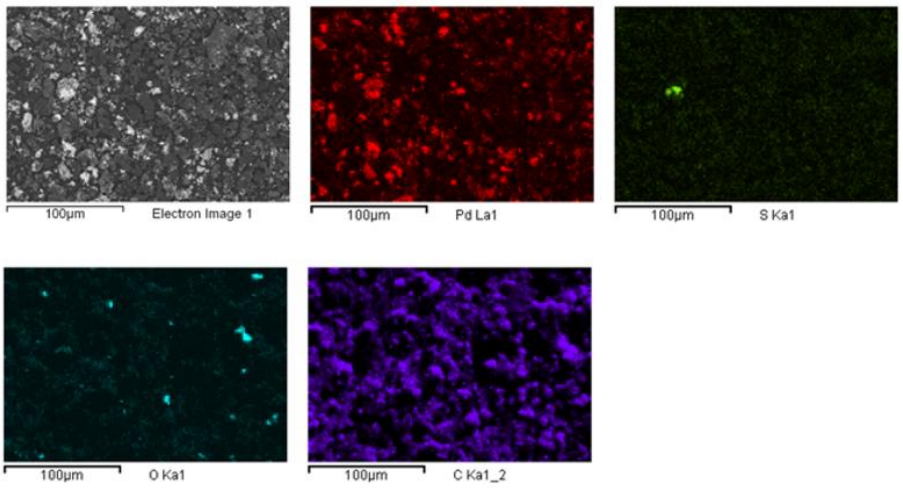
Fonte: Produção da autora.

Figura 5.12: Mapeamento elementar via EDS dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT.

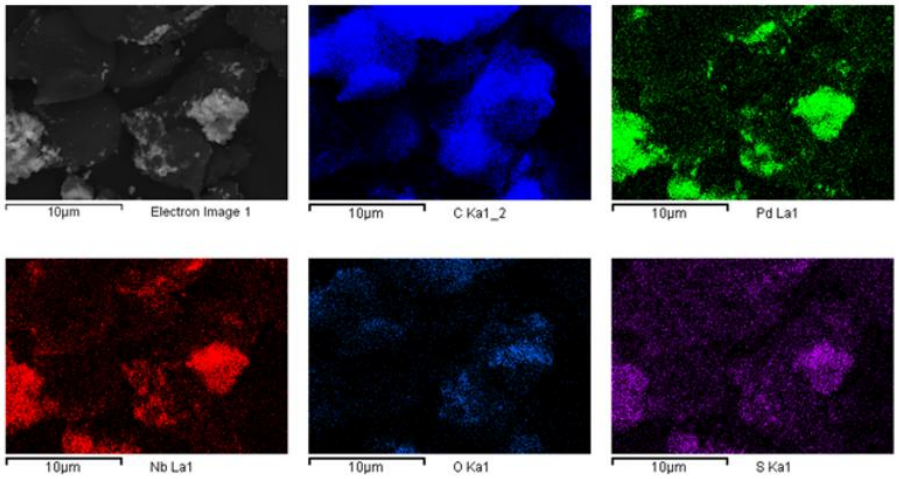
Nb/XC_AT



Pd/XC_AT



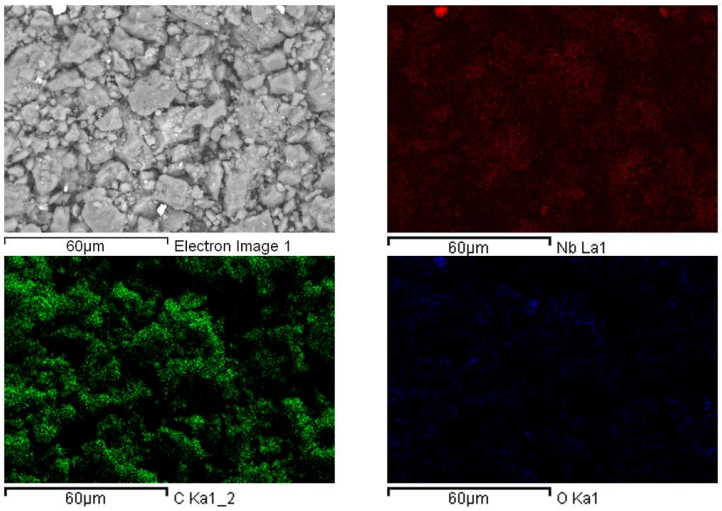
PdNb/XC_AT



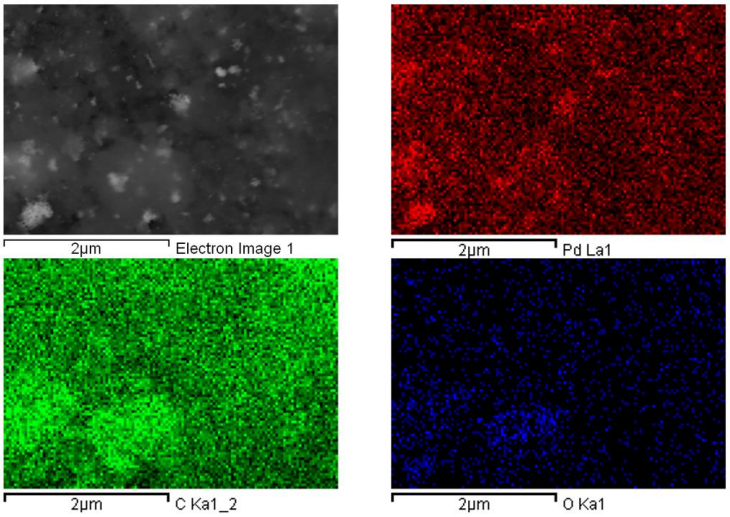
Fonte: Produção da autora.

Figura 5.13: Mapeamento elementar via EDS dos eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

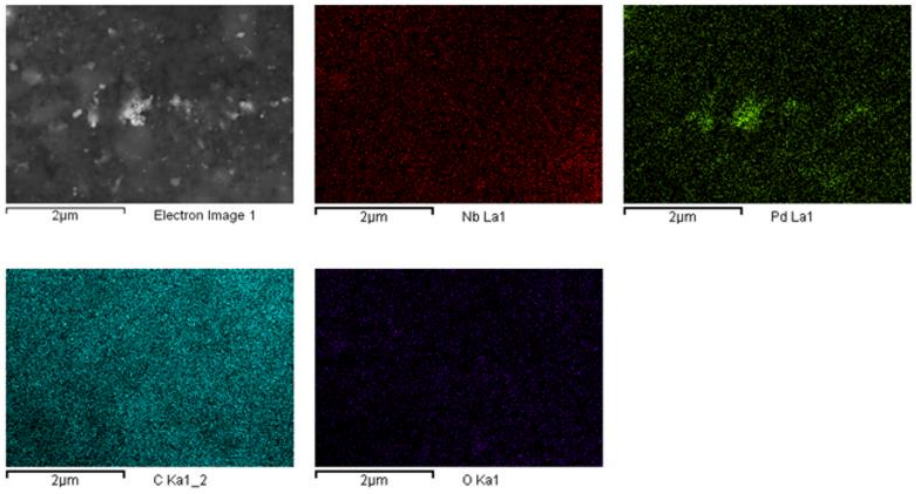
Nb/Vulcan®



Pd/Vulcan®



PdNb/Vulcan®



Fonte: Produção da autora.

Para avaliar a distribuição das nanopartículas na superfície dos eletrocatalisadores, como também calcular o tamanho médio dessas nanopartículas, foram realizadas análises MET. As micrografias MET são apresentadas na Figura 5.14 e seus respectivos histogramas com os valores médios das nanopartículas são apresentados na Figura 5.15.

Observa-se que os eletrocatalisadores de Nb em ambos os suportes não apresentam uma estrutura definida e sim uma amorficidade. Sendo assim não foi possível indicar com exatidão as nanopartículas de Nb.

Os eletrocatalisadores de Pd/XC_AT e Pd/Vulcan® (Figura 5.14 (C) e (D), 5.14 (E) e (F) respectivamente) revelam boa distribuição metálica, ainda que com pequenos aglomerados. No entanto a amostra Pd/XC_AT apresenta as nanopartículas de Pd mais espaçadas entre si (Ver Figura 5.14 (C) e (D)), o que pode conferir a estas maior área superficial. Nas Figura 5.14 (D) e (F) são apresentados os padrões de difração das nanopartículas de Pd, como também as distâncias interplanares das mesmas, sendo elas 2,24 Å para Pd/XC_AT e 2,31 Å para Pd/Vulcan®. O tamanho médio de partículas é de 4,2 nm para Pd/XC AT e 6,4 nm para Pd/Vulcan® (Ver Figura 5.15 (A) e (B), respectivamente).

O eletrocatalisador PdNb/XC_AT (Figura 5.14 (G) e (H)) não apresenta uma boa dispersão metálica. É possível observar aglomerados sem formato definido, sendo este um indicativo que a distribuição de tamanhos de poros do suporte e a síntese via redução por $NaBH_4$, e CTAB como estabilizador de partículas, podem não ter sido eficiente para este sistema.

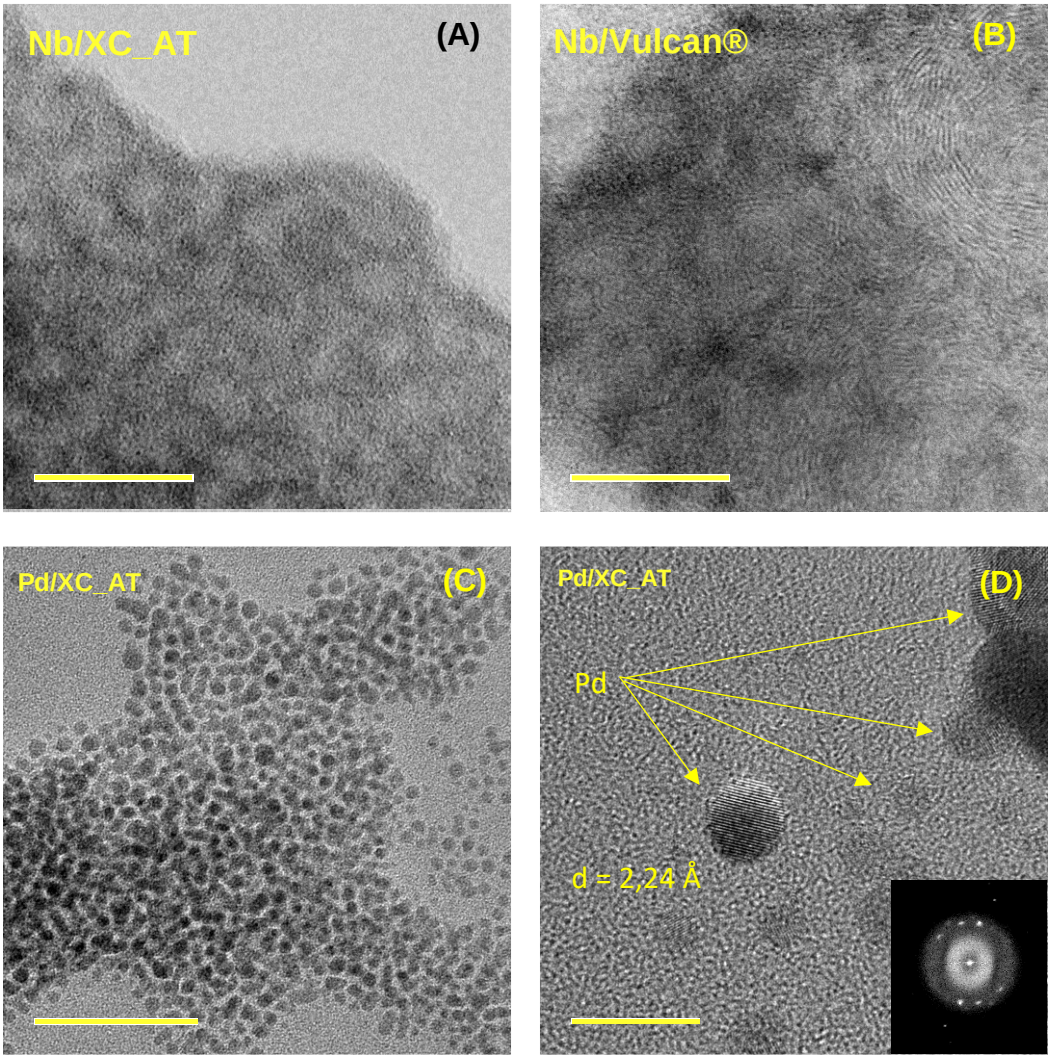
A Figura 5.14 (H) revela as nanopartículas muito próximas, o que pode ser confirmado pelo padrão de difração apresentado em detalhe na figura. A distância interplanar calculada para a amostra PdNb/XC_AT foi 2,23 Å e tamanho médio de partículas foi de 6,0 nm (Ver Figura 5.15 (C)).

A amostra PdNb/Vulcan®, com as micrografias MET apresentadas na Figura 5.14 (I) e (J), foi a amostra que apresentou melhor distribuição de partículas. As partículas se revelam pequenas, em média 3,6 nm (Ver Figura 5.15 (D)), o menor tamanho apresentado entre todos os eletrocatalisadores. É observado que são bem distribuídas e com pouco pontos de aglomeração. Na Figura 5.14 (J) é

mostrada em detalhe a imagem de uma única nanopartícula de Pd. Não é observável outras nanopartículas metálicas ao redor desta, o que pode lhe conferir maior superfície exposta para reação. Tal fato pode ser confirmado pelo difratograma apresentado em detalhe. A distância interplanar calculada para esta nanopartícula de Pd foi de 2,23 Å.

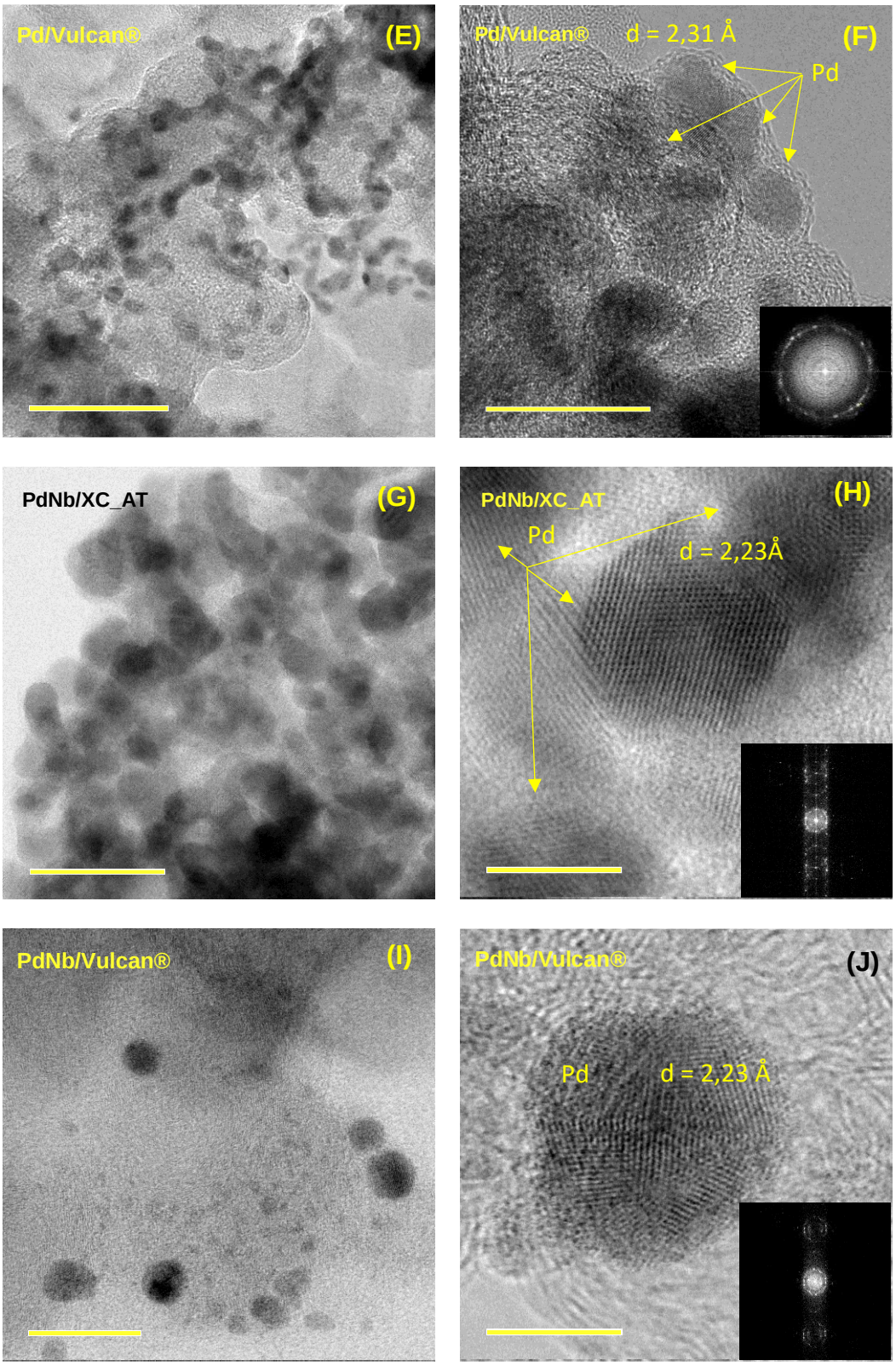
De acordo com a ficha cristalográfica do Pd (JCPDS Nº 00-046-1043) todas as distâncias interplanares calculadas estão associadas ao Pd (111) em 2θ = 40, 119º.

Figura 5.14: Micrografias MET dos eletrocatalisadores desenvolvidos.



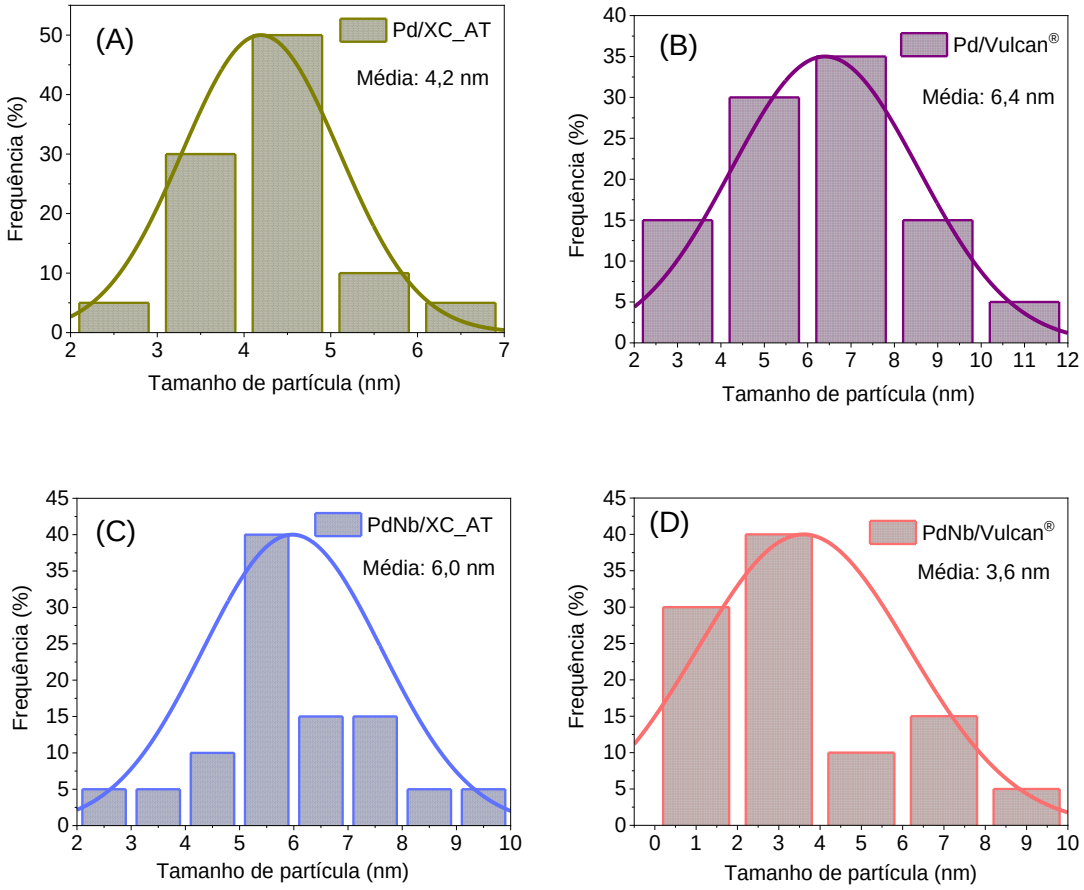
(continua)

Figura 5.15: Conclusão.



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.15: Histograma de distribuição dos tamanhos de partículas nos eletrocatalisados estudados.



(A) Pd/XC_AT; (B) Pd/Vulcan®; (C) PdNb/XC_AT; e (D) PdNb/Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

As características estruturais dos eletrocatalisadores em desenvolvimento também foram avaliados por DRX e os padrões resultantes são apresentados na Figura 5.16.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 5.16 (A) e (B), eletrocatalisadores suportados em XC_AT e Vulcan® respectivamente, o Nb apresenta-se na fase amorfa, o que já havia sido observado por MET, uma vez que não foi possível detectar os picos de Nb e/ou seus óxidos (SOUZA et al., 2020a). Nos padrões DRX das amostras Nb/XC_AT e Nb/Vulcan® é possível

observar um pico em 2θ ~ 25º referente ao plano (002) do suporte catalítico carbonoso.

Quanto às amostras que contém Pd em sua composição, independente do suporte catalítico em estudo, foram verificadas as presenças dos picos Pd (111) em ~ 40º; Pd (200) em ~ 46º; Pd (202) em ~ 68º; e Pd (311) em ~ 82º, referentes ao Pd no sistema cristalino cúbico de face centrada (CFC) (JCPDS Nº 46-1043) (LI et al., 2020a; SAMADI et al., 2023; SOUZA et al., 2020a).

O tamanho do cristalito dos eletrocatalisadores foi calculado por meio da equação de Debye-Scherrer, representada a sequir:

$$\mathrm{L} = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{5.2}$$

Onde:

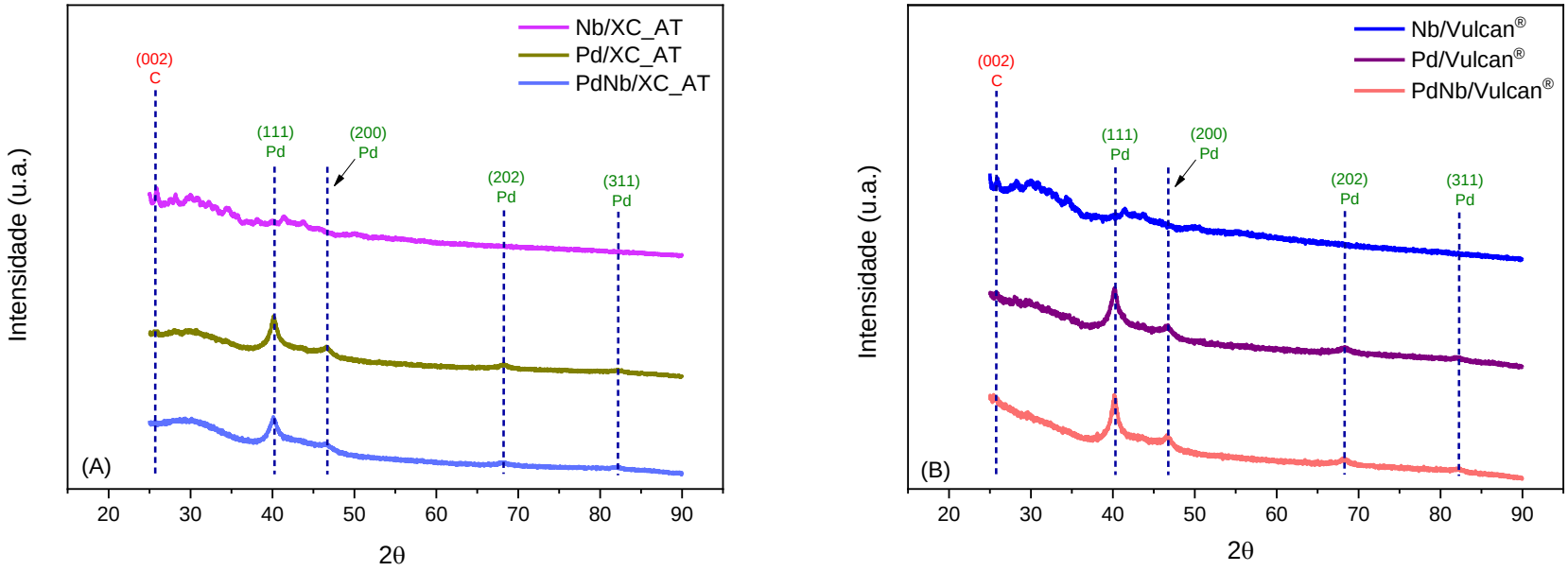
L = Tamanho médio do cristalito

K = Constante de Scherrer (0,94)

λ = Comprimento de onda da radiação utilizada (1,5406Å)

β = Largura a meia altura (FWHM) do pico de difração (Pd (111) em 40º) (LI et al., 2020a)

Figura 5.16: Padrões de difração dos eletrocatalisadores estudados.



(A) Eletrocatalisadores suportados em XC_AT; (B) Eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Os resultados obtidos via cálculo da equação de Debye-Scherrer para o tamanho dos cristalitos, como também os parâmetros utilizados nos cálculos, são apresentados na Tabela 5.9.

O tamanho do cristalito foi realizado levando em consideração o FWHM *(Full Width at Half Maximum* ou largura a meia altura*)* do pico Pd (111) em aproximadamente 2θ ~ 40º. Desta forma, foram realizados os cálculos somente para os eletrocatalisadores que contém Pd em sua composição, uma vez que este é o catalisador principal e o Nb atua como co-catalisador.

Tabela 5.9: Tamanho do cristalito Calculado via equação de Debye-Scherrer.

Eletrocatalisador	**FWHM**	**2θ**	**Tamanho do cristalito (nm)**
Pd/Vulcan®	1,10887	40,21334	7,9
Pd/XC_AT	1,09038	40,17218	8,1
PdNb/Vulcan®	0,97588	40,21044	9,0
PdNb/XC_AT	1,19278	40,15348	7,4

Fonte: Produção da autora.

As amostras Pd/Vulcan® e Pd/XC_AT apresentaram um tamanho médio de cristalito de 8 nm, no entanto os valores de tamanho de cristalito para os eletricatalisadores PdNb/Vulcan® e PdNb/XC_AT apresentaram-se um pouco discrepantes, sendo 9,0 nm para PdNb/Vulcan® e 7,4 para PdNb/XC_AT. Desta forma é possível inferir que a interação metal-suporte aconteceu de forma diferente no caso dos eletrocatalisadores bimetálicos, como já observado em MEV-FEG.

Logo, o menor tamanho de cristalito pode ser um indício da não vastidão metálica no eletrocatalisador, como também um indício do baixo grau de cristalinidade

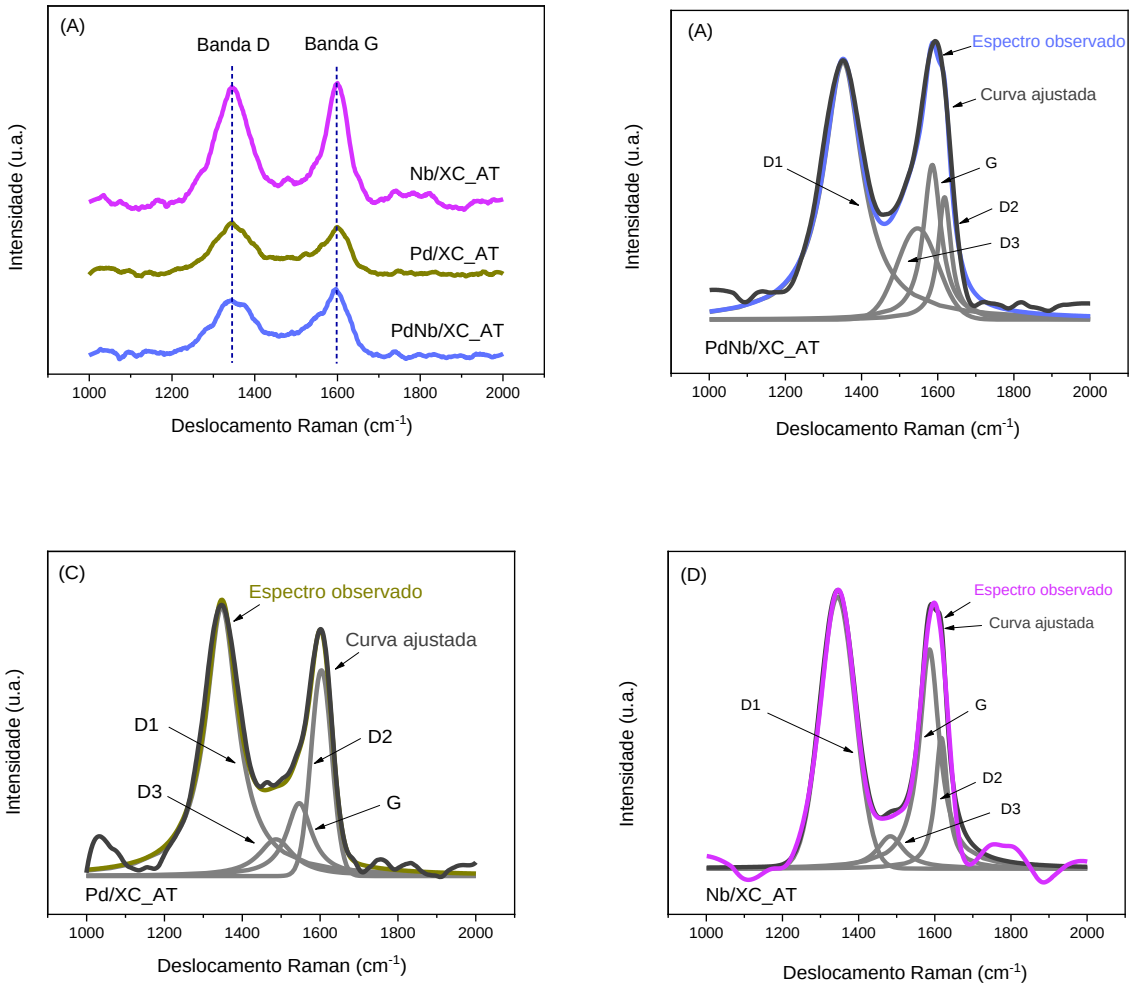
indicando assim, que a síntese pode não ter sido eficiente em um suporte com área superficial microporosa alta, como a apresentada pelo XC_AT.

Objetivando avaliar o grau de desordem estrutural dos eletrocatalisadores, estes foram analisados por espectroscopia Raman.

Todos os eletrocatalisadores apresentaram a banda D e G em 1342,59 e 1598,23 cm^{-1}, respectivamente, como pode ser observado na Figura 5.17 (A) e 5.18 (A). Para o cálculo da relação I_D/I_G, foram utilizadas as funções Lorentziana ou Gaussiana, de cada amostra, e tais resultados são apresentados na Tabela 5.10. Também são apresentados os valores I_D/I_G dos suportes catalíticos para efeito de comparação. As deconvoluções de todos os eletrocatalisadores são apresentadas na Figura 5.17 (B), (C) e (D) e 5.18 (B), (C) e (D). Para o cálculo das relações I_D/I_G foram utilizados os picos D1 e G dos respectivos eletrocatalisadores (SADEZKY et al., 2005) (Ver seção 5.1.2.1 e apêndice A).

Observa-se que após o carregamento das nanopartículas metálicas em ambos os suportes catalíticos, as relações I_D/I_G dos eletrocatalisadores apresentam-se menores se comparadas com as relações I_D/I_G dos suportes catalíticos. Tal fato é um indicativo de que após a síntese os defeitos estruturais presentes nas estruturas dos suportes foram consumidos como pontos de nucleação para a deposição das nanopartículas (LEE et al., 2020). No entanto o eletrocatalisador PdNb/Vulcan® apresentou um aumento na relação I_D/I_G para 3,55. Esse aumento na relação I_D/I_G pode ser atribuído a presença do Nb amorfo e a forma com que este está distribuído na superfície do suporte (SOUZA et al., 2020a). Tal resultado corrobora com os resultados de MEV-FEG e DRX. O Nb, como co-catalisador ou metal auxiliar, deve impulsionar a taxa de transferência de elétrons por meio do mecanismo bifuncional, onde o Nb deve fornecer espécies contendo oxigênio que atuam como oxidante químico , oxidando o CO a CO_2, e liberando o sítio catalítico (SOUZA et al., 2020a, 2021). Desta forma é possível inferir que a transferência de elétrons se dará de forma mais eficaz no eletrocatalisador PdNb/Vulcan®.

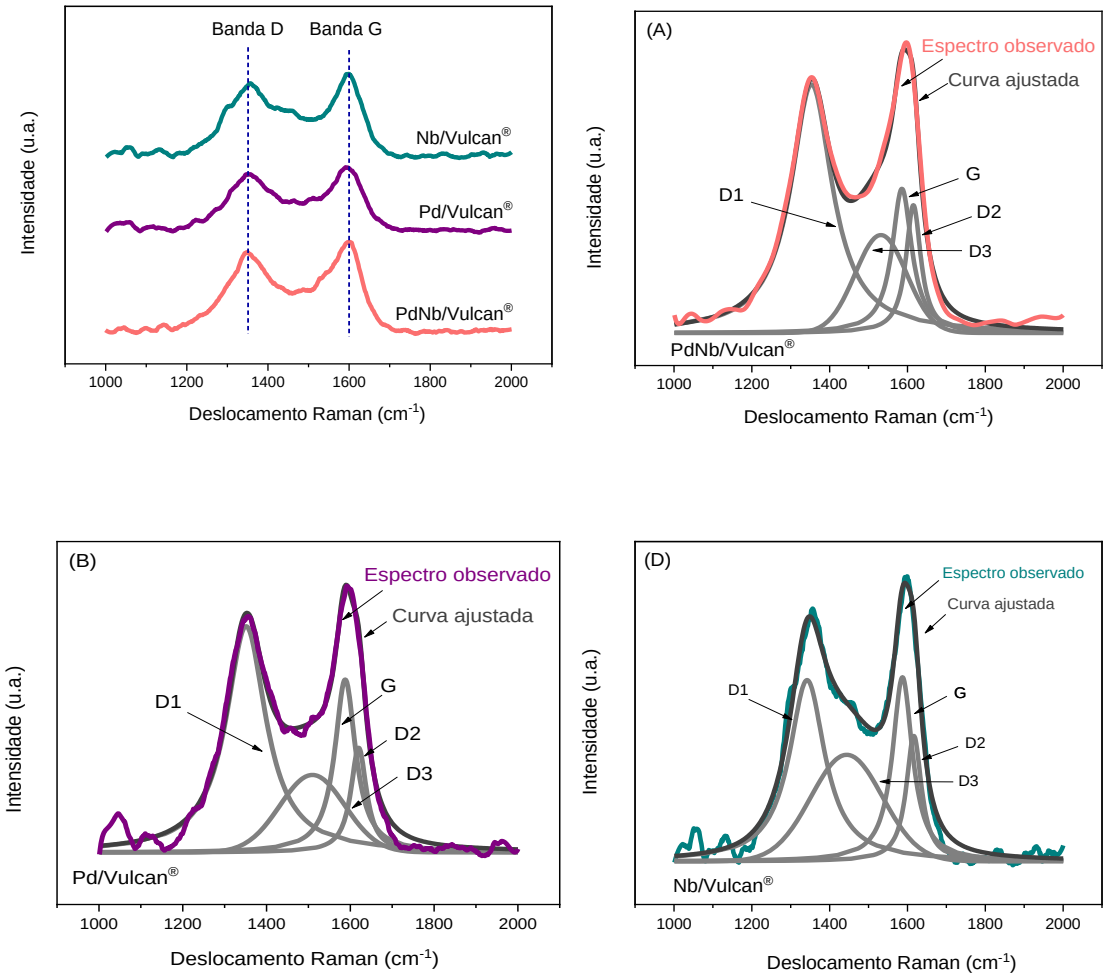
Figura 5.17: Espectros Raman dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT.



(A) Espectros Raman de todos os eletrocatalisadores suportados em XC_AT, e deconvoluções de (B) PdNb/XC_AT; (C) Pd/XC_AT e (D) Nb/XC_AT.

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.18 Espectros Raman dos eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.



(A) Espectros Raman de todos os eletrocatalisadores suportados em Vulcan®, e deconvoluções de (B) PdNb/ Vulcan®; (C) Pd/ Vulcan® e (D) Nb/ Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.10: Valores da banda D e G, e relação de intensidade I_D/I_G dos eletrocatalisadores estudados.

Eletrocatalisador	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
XC_AT	1342,59	1598,23	4,81
Vulcan®			2,49
PdNb/XC_AT			3,45
Pd/XC_AT			2,86
Nb/XC_AT			2,66
PdNb/Vulcan®			3,55
Pd/Vulcan®			2,40
Nb/Vulcan®			1,19

Fonte: Produção da autora.

5.3.2 Avaliação da superfície dos eletrocatalisadores via ângulo de contato e XPS e análise elementar dos eletrocatalisadores via XPS

O estudo da hidrofilicidade dos eletrocatalisadores, foi realizado utilizando-se da técnica de ângulo de contato e os resultados são apresentados na Tabela 5.11. Na mesma Tabela também são apresentados os valores de ângulo de contato dos suportes catalíticos estudados para efeito de comparação.

De acordo com os resultados apresentados, o Nb aumenta o ângulo de contato, tornando o material mais hidrofóbico (repele a água), como pode ser observado nos eletrocatalisadores Nb/XC_AT e Nb/Vulcan®. Já os eletrocatalisadores de Pd, possuem ângulo de contato menor, como pode ser observado no Pd/XC_AT e Pd/Vulcan®, portanto, são materiais mais hidrofílicos (atraem a água). Nos eletrocatalisadores bimetálicos, PdNb/XC_AT e PdNb/Vulcan®, observa-se de forma mais clara o efeito das proporções de Nb e Pd na hidrofilicidade dos eletrocatalisadores. A amostra PdNb/XC_AT apresenta um ângulo de contato de 32,7 ± 3,9º, ao passo que a amostra PdNb/Vulcan® possui um ângulo de contato de 27,1 ± 1, 4º. Tais resultados inferem que a quantidade de metais na superfície

do eletrocatalisador não corresponde à teórica (10% de cada) e que o processo de síntese, porosidade e estrutura do suporte influencia no material.

Levando em consideração que o Nb por ser mais hidrofóbico e consequentemente confere a um material maior hidrofobicidade, é possível inferir que o PdNb/XC_AT será menos efetivo na oxidação de espécies intermediárias durante as reações de oxidação do etanol se comparado ao PdNb/Vulcan® e Pd/Vulcan® (SOUZA et al., 2020a, 2021). Tais resultados chamam atenção para a influência do co-catalisador no sistema.

Tabela 5.11: Ângulo de contato médio e erro padrão obtidos para cada material.

Amostra	Ângulo de contato (°)
Vulcan®	48,0 ± 1,5
XC_AT	20,5 ± 0,9
Nb/Vulcan®	61,0 ± 1,4
Nb/XC_AT	23,0 ± 0,5
Pd/Vulcan®	17,3 ± 0,7
Pd/XC_AT	16,7 ± 0,5
PdNb/Vulcan®	27,1 ± 1,4
PdNb/XC_AT	32,7 ± 3,9

Fonte: Produção da autora.

O estado de valência da superfície dos elementos metálicos na superfície dos eletrocatalisadores, assim como sua composição, foram estudados por meio da técnica de XPS.

A composição elementar, em at.%, presente nos materiais são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Composição elementar dos elementos dos eletrocatalisadores estudados.

Eletrocatalisador	Composição (at.%)					
	Pd	Nb	C	O	N	S
Vulcan®	-	-	99,33	0,67	-	-
XC_AT	-	-	92,13	7,27		0,60
Nb/Vulcan®	-	1,05	89,93	5,69	3,32	-
Nb/XC_AT	-	2,01	84,76	9,60	3,63	-
Pd/Vulcan®	1,59	-	90,60	5,95	1,85	-
Pd/XC_AT	3,72	-	81,02	12,20	3,07	-
PdNb/Vulcan®	0,86	0,34	91,77	5,65	1,37	-
PdNb/XC_AT	2,90	4,91	64,34	26,53	1,32	-

Fonte: Produção da autora.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 são apresentados os espectros XPS dos eletrocatalisadores. Como pode ser observado em todas as amostras, o sinal Nb 3d é atribuído a dois dupletos, Nb $3d_{5/2}$ em aproximadamente 209,58 eV, e Nb $3d_{3/2}$ em aproximadamente 206,98 eV. Ambos os dupletos são atribuídos ao óxido de Nb (Nb_2O_5) (FERNANDES et al., 2019).

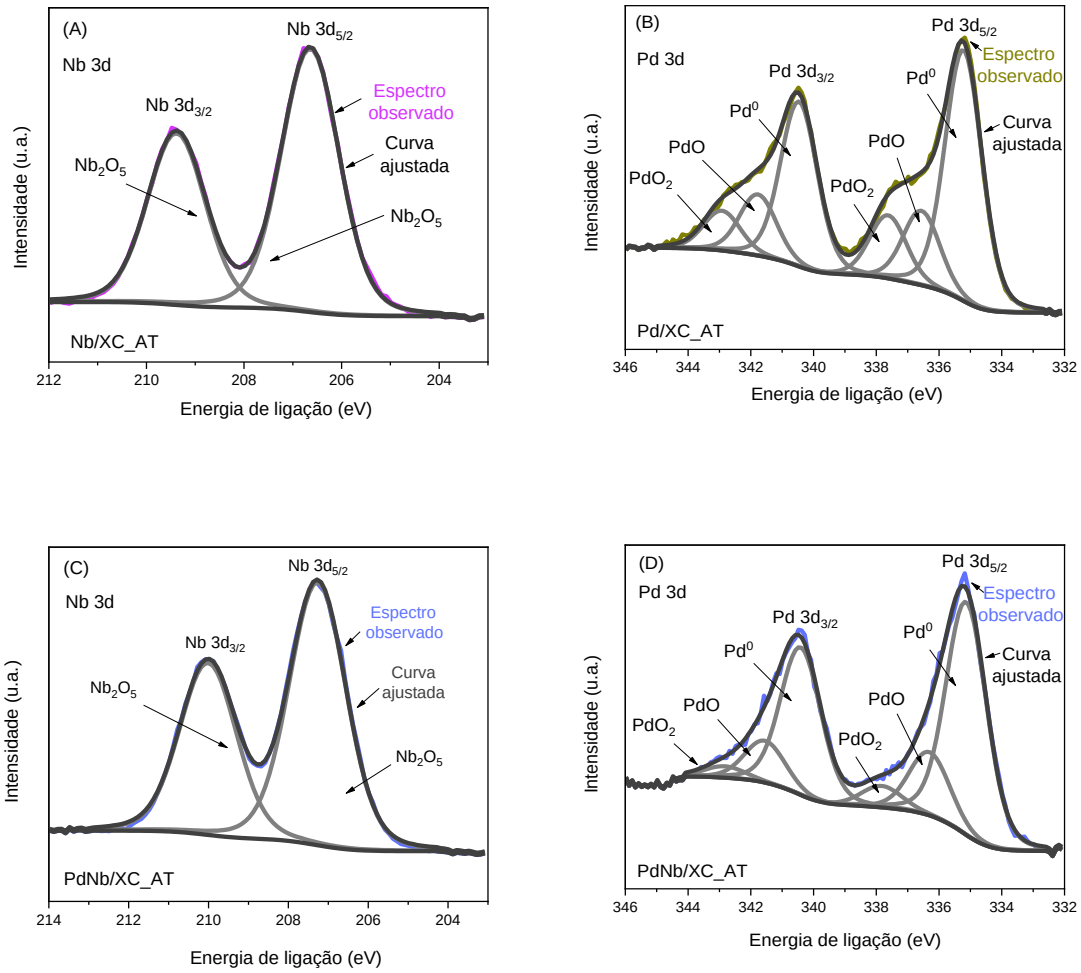
O sinal de Pd 3d, em todas as amostras, pode ser atribuído a dois dupletos: em aproximadamente 340,48 eV para Pd $3d_{3/2}$, e em aproximadamente 335 eV para Pd $3d_{5/2}$. Ambos os dupletos mencionados são referentes ao Pd^0 (LI et al., 2020a).

É possível observar outros dupletos nas amostras contendo Pd. Especificamente na Figura 5.20 (B) e (D), esses dupletos aparecem menores. São eles: em aproximadamente 342,98 eV e 337,58 eV referente ao PdO_2; e em 341,78 eV e 336,58 eV referente ao PdO (LI et al., 2020a; SOUZA et al., 2020a).

No entanto, para a amostra Pd/Vulcan® (Figura 5.21 (b)) e PdNb/Vulcan® (Figura 5.21 (D)), todos esses dupletos aparecem em intensidades mais alta. Este comportamento é atribuído a maior quantidade de fases de PdO_2 e PdO (SOUZA et al., 2021).

Para os eletrocatalisadores bimetálicos, o C é mais oxidado no eletrocatalisador que contém uma maior quantidade de Nb, como pode ser observado na Tabela 5.12, no caso o eletrocatalisador PdNb/XC_AT. Este resultado corrobora com os resultados apresentados pela técnica de ângulo de contato.

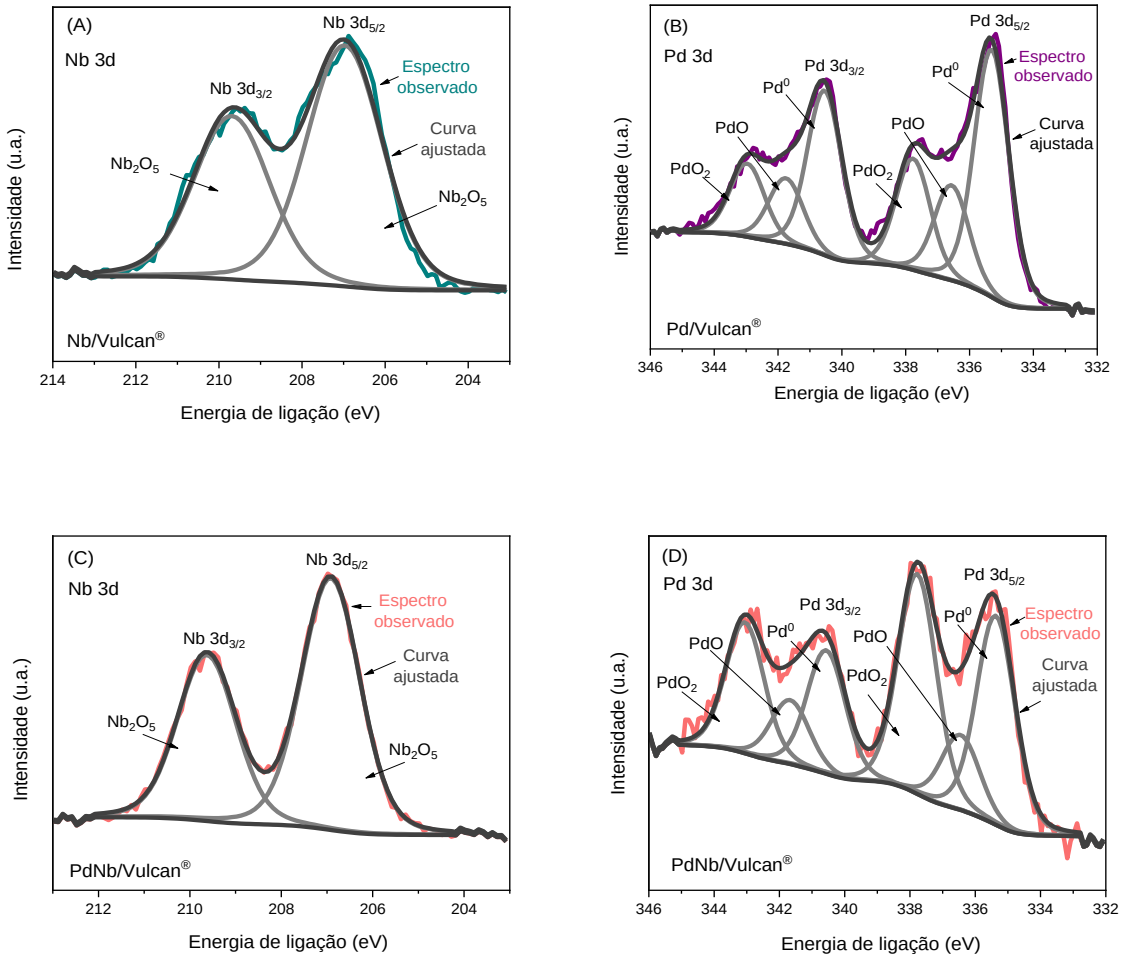
Figura 5.19: Espectros XPS de alta resolução dos eletrocatalisasores suportados em XC_AT.



Deconvolução dos picos (A) Nb 3d – Nb/XC_AT; (B) Pd 3d – Pd/XC_AT; (C) Nb 3d – PdNb/XC_AT e (D) Pd 3d - PdNb/XC_AT.

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.20: Espectros XPS de alta resolução dos eletrocatalisasores suportados em Vulcan®.



Deconvolução dos picos (A) Nb 3d – Nb/Vulcan®; (B) Pd 3d – Pd/ Vulcan®; (C) Nb 3d – PdNb/ Vulcan® e (D) Pd 3d - PdNb/ Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

5.3.3 Avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores desenvolvidos

Os eletrocatalisadores desenvolvidos tiveram suas propriedades analisadas eletroquimicamente. É importante destacar que as curvas apresentadas a seguir foram normalizadas de acordo com a massa de metal, Pd (para os eletrocatalisadores Pd/XC_AT, Pd/Vulcan®, PdNb/XC_AT e PdNb/Vulcan®) ou Nb (Nb/XC_AT e Nb/Vulcan®), presente na superfície de cada WE. A normalização foi realizada de acordo com os resultados de XPS apresentados na Tabela 5.12.

Na Tabela 5.2 os resultados são apresentados em at.%, desta forma, foi realizada uma conversão para wt.%, e então foi calculada a quantidade de cada metal em mg presente em cada WE, levando em consideração a massa de eletrocatalisador utilizada para o preparo da dispersão eletrocatalítica e a quantidade desta dispersão depositada na superfície do WE (ver Seção 4.3).

Os valores, em mg, utilizados na normalização e seus respectivos valores em wt.% são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Quantidade de metal presente no WE.

Eletrocatalisador	**Metais**			
	Pd (mg)	**Pd (wt.%)**	**Nb (mg)**	**Nb (wt.%)**
Nb/Vulcan®	-	-	0,01163	7,42
Nb/XC_AT	-	-	0,02078	13,25
Pd/Vulcan®	0,01925	12,27	-	-
Pd/XC_AT	0,03861	24,63	-	-
PdNb/Vulcan®	0,01076	6,86	0,003716	2,37
PdNb/XC_AT	0,04081	26,03	0,02104	13,42

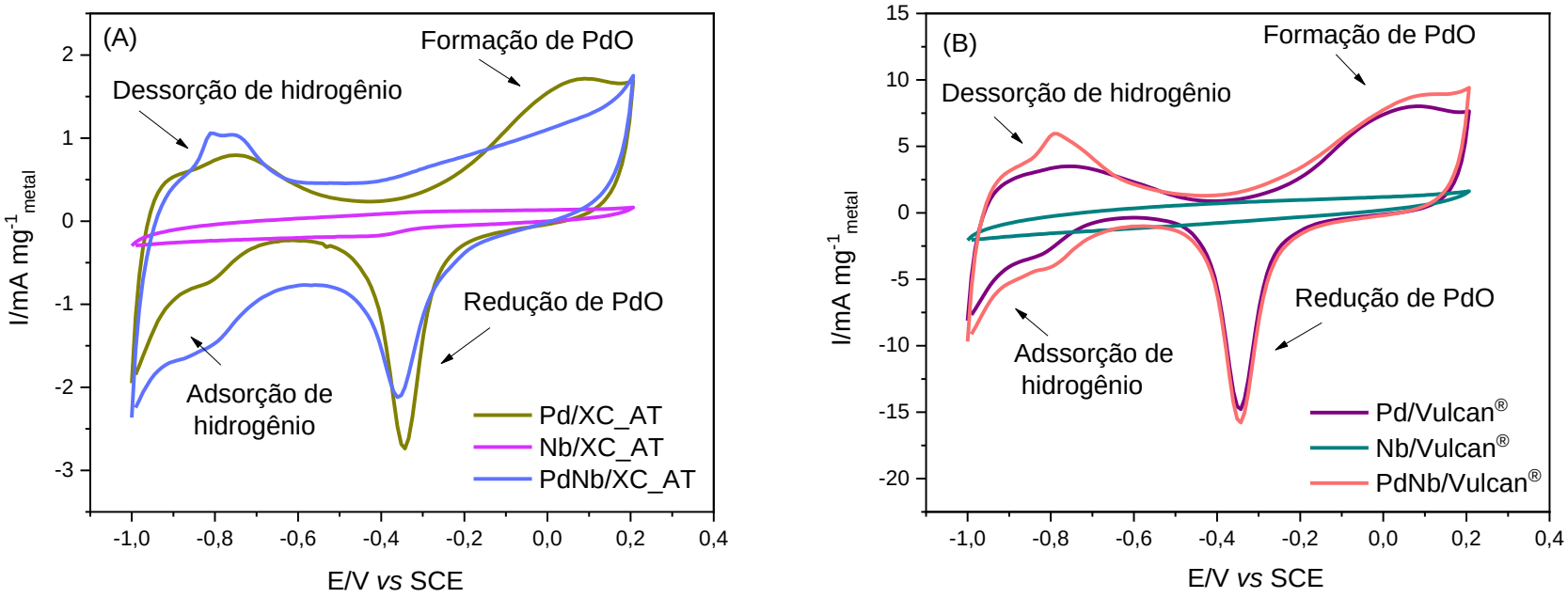
Fonte: Produção da autora.

Na Figura 5.21 são apresentados os perfis voltamétricos (VC) dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT (A) e Vulcan® (B) em KOH 1,0 mol L^{-1} em taxa de varredura de 20 mVs^{-1}. Os eletrocatalisadores Nb/XC_AT e Nb/Vulcan® não apresentaram atividade eletroquímica significativa, no entanto o contrário pode ser observado para os eletrocatalisadores que possuem Pd em sua

composição. Tais eletrodos apresentam perfis característicos de eletrodos de Pd em solução alcalina (MOURA SOUZA et al., 2018).

Para os eletrocatalisadores contendo Pd observou-se a formação de PdO em torno de +0,1V a +0,2V e redução de PdO em torno de -0,2V a -0,4V, com adsorção de hidrogênio em torno de -0,8V a -1,0V, e dessorção de hidrogênio por volta de -0,6V a -0,9V (SOUZA et al., 2021). As regiões citadas foram apresentadas de forma mais intensa nos eletrocatalisadores Pd/XC_AT e PdNb/Vulcan®, sendo assim, a ECSA para esse eletrocatalisadores é maior.

Figura 5.21: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1}.



Curvas voltamétricas de (A) eletrocatalisadores suportados em XC_AT; (B) eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

Na Figura 5.22 são apresentados os perfis voltamétricos (VC) dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT (A) e Vulcan® (B), em KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}, com taxa de varredura de 20 mVs^{-1}. Mais uma vez foi observado que os eletrocatalisadores Nb/XC_AT e Nb/ Vulcan® não apresentaram atividade eletroquímica significativa, logo, individualmente não contribuem para a eletro-oxidação do etanol.

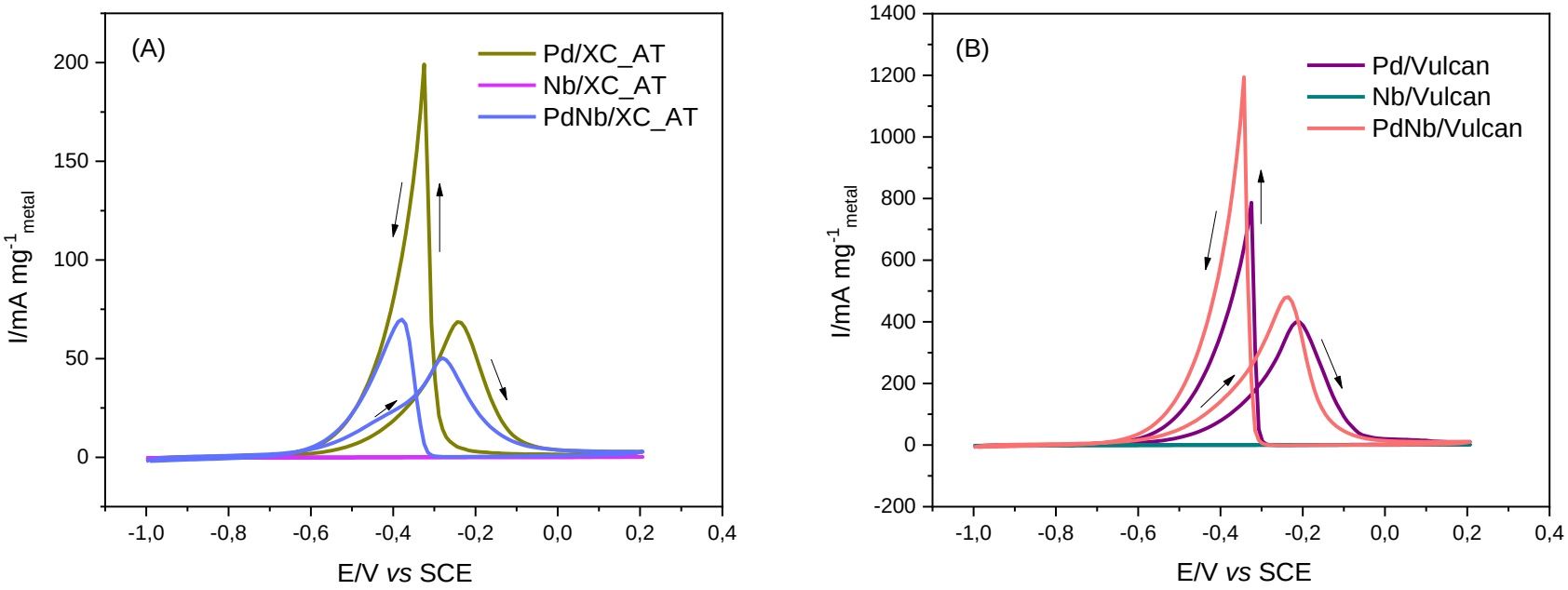
O potencial de início de reação e o pico de densidade de corrente do Pd dos eletrocatalisadores que possuem atividade são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Potencial de início de reação e o pico de densidade de corrente do Pd dos eletrocatalisadores estudados.

Eletrocatalisador	Potencial de início (V)	Pico de densidade de corrente (mA mg^{-1}_{Pd})
Pd/XC_AT	-0,95	199,18
PdNb/XC_AT	-0,92	69,88
Pd/Vulcan®	-0,91	787,89
PdNb/Vulcan®	-0,95	1187,21

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.22: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}.



Curvas voltamétricas de (A) eletrocatalisadores suportados em XC_AT; (B) eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

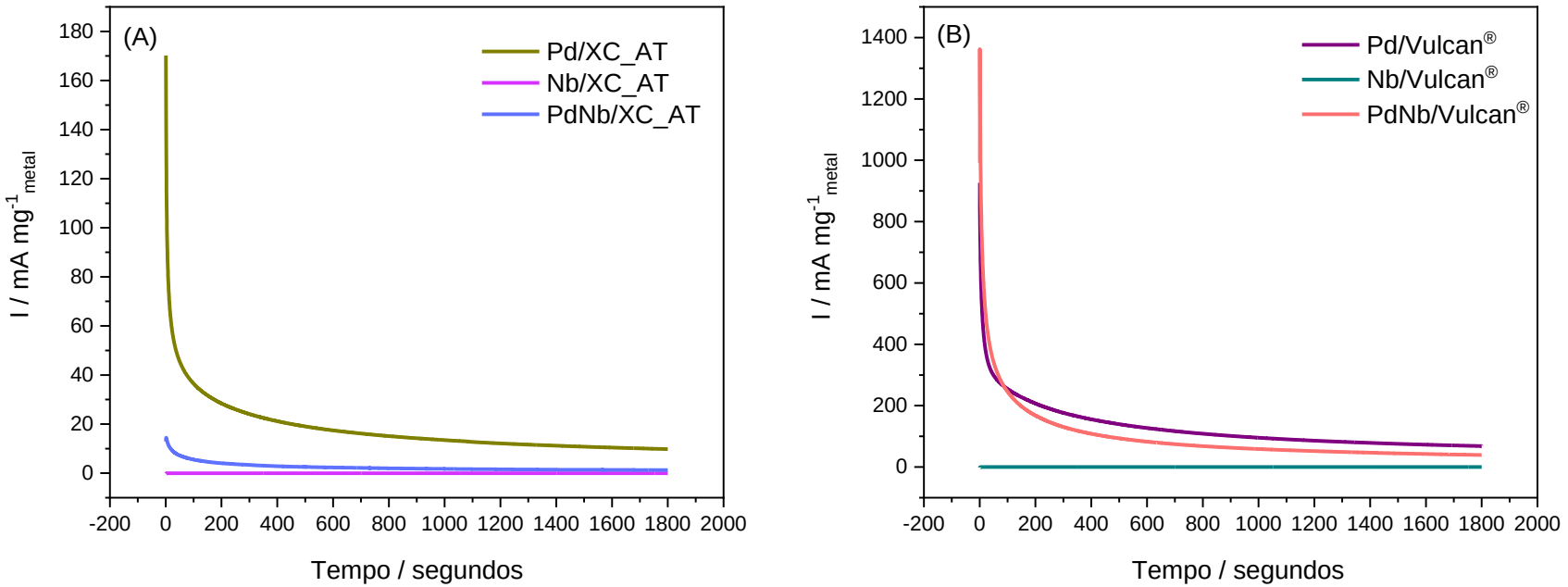
Entre os eletrocatalisadores suportados em XC_AT a amostra Pd/XC_AT apresentou um potencial de início mais negativo (-0,95 V) e pico de densidade de corrente maior (199,18 mA mg^{-1}_{Pd}). Já entre os eletrocatalisadores suportados em Vulcan®, a amostra PdNb/Vulcan® apresentou menor potencial de início (-0,95 V) e maior pico de densidade de corrente (1187,21 mA mg^{-1}_{Pd}). Todas as amostras apresentaram o pico de oxidação do etanol em torno de -0,4 E/V *vs* SCE.

O eletrocatalisador PdNb/Vulcan® apresentou o melhor desempenho eletroquímico para oxidação do etanol, sendo tal desempenho 5,96 vezes maior que o desempenho apresentado pelo eletrodo Pd/XC_AT. Entre os eletrocatalisadores suportados em XC_AT, o eletrodo Pd/XC_AT foi o eletrocatalisador que melhor apresentou atividade eletrocatalítica. É importante destacar que nos dois melhores eletrodos, os picos de densidade de corrente apresentado pelas amostras, tanto a varredura de potencial direta, entre -0.3 e -0,2V, e a varredura reversa, em torno de -0,4V, foram maiores que nos outros eletrocatalisadores em estudo. Tal observação é importante uma vez que a formação de espécies intermediárias absorvidas na superfície do eletrocatalisador não impede a adsorção de moléculas de etanol na varredura reversa. Como o eletrocatalisador PdNb/Vulcan® apresentou um resultado superior à amostra Pd/XC_AT, é possível inferir que a presença de Nb_2O_5 contribui para a oxidação de intermediários por meio do seguinte mecanismo bifuncional (MOURA SOUZA et al., 2018).

$$Pd\text{-}CO_{ads} + 2Nb_2O_5\text{-}OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H_2O + Nb_2O_5 \quad (5.3)$$

A Figura 5.23 apresenta as respostas cronoamperométricas referentes à atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores suportados em XC_AT e Vulcan® em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}. Como esperado os eletrocatalisadores Nb/XC_AT e Nb/Vulcan® não apresentaram atividade eletroquímica significativa.

Figura 5.23: Curvas cronoamperometricas dos eletrocatalisadores em estudo em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1}.



Curvas voltamétricas de (A) eletrocatalisadores suportados em XC_AT; (B) eletrocatalisadores suportados em Vulcan®.

Fonte: Produção da autora.

De acordo com as curvas apresentadas, nos eletrocatalisadores que possuem Pd em sua composição, houve uma expressiva geração de corrente oriunda da oxidação do etanol nos primeiros segundos de reação, seguida por uma diminuição de corrente, atribuído ao envenenamento do Pd por subprodutos da EOR. Sendo assim, a superfície do WE fica recoberta por subprodutos da EOR, levando a um bloqueio de sítios ativos para reação, dificultando a transferência de elétrons e consequentemente reduzindo a eficiência do eletrocatalisador (GERALDES et al., 2013).

A estabilidade da corrente é atingida quando a taxa de oxidação do etanol se equipara com a taxa de dessorção dos subprodutos. Esse fenómeno é conhecido como envenenamento do eletrocatalisador.

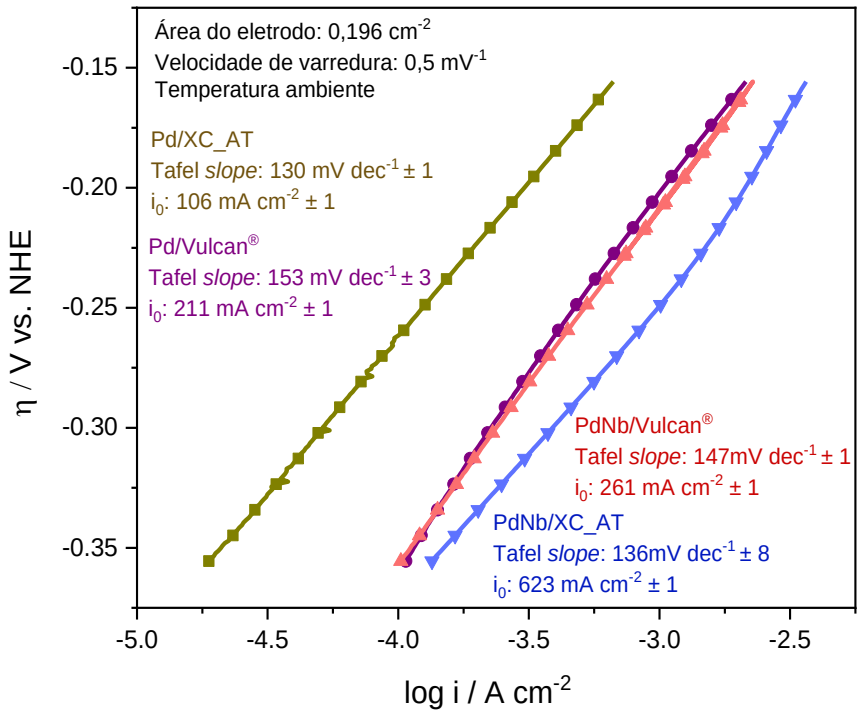
Analisando os eletrocatalisadores suportados em XC_AT, observa-se que o eletrodo Pd/XC_AT apresentou uma maior geração de corrente, enquanto para os eletrocatalisadores suportados em Vulcan®, o eletrocatalisador Pd/Vulcan® apresentou uma corrente em 1800 segundos, 1,74 vezes maior que PdNb/Vulcan®. De acordo com os espectros XPS apresentados na Figura 5.20, a superfície do PdNb/Vulcan® possui maior quantidade de espécies oxigenadas, o que confere ao material maior hidrofobicidade (SOUZA et al., 2020b). Tal fato pode ser confirmado pelos resultados apresentados pela técnica de ângulo de contato apresentados na Tabela 5.11. De acordo com a técnica de ângulo de contato, o PdNb/Vulcan® é mais hidrofóbico que o Pd/Vulcan®, sendo que o PdNb/Vulcan® apresenta um ângulo de contato de 32,7º ± 3,9, e o Pd/Vulcan® possui um valor de 17,3º ± 0,7.

Outro ponto importante é a distribuição e tipos de poros presentes nos suportes, resultado apresentado pela Fisissorção de N_2 dos suportes catalíticos. O Vulcan® apresenta uma maior quantidade de mesoporos que o XC_AT, o que acaba facilitando a acessibilidade tanto dos metais quanto do combustível na superfície do material. Logo, a morfologia dos suportes possui uma grande influência no desempenho eletroquímicos dos eletrocatalisadores.

Objetivando entender o efeito do Nb no Pd, foram realizados estudos dos estados pseudo-estacionário utilizando-se de voltametria de varredura linear com taxa de

varredura de 0,5 mV s^{-1}, e os resultados são apresentados na Figura 5.24 e na Tabela 5.15. A inclinação Tafel (Tafel *slope*) EOR via VL foi calculada apenas para os eletrocatalisadores que apresentaram respostas eletroquímicas por VC e CA.

Figura 5.24: InclinaçãoTafel EOR por VL dos eletrocatalisadores estudados em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol $L^{-1.}$



Fonte: Produção da autora.

A inclinação Taffel obtida foi avaliada de acordo com a Equação 5.4, a seguir:

$$\eta = -\frac{2.303^{o}RT}{\beta F} x log\ i_0 + \frac{2.303^{o}RT}{\beta F}\ x\ logi \qquad (5.4)$$

Sendo:

η = sobrepotencial

β = coeficiente de simetria ou coeficiente de transferência no ânodo

i_0 = densidade de corrente de troca

i = densidade de corrente

R = constante universal dos gases

F = constante de Faraday

T = temperatura

De acordo com as curvas Tafel apresentadas, os eletrocatalisadores que apresentaram maior i_0 foram os eletrocatalisadores que possuem o Nb como co-catalisador (PdNb/XC_AT e PdNb/Vulcan®), logo, a maior transferência de elétrons acontece em eletrocatalisadores que possuem o co-catalisador Nb. A atividade catalítica é melhorada por meio do efeito eletrônico, que diminui a interação do Pd com possíveis espécies envenenadoras, pois o Nb eleva a taxa de transferência de elétrons, devido à proximidade dos compostos de Pd e Nb (mecanismo bifuncional) (NANDENHA et al., 2013). Na Tabela 5.15 são apresentados os valores de i_0 e Tafel *slope* de cada eletrocatalisador.

Tabela 5.15: Valores de i_0 e Tafel *slope* dos eletrocatalisadores estudados.

Eletrocatalisador	**i_0 (mA cm^{-2})**	**Tafel *slope* (mV dec^{-1})**
Pd/XC_AT	106 ± 1	130 ± 1
PdNb/XC_AT	623 ± 1	136 ± 8
Pd/Vulcan®	211 ± 1	153 ± 3
PdNb/Vulcan®	261 ± 1	147 ± 1

Fonte: Produção da autora.

Outro ponto não menos importante é a inclinação das retas, que está associada a quantidade de energia necessária para iniciar uma reação EOR. De acordo com as inclinações Tafel apresentadas na Figura 5.25, os eletrocatalisadores Pd/XC_AT e PdNb/Vulcan® também apresentaram a menor inclinação Tafel, logo, é possível inferir que a quantidade de corrente obtida em baixos potenciais para esses catalisadores é maior se comparada ao Pd/XC_AT e PdNb/Vulcan® (SOUZA et al., 2020a).

6 CONCLUSÃO

A obtenção do XC se mostrou eficiente por meio do sistema TF e utilizando-se o tanino como precursor de carbono. É importante destacar também o fato de o tanino ser uma matéria prima de origem natural, orgânica e renovável, e que pode ser extraído da Acácia. O Brasil é o maior produtor da Acácia no mundo.

A síntese dos suportes catalíticos XC acidificadas com CH_3COOH e H_2SO_4 mostrou-se eficiente no sentido de obter géis de carbono com propriedades distintas podendo ser facilmente modificados de acordo com a aplicação desejada. O processo de ativação do XC mostrou-se altamente eficiente, uma vez que aumentou a área superficial (S_{BET}) de 1158 m^2/g (XC) para 1726 m^2/g (XC_AT), um aumento de 49%, sem modificar a estrutura tridimensional característica do XC.

Ambos os suportes catalíticos em estudo, XC_AT e Vulcan® XC72R, são materiais carbonáceos com propriedades interessantes do ponto de vista catalítico para serem aplicados como suporte. No entanto o XC_AT apresentou uma relação I_D/I_G maior, fato confirmado pela maior amorficidade apresentada por DRX; apresentou também pH alcalino, contrapondo assim com o pH ácido dos metais; e maior variedade de grupos funcionais. Já o Vulcan® XC72R apresentou maior estabilidade térmica que o XC_AT em altas temperaturas. No entanto, a presente tese objetiva o desenvolvimento de suporte catalítico aplicados em células a combustível do tipo ADEFC, sendo assim, este fato não interfere na aplicabilidade proposta para o suporte, já que este tipo de célula a combustível trabalha a baixas temperaturas.

A quantidade e distribuição dos mesoporos no XC_AT pode não ter sido suficientes, uma vez que são os mesoporos que dão acessibilidade aos metais para se impregnarem no suporte e dão acessibilidade ao eletrólito durante uma reação eletroquímica, o que de fato aconteceria em uma célula a combustível. Sendo assim, conclui-se que a distribuição de tamanhos de poros é de extrema importância no desenvolvimento de um suporte catalítico. No que tange a técnica de impregnação metálica, a técnica de redução por $NaBH_4$ pode não ter sido eficiente para os sistemas XC_AT estudados. No caso dos eletrocatalisadores

destes sistemas, foram revelados pontos de aglomeração por MEV-FEG, EDS e MET. Já em ambos os sistemas, suporte XC_AT e Vulcan®, o Nb não foi reduzido, como observado nas micrografias MET e espectros XPS. Sendo assim, a combinação distribuição de poros e técnica de impregnação pode não ter favorecido os sistemas de XC_AT.

Com relação a presença do Nb, foi verificado que a presença deste co-catalisador melhora a interação metal suporte do Pd, no entanto confere mais hidrofobicidade ao material. Desta forma, a dispersão metálica se mostra importante na eficiência do eletrocatalisador.

A avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores confirma o que foi explanado. Os eletrocatalisadores suportados em Vulcan® XC72R apresentaram uma eficiência eletroquímica maior que os eletrocatalisadores suportados em XC_AT. O eletrocatalisador PdNb/Vulcan® apresentou uma eficiência 5,96 vezes maior que o eletrocatalisador Pd/XC_AT que por sua vez se mostrou mais eficiente que o PdNb/XC_AT. O fato do eletrocatalisador Pd/XC_AT ser mais eficiente eletroquimicamente que o PdNb/XC_AT é mais um indício da má dispersão metálica na superfície do eletrocatalisador, que o Nb e Pd não formaram ligas e a taxa de transferência de elétrons não é impulsionada nesses eletrocatalisadores. Outro ponto interessante foi o potencial de início mais negativo apresentado pelos eletrocatalisadores PdNb/Vulcan® e Pd/XC_AT, ambos apresentaram -0,95V.

De modo geral, o procedimento de preparo do eletrocatalisador e as propriedades texturais do suporte estão intimamente ligados ao desempenho final dos eletrocatalisadores. E, é importante levar em consideração a origem do XC_AT, e comparar as vantagens e desvantagens de ambos os suportes em estudo, se o objetivo for utilizar um material mais sustentável.

Os resultados apresentados na presente tese de doutorado não tiram a beleza e importância do trabalho. A ciência continua seguindo seu caminho, mostrando que não existe um resultado errado, e sim, o resultado não esperado.

7 FUTUROS DESENVOLVIMENTOS SOBRE O TEMA

- Síntese do XC

Explorar condições de síntese do XC que não foram abordadas na presente tese de doutorado, como por exemplo, pH e temperatura de carbonização, objetivando obter um XC com as propriedades desejáveis de acordo com a aplicação requerida.

- A aplicação dos eletrocatalisadores desenvolvidos em célula a combustível.

Realizar estudos a fim de conhecer mais a fundo a performance dos sistemas desenvolvidos em uma célula a combustível, com o intuito de obter informações sobre a real eficiência eletrocatalítica dos eletrocatalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, K. A. et al. Novel preparation of metal-free carbon xerogels under acidic conditions and their performance as high-energy density supercapacitor electrodes. **Nanoscale Advances**, n. 1, p. 5499–5512, 2023.

ABDULLAH, M. O.; TAN, I. A. W.; LIM, L. S. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2061–2072, 2011.

AKSOYLU, A. E. et al. Effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. **Carbon**, v. 39, n. 2, p. 175–185, 2001.

AL-MUHTASEB, S. A.; RITTER, J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. **Advanced Materials**, v. 15, n. 2, p. 101–114, 2003.

ALMEIDA, T. S.; ANDRADE, A. R. New trends in direct ethanol fuel cells. In: SUIB, S. L. **New and future developments in catalysis: batteries, hydrogen storage and fuel cells**. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 429–452.

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

AMARAL-LABAT, G. **Gels poreux biosourcés : production, caractérisation et applications Thèse**. [S.l.]: Université de Lorraine, 2013.

AMARAL-LABAT, G. et al. Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 193–201, 2015a.

AMARAL-LABAT, G. et al. Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 193–201, 2015b.

ANDREA, V. **Estudos de durabilidade de conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo (MEAs) produzidos por impressão à tela para uso em células a combustível do tipo PEM**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431–3450, 2010.

ARENILLAS, A. et al. **Organic and carbon gels: from laboratory synthesis to applications**. Berlin: Springer, 2019.

AYYUBOV, I. et al. Nitrogen doped carbonaceous materials as platinum free cathode electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR). **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 1, p. 125–147, 2023.

BARROS, A. F. F. **Otimização de células de combustível com alimentação passiva de etanol direto para aplicações portáteis**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Químnica) - Universidade do Porto, Porto, 2014.

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

CUI, G. et al. First-principles considerations on catalytic activity of Pd toward ethanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 35, p. 15639–15642, 2009.

DA SILVA, J. C. M. et al. Electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. **Advanced Materials and Systems for Electrochemical Technologies**, p. 27–52, 2018.

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

EL-BROLOSSY, T. A. et al. Controlling the surface-enhanced Raman scattering performance of graphene oxide by laser irradiation. **Diamond and Related Materials**, v. 121, 2022.

FANG, X. et al. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 5, p. 1375–1378, 2010.

FERNANDES, S. L. et al. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. FEB, 2019.

FERNANDES, V. C. et al. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos Eletrodo- Membrana-Eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células. **PEMFC Valéria**, v. 35, n. 4, p. 775–779, 2012.

FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; HERRANZ, T.; ROJAS, S. **Electrocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol**. [S.l.]: Elsevier, 2013.

GERALDES, A. N. et al. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 455–465, 2013.

GHIMIRE, P. P. et al. Development of nickel-incorporated MCM-41-carbon composites and their application in nitrophenol reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 16, p. 9618–9628, 2019.

HALAMA, A.; SZUBZDA, B.; PASCIAK, G. Carbon aerogels as electrode material for electrical double layer supercapacitors: synthesis and properties. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 25, p. 7501–7505, 2010.

HEMMAT ESFE, M.; AFRAND, M. A review on fuel cell types and the application of nanofluid in their cooling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 140, n. 4, p. 1633–1654, 2020.

HEYSIATTALAB, S. et al. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 727–729, 2011.

HOLADE, Y. et al. New preparation of PdNi/C and PdAg/C nanocatalysts for glycerol electrooxidation in alkaline medium. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 3, p. 167–178, 2013.

HU, F. et al. Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 1087–1091, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Perguntas frequentes**. Disponível em: <http://www.inpe.br/faq/index.php?pai=4>.

JOB, N. et al. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 619–628, 2004.

KADIRGAN, F.; BEYHAN, S.; ATILAN, T. Preparation and characterization of nano-sized Pt-Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 10, p. 4312–4320, 2009.

KIM, I. T. et al. Capacity improvement of tin-deposited on carbon-coated graphite anode for rechargeable lithium ion batteries. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 7, p. 5807–5818, 2016.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.

KORENA, L. et al. The Effect of Porosity and Particle Size on the Kinetics of Carbon Surface Oxidation. **Carbon**, v.206, p.303-313, 2023.

KUMAR, V. S. et al. Pd nanoparticles-embedded carbon nanotube interface for electrocatalytic oxidation of methanol toward DMFC applications. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 4, p. 759–768, 2018.

KYOTANI, T. Control of pore structure in carbon. **Carbon**, v. 38, n. 2, p. 269–286, 2000.

LAMY, C. **Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs)**. [S.l: s.n.], 2014.

LEAL, G. et al. The influence of morphological and structural aspects of synthetic 4 5 graphites used in the aerospace area on their electrical and 6 7 mechanical properties. **Nanotechnology**, v. 5, n. 10, 2018a.

LEAL, G. et al. The influence of morphological and structural aspects of synthetic graphites used in the aerospace area on their electrical and mechanical properties. **Materials Research Express**, v. 29, n. 27, 2018b.

LEE, W. J. et al. Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance. **NPG Asia Materials**, v. 12, n. 1, 2020.

LEV, D. R.; EMSELLEM, G. D.; HALLOCK, A. K. The rise of the electric age for satellite propulsion. **New Space**, v. 5, n. 1, p. 4–14, 2017.

LI, G. et al. PdNi nanoparticles decorated on defective mesoporous carbon: an efficient bifunctional electrocatalysts in alkaline direct methanol fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 243, 2020a.

LI, G. et al. PdNi nanoparticles decorated on defective mesoporous carbon: an efficient bifunctional electrocatalysts in alkaline direct methanol fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 243, p. 122570, 2020b.

LI, Y. S.; ZHAO, T. S.; LIANG, Z. X. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 387–392, 2009.

LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203–2208, 2009.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95–110, 2006.

LIU, Q. et al. Manganese dioxide coated graphene nanoribbons supported palladium nanoparticles as an efficient catalyst for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 91–98, 2016.

LONG, D. H. et al. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. **Xinxing Tan Cailiao/ New Carbon Materials**, v. 23, n. 2, p. 165–170, 2008.

MA, L. et al. PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 696–702, 2013.

MAIYALAGAN, T. Synthesis and electro-catalytic activity of methanol oxidation on nitrogen containing carbon nanotubes supported Pt electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80, n. 3/4, p. 286–295, 2008.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.

MONTOYA, V. H.; BONILLA-PETRICIOLET, A. **Lignocellulosic precursors used in the synthesis of activated carbon - characterization techniques and applications in the wastewater treatment**. [S.l]: Intech, 2012.

MORAES, L. P. R. **Eletrocatalisadores à base de paládio para Células a Combustível de Etanol Direto Alcalinas (ADEFC)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MORAES, N. P. D. E. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MORENO-CASTILLA, C.; MALDONADO-HÓDAR, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. **Carbon**, v. 43, n. 3, p. 455–465, 2005.

MOURA SOUZA, F. et al. Niobium: a promising Pd co-electrocatalyst for ethanol electrooxidation reactions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1495–1506, 2018.

NANDENHA, J. et al. Electro-oxidation of Ethanol on PtPdSn/C-Sb2O5.SnO2 electrocatalysts prepared by borohydride reduction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 435–445, 2013.

NARITA, C. Y. **Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes ativadores : obtenção , caracterização e aplicações Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes ativadores : obtenção , caracterização e aplicações**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

NASCIMENTO DOS SANTOS, J. R. **Complexo níquel (II)-Bis (1,10-fenantrolina)suportado em óxido de grafeno para eletro-oxidação de etanol**. [S.l.]: Universidade Federal do Maranhão, 2017.

NEVES, M. F. et al. **Etanol de milho: cenário atual e perspectivas para a cadeia no Brasil**. Ribeirão Preto - SP: [s.n.], 2021.

NGUYEN, S. T. et al. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1–2, p. 507–515, 2009.

NGUYEN, S. T. et al. Tb promoted Pd/C catalysts for the electrooxidation of ethanol in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9645–9652, 2011.

OBRADOVIĆ, M. D. et al. Electrochemical oxidation of ethanol on palladium-nickel nanocatalyst in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 110–118, 2016.

OLIVEIRA, P. S. P. **Estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN - CNEN / SP**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. [S.l.]: Cengage Learning, 2015.

PEREIRA, J. P. et al. Performance of a passive direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 14–19, 2014.

QIN, Y. H. et al. Pd nanoparticles anchored on carbon-doped TiO2 nanocoating support for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 77–82, 2015.

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.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 159–175, 1998.

SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.

SAMADI, P. et al. Zn Modification of Pd/TiO2/Ti Catalyst for CO Oxidation. **Materials**, v. 16, n. 3, 2023.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2012.

SENNA, R. M. et al. Determinação experimental da curva de polarização de uma célula a combustível tipo PEM. In: VOIGT, C. L. (Ed.). **Impactos das tecnologias na engenharia química 3**. Ponta Grossa: Athena, 2019. p. 178–186.

SHIMODAIRA, N.; MASUI, A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 902–909, 2002.

SILVA, J. C. M. et al. Electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. In: SANTOS, M. C. (Ed.). **Advanced materials and systems for electrochemical technologies**. [S.l]: Nova Science, 2018. p. 27–52.

SOUSA, J. P. S. **Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2012.

SOUZA, F. M. et al. Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, 2020a.

SOUZA, F. M. et al. The effect of support on Pd1Nb1 electrocatalysts for ethanol fuel cells. **Renewable Energy**, v. 150, p. 293–306, 2020b.

SOUZA, F. M. et al. Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, p. 113824, 2020c.

SOUZA, F. M. et al. Fast and Inexpensive synthesis of multilayer graphene used as Pd support in alkaline direct ethanol fuel cell anode. **Electrocatalysis**, v. 12, n. 6, p. 715–730, 2021.

SOUZA, F. M. et al. Alkaline direct liquid fuel cells : advances, challenges and perspectives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 922, p. 116712, 2022.

THANH DOAN NGUYEN, T. et al. In-depth understanding of the photoreduction of graphene oxide to reduced-graphene oxide on TiO2 surface: statistical analysis of X-ray photoelectron and Raman spectroscopy data. **Applied Surface Science**, v. 581, 2022.

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.

TIBAQUIRÁ G., J. E.; POSNER, J. D. Diseño y construcción de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico. **Scientia et Technica**, v. 15, n. 42, p. 75–80, 2009.

TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31–39, 1998.

TRINDADE, L. G. **Membranas poliméricas para células a combustível: estudo de resinas trocadoras de íons combinadas a líquidos iônicos**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

UDAYAKUMAR, M. et al. Composite carbon foams as an alternative to the conventional biomass-derived activated carbon in catalytic application. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 1–11, 2021.

VARELA, H.; DE LIMA, R. B. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 15–22, 2008.

VARGAS, J. E.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de Mucuna sp. **Revista Colombiana de Química**, v. 37, p. 67–77, 2008.

VARGAS, R. A. et al. Uma visão da tecnologia de células a combustível. [s.d.]. Disponível em: http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/13238/15436.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

VAZZOLER, A. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido**. Vitória: [s.n.]. 2019.

WANG, P. et al. Activity enhancement of tetrahexahedral Pd nanocrystals by bi decoration towards ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 290–299, 2015.

WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. BIN. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507–1534, 2015.

WU, G. et al. Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtRu catalysts supported on heteroatom-doped carbon. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7622–7629, 2008.

WU, P. et al. Nitrogen-doped graphene supported highly dispersed palladium-lead nanoparticles for synergetic enhancement of ethanol electrooxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 68–74, 2015.

XU, C. et al. Oxide (CeO2, NiO, Co3O4 and Mn3O4)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2610–2618, 2008.

XU, C.; SHEN, P. KANG; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 527–531, 2007.

YAN, J. et al. Facile, tunable, and environmental friendly synthesis of silica/resorcinol–formaldehyde hybrid xerogels with ultra-low shrinkage using a cationic polyelectrolyte as a soft template. **Journal of Porous Materials**, v. 30, n. 1, p. 103–113, 2023.

YANG, Z. et al. Sulfur-doped graphene as an e ffi cient metal-free cathode catalyst for. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 205–211, 2012.

YOSHIO, M. et al. Naphthalene sulfonate formaldehyde (NSF)-resin derived carbon beads as an anode material for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 7, p. 791–797, 2003.

YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499–1528, 2010.

ZHANG, L. Y. et al. Palladium-cobalt nanodots anchored on graphene: In-situ synthesis, and application as an anode catalyst for direct formic acid fuel cells. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 305–311, 2019a.

ZHANG, R. et al. Understanding the role of Pd:Cu ratio, surface and electronic structures in Pd-Cu alloy material applied in direct formic acid fuel cells. **Applied Surface Science**, v. 465, n. July 2018, p. 730–739, 2019b.

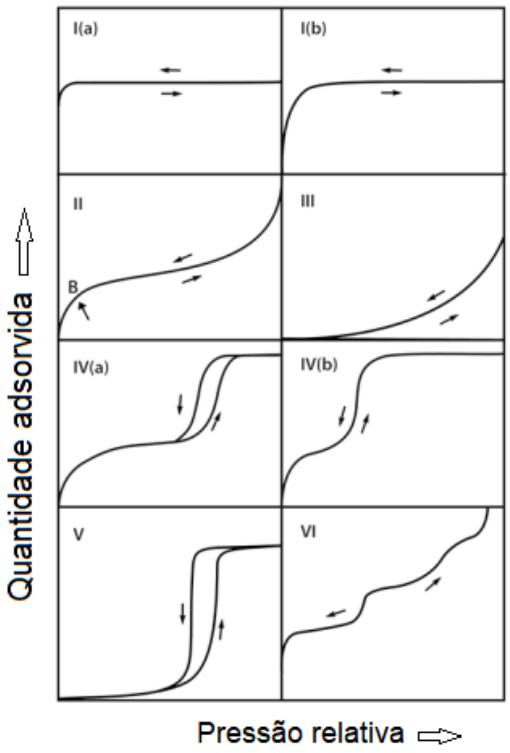
ZHANG, Y. Y. et al. Catalytic activity of Pd-Ag nanoparticles supported on carbon nanotubes for the electro-oxidation of ethanol and propanol. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 4, p. 475–483, 2017.

ZHANG, Z. et al. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12686–12697, 2011.

ZUCKER, W. V. Tannins : does structure determine function ? an ecological perspective. **The American Naturalis**, v. 121, n. 3, p. 335–365, 1983.

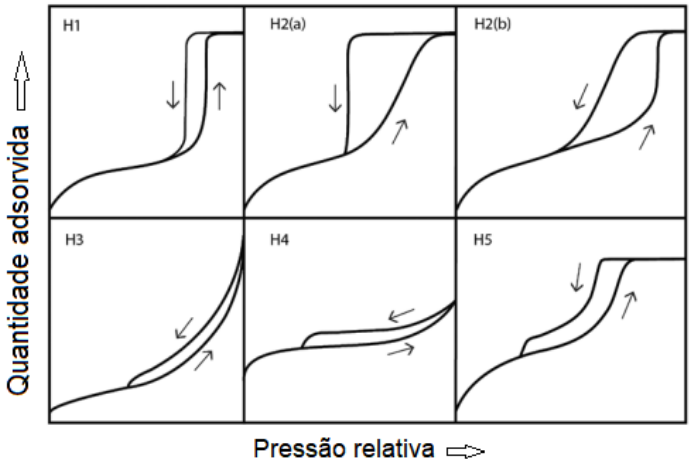
APÊNDICE A - FISISSORÇÃO DE N_2

Figura A 1: Representação das seis categorias de isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015).

Figura A 2: Representação dos 6 tipos de histereses de adsorção segundo a IUPAC.



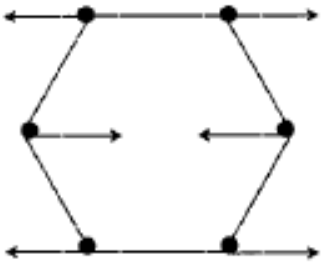
Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015).

APÊNDICE B - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Figura B 1: Modo de simetria A_{1G}.

Fonte: Ferrari e Robertson (2000)

Figura B 2: Modo de simetria E_{2G}.



Fonte: Ferrari e Robertson (2000)

APÊNDICE C - PRODUÇÃO TÉCNICA

B 1: Estágios internacionais

- *Northern Arizona University – NAU, Center for Materials Interfaces in Research and Applications – USA (2023).*
- *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales – México (2023).*

B 2: Escolas internacionais

- *1st Summer School in Nanomedicine, Biomaterials and Bionanotechnology - Universidad Nacional Autónoma de México – México (2023).*
- *Nuevas formas de almacenamiento de energías renovables: Fotosíntesis Artificial - Universidad de Buenos Aires – Argentina (2018).*

B 3:Estágio docência

- Disciplina: Ciência e Tecnologia dos Materiais – CTM (2020 – 2021). Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP – ICT/SJC.

B 4:Formação complementar

- *Synthesis, Evaluation, Characterization and Electronic Structure for Catalytic Materials.*

  31st International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials (IMRC 2023), México.

- *Principios de microscopía electrónica y técnicas de microanálisis.*

  National Autonomous University of Mexico, UNAM, México (2023).

- *Novel Techniques of Electron Microscopy.*

  XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials (IMRC 2022), México.

- Curso de requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração conforme norma ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2017.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Brasil (2021).

- Curso de boas práticas de laboratório.

  Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Brasil (2019).

B 5: Artigo publicado

- SOUZA, FELIPE M.; PINHEIRO, VICTOR S.; GENTIL, TUANI C.; LUCCHETTI, LANNA E.B.; SILVA, J.C.M.; **L.M.G. SANTOS, MARIANY**; DE OLIVEIRA, ISAIAS; DOURADO, WLADIMYR M.C.; AMARAL-LABAT, GISELE; OKAMOTO, SAYURI; SANTOS, MAURO C. *Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY* JCR, v. 922, p. 116712, 2022.

B 6: Trabalhos completos publicados em anais de congresso

- **Ludgero-Santos, M**; ESCANIO, C. A.; LABAT, G. A. A.; OKAMOTO, S.; OLIVEIRA, I.; Baldan, M. R. Avaliação da superfície de xerogel de carbono oriundo do sistema tanino formaldeído e negro de fumo VULCAN® XC72R via XPS. In: V WORKSHOP DE QUÍMICA INORGÂNICA, 2022, Manaus. Anais do V Workshop de Química Inorgânica, 2022.
- **GOMES, M. L. M.**; LABAT, G. A. A.; OLIVEIRA, A. P. S.; OLIVEIRA, I.; Baldan, M. R. Desenvolvimento e caracterização de xerogel de carbono. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos. Anais do 10º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020.
- **GOMES, M. L. M.**; Matsushima, J. T.; SILVA, A. M.; Baldan, M. R. Otimização do método de sonicação para obtenção de óxido de grafeno para aplicação como suporte catalítico. In: 10° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2019, São José dos Campos. anais do 10º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2019.

B 7: Resumos publicados em anais de congressos

- **Ludgero-Santos, M**; OLIVEIRA, I.; OKAMOTO, S.; DIAZ, L. B.; MENDOZA, R.; BALDAN, M. R. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Pd AND Nb ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON CARBON XEROGEL DERIVED THE TANNIN FORMALDEHYDE SYSTEM AND ON VULCAN® XC72R CARBON BLACK. In: 31st International Materials Research Congress, 2023, Cancun. B11. Nano-Alloys & Compounds, 2023.*

- **Ludgero-Santos, M**; OLIVEIRA, I.; OKAMOTO, S.; BALDAN, M. R. *STUDY OF THE SURFACE OF Pd AND Nb ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON CARBON XEROGEL AND VULCAN®XC72R VIA XPS. In: 31st International Materials Research Congress, 2023, Cancun. E2. The Use of XPS and Synchrotron-Based Spectroscopies for the Characterization of Advanced Materials, 2023*.

- **L.M.G. SANTOS, MARIANY**; LABAT, G. A. A.; OKAMOTO, S.; Baldan, M. R.; OLIVEIRA, I. *COMPARATIVE STUDY OF CARBON XEROGEL THE TANNINFORMALDEHYDE SYSTEM AND VULCAN® XC72R CARBON BLACK TO BE USED AS A CATALYTIC SUPPORT. In: International Materials Research Congress, 2022, Cancun. B3. Electrochemical Energy Storage and Generation: Batteries, Electrochemical Capacitors and Fuel Cells, 2022.*

- **GOMES, M. L. M.**; LABAT, G. A. A.; Baldan, M. R.; SILVA, A. M. ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL DE CARBONO ORIUNDO DO SISTEMA TANINO-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João Del Rey. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono. São João Del Rei, MG: 2019 Associação Brasileira de Carbono - ABCarb, 2019. v. 1. p. 19-19.

- PORTES, R. C. ; TENORIO, P. I. G. ;**GOMES, M. L. M.**; **Mariany Ludgero Maia Gomes**; AMARAL JUNIOR, M. A. ; LOPES, B. H. K. ; TOLEDO, R. C. ; MINEIRO, S. L. ; Baldan, M. R. . *Gravity and heat treatment influence in the graphite exfoliation*. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São

João Del Rei, MG. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono. São João Del Rei, MG: 2019 Associação Brasileira de Carbono - ABCarb, 2019. v. 1. p. 14-14.

- TENORIO, P. I. G.; PORTES, R. C.; **GOMES, M. L. M.**; **Mariany Ludgero Maia Gomes**; AMARAL JUNIOR, M. A.; LOPES, B. H. K.; TOLEDO, R. C.; MINEIRO, S. L.; Baldan, M. R. Propriedades Eletromagnéticas do Compósito de Grafite-silicone na Banda X. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João Del Rei, MG. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Carbono. São João Del Rei, MG: 2019 Associação Brasileira de Carbono - ABCarb, 2019. v. 1. p. 194-194.
- **GOMES, M. L. M.**; Baldan, M. R.; RODRIGUES, C. A. *Comparison of photocatalytic efficiency of nanotubular oxide layer grown on Ti and Ti7Nb in RB4 dye degradation.* In: 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2018, Ribeirão Preto. Programação e Lista de Trabalhos, 2018.

B 8: Apresentação de trabalho

- **Ludgero-Santos, M**; OLIVEIRA, I.; OKAMOTO, S.; DIAZ, L. B.; MENDOZA, R.; BALDAN, M. R. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Pd AND Nb ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON CARBON XEROGEL DERIVED THE TANNIN FORMALDEHYDE SYSTEM AND ON VULCAN® XC72R CARBON BLACK. 2023.* (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **Ludgero-Santos, M**; OLIVEIRA, I.; OKAMOTO, S.; BALDAN, M. R. *STUDY OF THE SURFACE OF Pd AND Nb ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON CARBON XEROGEL AND VULCAN®XC72R VIA XPS*. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **Ludgero-Santos, M**; DIAZ, L. B.; AMARAL-LABAT, GISELE; OKAMOTO, S.; OLIVEIRA, I.; BALDAN, M. R. *Study of the intrinsic properties of carbonaceous catalytic supports to be applied as anodes in fuel cells. 2023.* (Apresentação de Trabalho/Congresso).

- **L.M.G. SANTOS, MARIANY**; LABAT, G. A. A.; OKAMOTO, S.; BALDAN, M. R; OLIVEIRA, I. *COMPARATIVE STUDY OF CARBON XEROGEL THE TANNINFORMALDEHYDE SYSTEM AND VULCAN® XC72R CARBON BLACK TO BE USED AS A CATALYTIC SUPPORT.* 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **L.M.G. SANTOS, MARIANY**; ESCANIO, C. A.; AMARAL-LABAT, GISELE; OKAMOTO, S.; OLIVEIRA, I.; BALDAN, M. R. Avaliação da superfície de xerogel de carbono oriundo do sistema tanino formaldeído e negro de fumo VULCAN® XC72R via XPS. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **GOMES, M. L. M.**; LABAT, G. A. A.; OLIVEIRA, A. P. S.; OLIVEIRA, I.; Baldan, M. R. Desenvolvimento e caracterização de xerogel de carbono. 2020. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **GOMES, M. L. M.**; LABAT, G. A. A.; OLIVEIRA, I.; BALDAN, M. R. Xerogel de carbono: Um promissor suporte catalítico. 2020. (Apresentação de Trabalho/Outra).
- **GOMES, M. L. M.**; LABAT, G. A. A.; Baldan, M. R.; SILVA, A. M. ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO XEROGEL DE CARBONO ORIUNDO DO SISTEMA TANINO-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- **GOMES, M. L. M.**; Matsushima, J. T.; SILVA, A. M.; Baldan, M. R. Otimização do método de sonicação para obtenção de óxido de grafeno para aplicação como suporte catalítico. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

B 9: Participação em eventos e congressos

- *1st Summer School in Nanomedicine, Biomaterials and Bionanotechnology. 2023.*
- *1st Symposium in Nanomedicine, Biomaterials and Bionanotechnology. 2023.*

- *31st International Materials Research Congress. 2023*
- V Workshop De Química Inorgânica. 2022.
- *XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials. 2022.*
- 9º Congresso Brasileiro de Carbono. 2021.
- 11º Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais. 2020.
- IV Workshop De Química Inorgânica. 2020.
- 10° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2019.
- 20° Congresso Brasileiro de Catálise. 2019.
- 8° Congresso Brasileiro de Carbono. 2019.
- *Nuevas formas de almacenamiento de energías renovables: Fotosíntesis Artificial. 2018.*

B 10: Mesa redonda

- **GOMES, M. L. M**; SILVA, L. F. O Bacharelado em Ciência e Tecnologia. 2018. (Programa de rádio ou TV/Mesa redonda).

B 11: Organização e colaboração em congressos, projeto e evento

- V Workshop de Química Inorgânica. 2022. (Congresso).
- 13º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais - WETE. 2022. (Congresso)**.**
- CubeDesign INPE – Categoria Mockup - (Virtual/2020). (Competição de desenvolvimento de pequenos satélites)**.**
- 15º Curso de Introdução às Tecnologias Espaciais (CIITE-2019). 2019. (Escola).