



FURG

Dissertação de Mestrado

**TECNOLOGIA DO HIDROGÊNIO: CARVÕES DE
BIOMASSAS COMO SUPORTES DE NANOPARTÍCULAS
DE Pd APLICADOS EM ELETROCATÁLISE**

Idelso Cândido Pereira Junior

PPGQTA

Santo Antônio da Patrulha, RS - Brasil

2024

TECNOLOGIA DO HIDROGÊNIO: CARVÕES DE BIOMASSAS COMO SUPORTES DE NANOPARTÍCULAS DE Pd APLICADOS EM ELETROCATÁLISE

por

IDELSO CÂNDIDO PEREIRA JUNIOR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Santo Antônio da Patrulha, RS - Brasil

2024

Ficha Catalográfica

P436t Pereira Junior, Idelso Cândido.
Tecnologia do hidrogênio: carvões de biomassas como suportes de nanopartículas de Pd aplicados em eletrocatalise / Idelso Cândido Pereira Junior. – 2024.
130 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Santo Antônio da Patrulha/RS, 2024.

Orientadora: Dra. Fernanda Trombetta.

Coorientador: Dr. Gilber Ricardo Rosa.

1. Carvão de biomassa 2. Reação de evolução do hidrogênio
3. Reação de redução de oxigênio 4. Eletrólise da água 5. PEMFC
6. Paládio I. Trombetta, Fernanda II. Rosa, Gilber Ricardo III. Título.

CDU 54:504

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e
Ambiental

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado


Tecnologia do hidrogênio: carvões de biomassas como suportes de nanopartículas de Pd aplicados em eletrocatalise.

Elaborada por


Idelso Cândido Pereira Junior

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental


Comissão Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDA TROMBETTA DA SILVA**
Data: 25/03/2024 15:15:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof^ª. Dr^ª. Fernanda Trombetta (FURG)
(Presidente-Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 **DEMETRIUS WILLIAM LIMA**
Data: 28/03/2024 15:33:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Demétrius William Lima (UNIPAMPA)

Documento assinado digitalmente
 **EDSON ANTONIO TICIANELLI**
Data: 25/03/2024 13:19:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli (USP)

Documento assinado digitalmente
 **FELIPE KESSLER**
Data: 28/03/2024 14:28:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Felipe Kessler (FURG)

Rio Grande, 22 de março de 2024.

Dedico esta dissertação à minha mãe, Rosa, a quem devo todas as minhas conquistas e realizações; ao meu amor, Ricardo; e a todos aqueles e aquelas que, com coragem e determinação, enfrentam os desafios diários para ocupar seus lugares na ciência.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Rosa Corrêa, por todo o amor e carinho, pelo incentivo à minha educação e formação desde os meus primeiros anos de vida, que sempre fez o possível dentro de suas capacidades e condições, que mesmo em frente às dificuldades sempre teve forças para seguir em frente.

À professora Dra. Fernanda Trombetta pelas orientações, apoio, incentivo, por acreditar em meu potencial e por encarar o desafio de desenvolver este trabalho, mesmo frente às incertezas de uma pandemia e a situações adversas.

Ao professor Dr. Gilber Ricardo Rosa, por aceitar participar deste trabalho, pelo apoio, pelas contribuições, por me acolher em seu laboratório e pelo auxílio, especialmente durante a ausência temporária da professora Fernanda.

À Universidade Federal do Rio Grande – FURG, *campi* Santo Antônio da Patrulha e Carreiros, em especial à Escola de Química e Alimentos (EQA) e ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental (PPGQTA), assim como aos professores e colaboradores que os compõem, pela oportunidade de desenvolver e concluir esta etapa da minha formação acadêmica.

Ao professor Dr. Demétrius William Lima pelas incontáveis contribuições no desenvolvimento deste trabalho, colaborações, intermediações, pela análise minuciosa do trabalho na qualificação e por aceitar compor também a banca examinadora da defesa desta dissertação.

À professora Dra. Márcia Regina Becker pelas valiosas contribuições na qualificação desta dissertação, que certamente enriqueceram as discussões e o conteúdo deste trabalho.

À professora Dra. Yara Patrícia da Silva, por intermediar o primeiro contato com a professora Fernanda, pelo apoio e incentivo, por acompanhar o trabalho e sempre se colocar à disposição para o que precisássemos.

Ao professor Dr. Felipe Kessler por aceitar compor a banca examinadora desta dissertação, pelo seu empenho e dedicação na avaliação deste trabalho e pelas suas contribuições enriquecedoras à esta dissertação.

À professora Dra. Daiane Dias, ao professor Dr. Carlos Roberto de Menezes Peixoto, à técnica de laboratório Dra. Márcia Victória Silveira e demais envolvidos pelo

auxílio e engajamento em reaver o nosso potenciostato, permitindo a continuidade da pesquisa no *campus* Santo Antônio da Patrulha.

Às técnicas de laboratório Dra. Clarissa Helena Rosa, pela amizade, pelas conversas e pelos cafés da tarde, pelas dicas e pelo auxílio durante a realização dos experimentos no LSO[Cat]; e Dra. Márcia Helena Scherer Kurz, pelo auxílio na realização de atividades e pelo empréstimo de vidrarias, muito obrigado.

Ao professor Dr. Edson Antonio Ticianelli, por aceitar me receber nas dependências da Universidade de São Paulo, em São Carlos/SP, onde pude realizar parte dos estudos desta pesquisa e, principalmente, expandir meus conhecimentos em eletroquímica junto à equipe de seu laboratório; pelas contribuições na interpretação dos resultados eletroquímicos e por aceitar compor a banca examinadora da defesa desta dissertação.

Ao técnico Dr. Valdecir Antonio Paganin, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP, por todo o trabalho na condução das medidas eletroquímicas em célula a combustível; e ao aluno de pós-doutorado Dr. Alan Massayuki Perdizio Sakita, por me acompanhar e orientar no período que estive na USP, muito obrigado.

Aos técnicos do IQSC-USP Dr. Mauro Roberto Fernandes, pelo auxílio durante a realização das atividades em laboratório; e Jonas Garcia Ferreira, pelas análises de difração de raios X dos materiais.

Aos alunos do Grupo de Eletroquímica da USP Pâmella Silva Rodrigues, James Mário Portela e Silva, Moisés Albuquerque de Araújo e Cássio Luis Pires Lucato, pela recepção e acolhimento em São Carlos, dentro e fora do laboratório, e por todo o auxílio em minhas atividades.

Aos amigos Tainá Maria Saúgo, Joselaine dos Santos Dias e Antônio Miguel Gomes Lima, presentes do mestrado para a vida, por todo o suporte (especialmente o emocional), por tornarem a experiência acadêmica e o período de residência em Santo Antônio da Patrulha mais leves e divertidos, pelo apoio mútuo em momentos difíceis e por celebrarmos juntos as conquistas de cada um.

Ao meu amor Ricardo Chiaradia, por todo o zelo, carinho, suporte e companheirismo, por não soltar a minha mão e não deixar de acreditar em mim quando eu mesmo já quase não acreditava, por ser o motivo do meu sorriso mesmo em dias mais sombrios, a minha mais sincera gratidão.

Às amigas/primas/irmãs Lígia Karolaine Corrêa e Daiane da Silva de Oliveira, por todo o suporte e apoio incondicionais, desde sempre, pela compreensão em

minhas ausências e pelos momentos partilhados que são sempre muito especiais, por acreditarem em mim e sempre se colocarem à disposição para o que eu precisar.

Aos amigos e amigas Julia Hippler, Júlio Bernieri, Aline Sobierai Ponzoni e André Slaviero por todo o apoio, por celebrarmos juntos cada conquista e cada acontecimento desde a graduação, e por se manterem próximos mesmo quando fisicamente distantes.

Aos amigos Gabriel Lopes e Laís Marquetti Müller, pela amizade de mais de dez anos, pelos momentos especiais que partilhamos e pelo apoio recíproco em cada passo que demos desde então.

À amiga Grasielle Promocena Rosauero, pela amizade, pelo encorajamento, por partilhar do mesmo espírito viajante, e especialmente pelas palavras e gestos acolhedores, geralmente regados por uma boa cerveja ou um bom café, e acompanhados de uma boa música.

Aos amigos Mateus dos Santos da Silva e Gians Froiz, pela amizade e apoio, por me receberem e me mostrarem a cidade durante a minha passagem pela “terra da garoa”, certamente foi um final de semana inesquecível, muito obrigado.

Ao meu grupo de “ermãs”, Victória Dutra Fagundes, Mário Henrique Valente Alfonso, Leonardo Serra Toledo, Douglas Ubirajara da Rocha, Eder Santos e Ladi Cassia, pela amizade, pela companhia, pelas celebrações e por proporcionarem incontáveis momentos de riso incontável, que certamente fizeram e fazem toda a diferença em minha jornada.

Aos amigos Érick Henrique Agnolin e Fernanda Feltrin pela amizade e apoio, dentro e fora do ambiente acadêmico, desde a graduação.

Aos alunos de iniciação científica Gabriel Oliveira dos Santos, Karine Carvalho Volkmer e Mariana da Gama Borges, meus “irmãos caçulas”, que em um curto período de contato já tornaram a condução da pesquisa e a participação em eventos muito mais divertida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela parceria com o nosso grupo de pesquisa, e à Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS pelas análises realizadas.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da FURG, em especial às técnicas Dra. Caroline Pires Ruas e Ma. Raquel Wigg Cunha e ao técnico Rudmar da Rosa Krunreick, pela recepção e pelas análises de microscopia eletrônica;

e ao Centro Integrado de Análises (CIA-FURG) pelas análises de área superficial – BET.

À Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, pela parceria com o grupo de pesquisa e em especial pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (LSO[Cat]) e seus integrantes, passados e presentes, pela estrutura e conhecimento compartilhado que impulsionou e permitiu a realização desta pesquisa.

Aos órgãos de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo financiamento dos projetos de pesquisa aos quais esta pesquisa está associada, e especialmente à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESP) da FURG, pelo auxílio financeiro na mobilidade acadêmica e em deslocamentos para a realização de análises e para a participação em eventos.

Por fim, a cada professora e professor, cada amiga, amigo, colega, que mesmo não citados nomeadamente, certamente cumpriram um papel fundamental em me trazer até aqui, me possibilitando cumprir mais esta etapa, o meu muito obrigado.

«En résumé, l'homme animé par l'esprit scientifique désire sans doute savoir, mais c'est aussitôt pour mieux interroger.»

“Em resumo, o indivíduo movido pelo espírito científico deseja sem dúvida saber, mas é para, imediatamente, melhor questionar.”

*Gaston Bachelard (1884-1962),
em “A formação do espírito científico” (1938)*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XV
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Tecnologias de produção de hidrogênio	8
3.1.1 Processos de gaseificação e reforma	8
3.1.2 Hidrogênio de biomassa e biocombustíveis.....	9
3.1.3 Eletrólise da água	10
3.1.4 Perspectivas gerais.....	15
3.2 Aplicação do hidrogênio como vetor energético: células a combustível	17
3.3 Cinética de eletrodos: eletrocatalise e métodos eletroquímicos	21
3.3.1 Reação de evolução de hidrogênio (HER).....	25
3.3.2 Reação de redução de oxigênio (ORR)	32
3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	40
3.4 Materiais à base de carbono	50
3.4.1 Processos tradicionais na obtenção sintética de carbono/carvão.....	51
3.4.2 Resíduos de biomassa	53
3.4.3 Obtenção e aplicações de carvões de resíduos de biomassa	60
3.5 O paládio e sua utilização na eletrocatalise	64
4. MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1 Reagentes e materiais	69
4.2 Síntese dos carvões e catalisadores	69
4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados	73
4.4 Reação de evolução de hidrogênio (HER)	76
4.5 Reação de redução de oxigênio (ORR)	82
4.5.1 Medidas em meia-célula	82

4.5.2 Medidas em célula a combustível unitária	84
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	87
5.1 Caracterizações dos materiais sintetizados	87
5.2 Reação de evolução de hidrogênio (HER)	101
5.3 Reação de redução de oxigênio (ORR)	113
5.3.1 Medidas em meia-célula	113
5.3.2 Medidas em célula a combustível unitária	117
6. CONCLUSÃO	119
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
APÊNDICES	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de modelo de produção de H ₂ a partir de biomassa via digestão anaeróbia e reformas catalíticas.....	9
Figura 2. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador de água do tipo PEM.	11
Figura 3. Fórmula estrutural da PEM Nafion™, desenvolvida pela DuPont de Nemours Co.	11
Figura 4. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador do tipo alcalino.	13
Figura 5. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador do tipo AEM....	13
Figura 6. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador do tipo SOEC.	14
Figura 7. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma PEMFC.....	18
Figura 8. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma AEMFC.....	19
Figura 9. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma SOFC.	21
Figura 10. Curva de polarização de um eletrodo, evidenciando as densidades de corrente total (j), anódica (j _a) e catódica (j _c).....	23
Figura 11. Curva de Tafel obtida a partir da curva de polarização hipotética.	25
Figura 12. Gráfico tipo Volcano, evidenciando a tendência do princípio de Sabatier entre ΔG_{H^*} e j ₀ para alguns metais e MoS ₂	31
Figura 13. Voltamograma hidrodinâmico hipotético de redução de espécie eletroativa, com diferentes taxas de rotação do eletrodo.....	34
Figura 14. Gráfico de Levich, para os dados hipotéticos do voltamograma hidrodinâmico em E = +0,4 V vs ERH.	35
Figura 15. Desvio da linearidade prevista pela equação de Levich, a partir de dados do voltamograma hidrodinâmico hipotético, em E = +0,75 V vs ERH.	36
Figura 16. Gráfico de Koutecký-Levich, a partir dos dados do voltamograma hidrodinâmico hipotético, em E = +0,75 V vs ERH.....	37
Figura 17. Gráfico hipotético de Tafel, com correção de transporte de massa.....	38
Figura 18. Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de O ₂	40
Figura 19. Curva de polarização, evidenciando a relação pseudolinear entre potencial e corrente, em uma amplitude de 10 mV de potencial.	41

Figura 20. Sinais senoidais de potencial e corrente alternados em função do tempo, em fase.	42
Figura 21. Sinais senoidais de potencial e corrente alternados em função do tempo, com ângulo de fase -90°	43
Figura 22. Circuito elétrico equivalente (CEE) de Randles.....	45
Figura 23. Exemplo de diagrama de Nyquist para o CEE de Randles.	47
Figura 24. Exemplo de diagrama de Bode para o CEE de Randles.....	48
Figura 25. Curva de polarização de um eletrodo, sem e com correção de queda ôhmica.....	49
Figura 26. Plantação de cana-de-açúcar.....	54
Figura 27. Esquema representando a estrutura vegetal lignocelulósica e as fórmulas estruturais dos compostos.....	55
Figura 28. Representação ilustrativa da estrutura da cana-de-açúcar, com corte longitudinal evidenciando as regiões que dão origem aos resíduos bagaço e casca.	55
Figura 29. Bagaço ^a (esquerda) e casca ^b (direita) de cana-de-açúcar.	56
Figura 30. Árvore araucária (<i>Araucaria angustifolia</i>).	56
Figura 31. Pinha, fruto da araucária, contendo as sementes (pinhões).	57
Figura 32. Ilustração representando as estruturas externa (esquerda) e interna (centro) de um pinhão, assim como visão em corte longitudinal (direita).	58
Figura 33. Pequizeiro (<i>Caryocar brasiliense</i>).....	59
Figura 34. Pequi, fruto do pequizeiro.....	59
Figura 35. Cortes longitudinais do fruto (A) e do caroço (B) de pequi.	60
Figura 36. Tendência de alta ou queda na cotação de platina (linha amarela) e de paládio (linha azul), desde o ano de 2012 até o momento presente (2024).....	65
Figura 37. Esquema de obtenção dos carvões de biomassa.	71
Figura 38. Esquema de tratamento ou lavagem dos materiais utilizados como suporte (Cx).....	71
Figura 39. Esquema de síntese dos eletrocatalisadores Pd/C _x	73
Figura 40. Esquema ilustrado da célula eletroquímica de três eletrodos, utilizada para as medidas da HER.	77
Figura 41. Esquema representativo do preparo do eletrodo de trabalho para a HER.....	79
Figura 42. Esquema ilustrado da célula de Hofmann.	80

Figura 43. Esquema ilustrado da célula eletroquímica de três eletrodos, utilizada para as medidas de ORR.	82
Figura 44. Esquema ilustrado do preparo do eletrodo de camada ultrafina para ORR.	83
Figura 45. Esquema ilustrativo de preparo dos MEAs.	85
Figura 46. Espectros Raman das amostras de C _x	88
Figura 47. Representações estruturais do grafeno (esquerda) e do grafite (direita).	89
Figura 48. Representação estrutural hipotética de defeitos na estrutura do grafeno.	89
Figura 49. Difractogramas de raios X para as amostras Pd/C _x	92
Figura 50. Micrografias obtidas por MEV (esquerda) dos catalisadores Pd/C _x e respectivos espectros EDX (direita). De cima para baixo, tem-se: Pd/C _V , Pd/C _B , Pd/C _C , Pd/C _P e Pd/C _{PE}	94
Figura 51. Micrografias obtidas por MET (esquerda) e histogramas de distribuição do diâmetro de partículas metálicas (direita) dos catalisadores Pd/C _V (superior) e Pd/C _B (inferior). Ampliação de x300k.	97
Figura 52. Micrografias obtidas por MET dos catalisadores Pd/C _C (superior esquerda), Pd/C _P (superior direita) e Pd/C _{PE} (inferior). Ampliação de x300k.	97
Figura 53. Voltamogramas cíclicos em região capacitiva para os eletrodos Pd/C _x , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ desaerado, em diferentes velocidades de varredura (esquerda) e relação das densidades de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura (direita). De cima para baixo, tem-se: Pd/C _V , Pd/C _B , Pd/C _C , Pd/C _P e Pd/C _{PE}	99
Figura 54. Curvas de polarização dos eletrodos Pd/C _x , obtidas a 1 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	102
Figura 55. Curvas de Tafel dos eletrodos Pd/C _x	103
Figura 56. Diagramas de Nyquist (esquerda) e respectivos diagramas de Bode (direita), para os eletrodos (de cima para baixo): Pd/C _V , Pd/C _B , Pd/C _C , Pd/C _P e Pd/C _{PE} , obtidos em η = -50 mV.	105
Figura 57. Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para a simulação e ajuste dos dados de EIE.	106
Figura 58. Curvas de polarização antes e após 5.000 ciclos voltamétricos para os eletrodos Pd/C _V (a) e Pd/C _B (b).	111

Figura 59. Voltamogramas hidrodinâmicos (esquerda) e gráficos de Koutecký-Levich (direita) dos catalisadores Pd/C _X na ORR. De cima para baixo: Pd/C _V , Pd/C _B , Pd/C _C , Pd/C _P e Pd/C _{PE}	113
Figura 60. Curvas de Tafel, com correção de transporte de massa, para os eletrodos Pd/C _X na ORR.....	115
Figura 61. Curvas de polarização e de densidade de potência para a PEMFC unitária, utilizando os materiais Pd/C _X no cátodo e Pt/C no ânodo. Voltametrias lineares obtidas em temperatura ambiente, a 1 mV s ⁻¹	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do hidrogênio em cores, conforme fontes e processo de produção.	6
Tabela 2. Classificações do hidrogênio por cores, suas respectivas tecnologias, fontes, produtos, custos e emissões de CO ₂	15
Tabela 3. Vantagens e desvantagens de tecnologias típicas de eletrólise da água. 16	
Tabela 4. Densidades de corrente de troca (j_0) na HER para alguns metais, em meio H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	31
Tabela 5. Alguns valores teóricos de b para possíveis etapas da ORR.	38
Tabela 6. Alguns valores de j_0 para diferentes catalisadores em diferentes meios/condições.....	39
Tabela 7. Composição e propriedades gerais de materiais do tipo carbon black.	53
Tabela 8. Exemplos de estudos envolvendo a obtenção e a aplicação de carvões de resíduos de biomassa.	61
Tabela 9. Exemplos de obtenção e aplicação de carvões de resíduos conduzidos pelo Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (LSO[Cat]), da FURG – Campus SAP. ...	63
Tabela 10. Valores de Pd e Pt, em datas pontuais, demonstrando a variação da sua cotação no decorrer dos anos.	65
Tabela 11. Algumas propriedades atômicas e físico-químicas dos metais paládio e platina.....	66
Tabela 12. Denominações dos suportes à base de carbono.	71
Tabela 13. Parâmetros da equação de Koutecký-Levich, para O ₂ em H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	84
Tabela 14. Composição elementar CHN dos materiais C _x , em porcentagens em massa.....	90
Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir dos picos (220) dos difratogramas de raios X, para os catalisadores Pd/C _x	93
Tabela 16. Composição semiquantitativa dos catalisadores Pd/C _x , obtidas por EDX.....	95
Tabela 17. Valores calculados de C _{dI} para os eletrodos Pd/C _x	100

Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de polarização e respectivas curvas de Tafel para os eletrodos Pd/C _x	102
Tabela 19. Parâmetros obtidos a partir de ajuste e simulação dos dados de EIE para os eletrodos Pd/C _x	108
Tabela 20. Dados de eficiência faradaica dos eletrodos Pd/C _v e Pd/C _B	112
Tabela 21. Parâmetros cinéticos dos eletrodos Pd/C _x na ORR, em meio ácido.....	115
Tabela 22. Dados de atividade da PEMFC, contendo os materiais Pd/C _x no cátodo e Pt/C no ânodo.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔE^0	- variação padrão de potencial da célula
ΔG	- variação de energia livre de Gibbs
ΔG^0	- variação padrão da energia livre de Gibbs da célula
ΔG_a	- variação de energia livre de Gibbs para reação anódica
ΔG_c	- variação de energia livre de Gibbs para reação catódica
ΔG_{H^*}	- energia da ligação $M-H_{ads}$ em termos de energia livre de Gibbs
a	- parâmetro de rede da estrutura cristalina
A	- área geométrica do eletrodo
A'	- fator pré-exponencial da equação de Arrhenius em termos de ΔG
A_A	- fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a reação direta
A_B	- fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a reação inversa
b	- coeficiente de Tafel
C	- capacitor, capacitância
C^*	- concentração da espécie eletroativa no <i>bulk</i> da solução
C_{min}	- carvão mineral
C_V	- carbono Vulcan XC-72R
C_B	- carvão de bagaço de cana-de-açúcar
C_C	- carvão de casca de cana-de-açúcar
C_P	- carvão de casca de pinhão
C_{PE}	- carvão de casca de pequi
CaC	- célula a combustível
$CCUS$	- captura, utilização e armazenamento de carbono (do inglês <i>carbon capture, utilization and storage</i>)
C_{dl}	- capacitância de dupla camada (do inglês <i>double layer capacitance</i>)
C_A	- concentração da espécie química hipotética "A"
C_B	- concentração da espécie química hipotética "B"
c_{H^+}	- concentração de íons H^+
CPE	- elemento de fase constante (do inglês <i>constant phase element</i>)
CuK_α	- radiação incidente de raios X ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)
d	- diâmetro médio das nanopartículas

D	- (a) banda D, relacionada a defeitos na estrutura do grafeno/grafite no espectro Raman - (b) coeficiente de difusão da espécie eletroativa
DRX	- difração de raios X
E	- potencial
E_{apl}	- potencial aplicado
E_{eq}	- potencial de equilíbrio
E_{HER}	- potencial da reação de evolução de hidrogênio
e^-	- elétron
$ECSA$	- área superficial eletroquímica (do inglês <i>electrochemical surface area</i>)
EDX	- espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EIE	- espectroscopia de impedância eletroquímica
ERH	- eletrodo reversível de hidrogênio
f	- frequência linear
F	- constante de Faraday (96.485 C mol ⁻¹)
\mathcal{F}	- transformada de Fourier
FC	- célula a combustível, do inglês <i>fuel cell</i>
G	- banda G, relacionada ao grafeno/grafite no espectro Raman
$GC-RDE$	- eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo (do inglês <i>glassy carbon rotating disk electrode</i>)
GDL	- camada de difusão de gás, do inglês <i>gas diffusion layer</i>
HER	- reação de evolução de hidrogênio (do inglês, <i>hydrogen evolution reaction</i>)
i	- corrente
i_L	- corrente limite
i_K	- corrente cinética
j	- densidade de corrente
j_A	- densidade de corrente da reação direta
j_B	- densidade de corrente da reação inversa
j_a	- densidade de corrente anódica
j_c	- densidade de corrente catódica
j_K	- densidade de corrente cinética
j_o	- densidade de corrente de troca
k	- constante de velocidade de reação

k'	- constante de velocidade de reação (dependente do potencial)
k_A	- constante de velocidade da reação direta (dependente do potencial)
k_B	- constante de velocidade da reação inversa (dependente do potencial)
k_0	- constante de velocidade padrão da reação (independente do potencial)
M	- superfície do catalisador/cátodo
MEA	- conjunto membrana-eletrodos, do inglês <i>membrane-electrode assembly</i>
MET	- microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
$M-H_{ads}$	- átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador/cátodo
n	- número de mols de elétrons
NP	- nanopartícula
OER	- reação de evolução de oxigênio (do inglês, <i>oxygen evolution reaction</i>)
PGM	- metais do grupo da platina, do inglês <i>platinum group metals</i>
Q, q	- carga elétrica
\mathcal{R}	- constante do gás ideal (0,082 L atm mol ⁻¹ K ⁻¹ ou 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R	- resistor, resistência
R_{ct}	- resistência de transferência de carga
R_s	- resistência do eletrólito
r^2	- coeficiente de determinação da regressão linear, r-quadrado
t	- tempo
T	- temperatura
v	- velocidade de reação
V	- volume
VC	- voltametria cíclica
VL	- voltametria linear
Z	- impedância
Z_C	- impedância associada a um capacitor
Z_R	- impedância associada a um resistor
Z_T	- impedância total
Z' ou Z_{re}	- impedância real
Z'' ou Z_{im}	- impedância imaginária
z	- mol de elétrons
α	- coeficiente de transferência de carga

β	- largura a meia altura do pico cristalográfico
ε	- eficiência faradaica
η	- sobrepotencial
η_{10}	- sobrepotencial necessário para alcançar $ j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$
η_{100}	- sobrepotencial necessário para alcançar $ j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$
θ	- superfície coberta por átomos de hidrogênio adsorvidos
Θ	- ângulo de Bragg
i	- unidade imaginária ($\sqrt{-1}$)
λ	- comprimento de onda
ν	- viscosidade cinemática do eletrólito
π	- ligação química do tipo <i>pi</i>
π^*	- orbital molecular do tipo <i>pi</i> -antiligante
σ	- ligação química do tipo <i>sigma</i>
τ	- constante de tempo
ϕ	- ângulo de fase
χ^2	- parâmetro estatístico chi-quadrado
ω	- frequência angular ($2\pi f$, dada em rad s^{-1}); taxa de rotação do eletrodo
Ω	- Ôhm (unidade de resistência ou impedância)

RESUMO

Título: TECNOLOGIA DO HIDROGÊNIO: CARVÕES DE BIOMASSAS COMO SUPORTES DE NANOPARTÍCULAS DE Pd APLICADOS EM ELETROCATÁLISE

Autor: Idelso Cândido Pereira Junior

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Trombetta

Coorientador: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

Nesta dissertação, buscou-se avaliar o potencial da utilização de carvões derivados de resíduos de bagaço (C_B) e casca de cana-de-açúcar (C_C), casca de pinhão (C_P) e casca de pequi (C_{PE}), como suporte para nanopartículas de paládio (Pd) na eletrocatalise da reação de evolução do hidrogênio (HER) e da reação de redução do oxigênio (ORR), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O desempenho como suporte foi comparado ao do carbono Vulcan XC-72R (C_V), utilizado como referência. Os eletrocatalisadores Pd/ C_X foram sintetizados usando um método de redução com borohidreto, e a caracterização dos materiais foi realizada por meio de técnicas como espectroscopia Raman, análise elementar CHN, análise de área superficial BET, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET, respectivamente) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Para avaliar as propriedades eletrocatalíticas desses materiais, performou-se medidas de voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronopotenciometria (CP) para a HER; e voltametria hidrodinâmica para a ORR. Os resultados obtidos indicam que a HER segue o mecanismo de Volmer-Heyrovsky para todos os catalisadores, e atividades semelhantes entre Pd/ C_V e Pd/ C_B , com densidades de corrente de troca (j_0) calculadas em $1,97 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pd/ C_V e $1,03 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pd/ C_B . Além disso, ambos os eletrodos, Pd/ C_V e Pd/ C_B , exibiram excelente estabilidade e altas eficiências faradaicas para a HER, aproximadamente 94,7% para Pd/ C_V e 93,4% para Pd/ C_B . Esses resultados destacam o potencial de C_B como um material promissor para suportar nanopartículas de Pd na promoção e eletrocatalise da HER em condições ácidas, comparável ao desempenho de C_V . Já para a ORR, os resultados obtidos indicam que a cinética eletroquímica de Pd/ C_{PE} , Pd/ C_B e Pd/ C_C são comparáveis ou até superiores a Pd/ C_V , mas por apresentarem a rota de redução via 2 elétrons como predominante, o que sugere a formação de H_2O_2 , o uso destes como eletrocatalisadores eficientes no cátodo de células a combustível se torna limitado, o que é confirmado posteriormente por meio da sua aplicação em uma célula a combustível com membrana de troca de prótons (PEMFC) unitária. Em síntese, destaca-se, a partir dos dados obtidos, a potencialidade da aplicação dos materiais derivados de resíduos de biomassa, obtidos sob condições brandas, nas aplicações eletroquímicas da tecnologia do hidrogênio.

Palavras-chave: carvão de biomassa; reação de evolução do hidrogênio; reação de redução de oxigênio; eletrólise da água; PEMFC; paládio.

ABSTRACT

Title: HYDROGEN TECHNOLOGY: BIOMASS-DERIVED CHARS AS Pd NANOPARTICLES SUPPORT APPLIED IN ELECTROCATALYSIS

Author: Idelso Cândido Pereira Junior

Advisor: Prof. Dr. Fernanda Trombetta

Co-advisor: Dr. Gilber Ricardo Rosa

In this dissertation, we sought to evaluate the potential of using chars derived from sugarcane bagasse (C_B) and husk (C_C), pine nut husk (C_P) and *pequi* husk (C_{PE}) wastes, as support for palladium (Pd) nanoparticles in the electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction (HER) and the oxygen reduction reaction (ORR), in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Performance as support was compared to that of Vulcan XC-72R (C_V) carbon black, used as a reference. The Pd/ C_X electrocatalysts were synthesized using a borohydride reduction method, and the characterization of the materials was carried out using techniques such as Raman spectroscopy, CHN elemental analysis, BET surface area analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM, respectively), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). In order to evaluate the electrocatalytic properties of these materials, cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry (CP) measurements were performed for HER, and hydrodynamic voltammetry for ORR. The results indicate that HER follows the Volmer-Heyrovsky mechanism for all catalysts, and similar activities between Pd/ C_V and Pd/ C_B , with exchange current densities (j_0) calculated at 1.97 mA cm^{-2} for Pd/ C_V and 1.03 mA cm^{-2} for Pd/ C_B . Furthermore, both Pd/ C_V and Pd/ C_B electrodes exhibited excellent stability and high faradaic efficiencies for HER, approximately 94.7% for Pd/ C_V and 93.4% for Pd/ C_B . These results highlight the potential of C_B as a promising material to support Pd nanoparticles in HER promotion and electrocatalysis under acidic conditions, comparable to the performance of C_V . As for ORR, the results indicate that the electrochemical kinetics of Pd/ C_{PE} and Pd/ C_B are comparable or even superior to Pd/ C_V , but since the predominant reduction route occurs via 2 electrons, which suggests the formation of H_2O_2 , their use as efficient electrocatalysts in the cathode of fuel cells becomes limited, which is later confirmed by their application in a single proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). In summary, the data obtained highlights the potential for applying materials derived from biomass waste, obtained under mild conditions, in electrochemical applications of hydrogen technology.

Keywords: biomass-derived char; hydrogen evolution reaction; oxygen reduction reaction; water electrolysis; PEMFC; palladium.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade, envolvendo o crescimento acentuado da população e a diversificação das atividades humanas, tem proporcionalmente acarretado o aumento da demanda energética em uma escala global, a qual foi estimada em 16 TW (terawatts) no ano de 2010, e que é projetada em 23 TW para o ano de 2030 e até 30 TW para o ano de 2050. Nesse sentido, a alta dependência e, conseqüentemente, a exploração expressiva de recursos fósseis, não-renováveis, como fontes de energia, tem evidenciado cada vez mais a urgência da adoção de estratégias que viabilizem a flexibilização da matriz energética, uma vez que são recursos finitos, e em vista dos impactos ambientais decorrentes da sua utilização, como a liberação de gases que agravam o efeito estufa (ZHU *et al.*, 2020).

Nesse contexto, o Acordo de Paris, um tratado global firmado em 2015 por representantes de países signatários da *Convention Cadre des Nations Unies Sur Les Changements Climatiques* (CCNUCC) em Bourget (Paris, França), durante a 21ª Conferência das Partes (COP21), consiste no compromisso em adotar estratégias que limitem o aumento da temperatura média mundial para valores abaixo de 2,0 °C em relação aos níveis pré-industriais, limitando-o a 1,5 °C, por meio da redução na emissão de gases de efeito estufa (OLIVEIRA, 2022; UNFCCC; MCTIC, 2017).

Assim, um aumento expressivo na demanda de energia em nível global, em conjunto com os problemas ambientais respectivos, configuram um estado de alerta para uma crise energética, climática e ambiental iminente, de modo que uma transição baseada na descarbonização de sistemas de energia, a partir de fontes renováveis e sustentáveis, é fundamental (IDRISS, 2020). Nesse sentido, o hidrogênio (H₂) é um vetor energético em potencial para viabilizar sistemas de energia de baixo carbono, uma vez que pode ser obtido a partir da água (H₂O) e que o subproduto da sua combustão também é H₂O (ZHU *et al.*, 2020).

Todavia, atualmente a maior parte de H₂ produzido mundialmente (acima de 95%) vem de processos como a gaseificação e a reforma a vapor de hidrocarbonetos, que envolvem o uso de recursos fósseis que reagem com vapor d'água, gerando subprodutos como monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Desse modo, esses processos são indesejáveis do ponto de vista sustentável, visto que: i) dependem do

uso de recursos fósseis, como carvão mineral e hidrocarbonetos; ii) os subprodutos consistem em gases tóxicos (CO) e/ou agravantes do efeito estufa (CO₂); e iii) a presença de substâncias como o CO interfere no funcionamento de dispositivos como células a combustível, por meio de envenenamento do catalisador, inibindo a obtenção de energia a partir do H₂ (IEA, 2019; WAPPLER *et al.*, 2022).

Assim, rotas alternativas de produção de H₂ são necessárias, das quais a eletrólise da água é um processo considerado eficiente e limpo, em que se obtém somente H₂ e oxigênio (O₂), a partir da quebra das moléculas de H₂O, ocasionadas pela aplicação de energia elétrica. Contudo, a eletrólise em larga escala ainda é limitada devido a alguns fatores como: i) os custos de produção e distribuição da energia elétrica empregada no processo; ii) a dependência do uso de materiais na composição dos eletrodos que catalisem a obtenção de H₂ e O₂, que geralmente consistem em metais nobres como a platina (Pt) e o paládio (Pd), de custo elevado e disponibilidade rara; e iii) o emprego de materiais resistentes à corrosão pelo eletrólito, que geralmente é um meio ácido ou alcalino (IDRISS, 2020; WANG; LU; ZHONG, 2021; ZHU *et al.*, 2020).

Desse modo, a busca por alternativas que minimizem a carga de metais nobres, ou até mesmo que possam substituí-los, é um dos fatores fundamentais para a viabilização da produção de H₂ em larga escala. Uma delas é a utilização dos metais na forma de nanopartículas (NPs), que permitem um aumento expressivo da área superficial ativa na eletrocatalise, quando se compara a uma mesma massa do metal na forma *bulk*. Para isso, é importante a utilização de suportes catalíticos, que permitem uma dispersão das NPs na sua superfície e diminuem a sua aglomeração, possibilitando a diminuição do teor metálico.

Em paralelo, o crescimento populacional acentuado, além do aumento na demanda de energia, traz consigo também um aumento na geração de resíduos nos mais diversos setores da sociedade. Anualmente, a indústria e a cadeia alimentícia, por exemplo, apresentam perdas ou desperdícios, assim como a formação de resíduos (FAO, 2019). Nesse sentido, um gerenciamento dos resíduos gerados é indispensável para amenizar ou até mesmo evitar impactos ambientais, incluindo o descarte e a destinação corretos, ou até mesmo a sua ressignificação por meio da obtenção de novos materiais, que podem ser aplicados em diferentes finalidades.

Nesse sentido, é possível obter diferentes materiais à base de carbono a partir de resíduos de biomassa, dos quais pode-se citar o carvão, que pode ter diferentes

aplicações devido a propriedades como capacidade de adsorção, elevada área superficial e condutividade eletrônica, influenciadas pelo tipo de biomassa utilizada e pelos métodos de obtenção. O grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese Orgânica e Catalítica (LSO[Cat]), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), *campus* Santo Antônio da Patrulha/RS já possui diversos trabalhos realizados que envolvem a aplicação de carvões derivados de biomassa em processos de adsorção (ALVARENGA *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2023), assim como na forma de suporte de nanopartículas de Pd para a catálise orgânica heterogênea de reações de acoplamento (GRANDINI *et al.*, 2023; ROSA *et al.*, 2023), o que evidencia a potencialidade de empregar esse tipo de material em aplicações químicas e tecnológicas.

Desse modo, devido às propriedades citadas anteriormente, espera-se que resíduos e carvões de biomassa também possam dar origem a materiais que tenham aplicações em eletrocatalise, assim como já descrito em alguns trabalhos da literatura (CASAS HIDALGO *et al.*, 2016; MD ISHAK *et al.*, 2021; SARAVANAN *et al.*, 2019). Assim, em vista de contemplar a busca pela transição da matriz energética para sistemas de baixo carbono, em conjunto com a necessidade de estratégias no gerenciamento de resíduos, quatro tipos de resíduos de biomassa foram selecionados para servir como material de partida para a obtenção de carvões, que posteriormente foram aplicados como suporte catalítico de nanopartículas de Pd na eletrocatalise da reação de evolução de hidrogênio (HER) e da reação de redução de oxigênio (ORR): bagaço e casca de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.); casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*); e casca de pequi (*Caryocar brasiliense*).

Em síntese, salienta-se que a proposta do trabalho vai ao encontro de alguns dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que são metas globais que foram estabelecidas pela Assembleia Geral das Nações Unidas, em 2015, e compõem uma agenda global para desenvolver e aplicar políticas públicas destinadas a orientar a humanidade até o ano de 2030 (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2024). Mais especificamente, os ODS abrangidos direta ou indiretamente pela pesquisa são: 7 – Energia Limpa e Acessível; 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura; 11 – Cidades e comunidades sustentáveis; e 13 – Ação contra a mudança global do clima.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é obter materiais alternativos à base de carbono (carvões), a partir de resíduos de biomassa, que sejam ativos, estáveis e eficientes como suporte de nanopartículas metálicas de paládio na eletrocatalise de reações da tecnologia do hidrogênio: reação de evolução de hidrogênio e reação de redução de oxigênio.

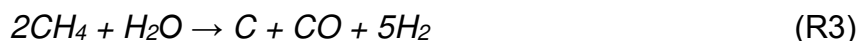
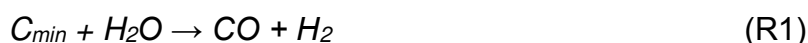
Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar carvões derivados de resíduos de biomassa (C_x);
- Sintetizar e caracterizar catalisadores de nanopartículas de paládio suportadas em carvão (Pd/C_x);
- Avaliar a atividade eletrocatalítica, a estabilidade e a eficiência dos catalisadores Pd/C_x sintetizados na reação de evolução de hidrogênio, por meio da eletrólise da água em meio ácido;
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais Pd/C_x na reação de redução do oxigênio, em meio ácido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O hidrogênio (H₂) pode ser considerado um vetor energético potencial para a descarbonização da matriz energética, em vista da sua alta densidade de energia gravimétrica (aproximadamente 120 MJ kg⁻¹) e de produzir apenas água (H₂O) como subproduto da sua combustão, sem a emissão de dióxido de carbono (CO₂). Entretanto, atualmente cerca de 98% do H₂ produzido mundialmente é proveniente de processos como a gaseificação do carvão mineral ou a reforma de hidrocarbonetos, que envolvem a formação de CO₂ e de outras impurezas como o monóxido de carbono (CO), enquanto somente os 2% restantes são obtidos por meio de processos renováveis e sustentáveis, correspondendo a uma parcela muito pouco representativa. A emissão anual de CO₂ oriundo da produção de H₂ é estimada em torno de 830 megatoneladas, que equivale às emissões anuais de gás carbônico do Reino Unido e da Indonésia somadas (IEA, 2019).

Conforme mencionado, o H₂ pode ser produzido de variadas formas, das quais as mais comuns, que representam a esmagadora maioria dos processos em utilização atualmente, são a gaseificação e a reforma a vapor de hidrocarbonetos. De um modo geral, nestes processos o vapor d'água (H₂O) reage com carvão mineral (C_{min}) ou hidrocarbonetos como o gás metano (CH₄), formando H₂ e subprodutos como C (carbono/carvão em forma particulada), CO e CO₂, conforme apresentado nos exemplos das Reações R1 a R5 (IDRISS, 2020).



Na busca por uma descarbonização dos sistemas energéticos, a transição de combustíveis fósseis para H₂ produzido por estas rotas é incoerente, em vista do CO₂

emitido nos processos de produção, de modo que formas alternativas são requeridas. Nesse sentido, a eletrólise é um processo considerado limpo e eficiente, que consiste na quebra das moléculas de água, utilizando energia elétrica, para produzir H₂ e O₂ (Reação R6), desde que a energia elétrica utilizada seja de fontes renováveis, como a energia eólica ou solar, por exemplo, que apresentem baixa ou nenhuma emissão de CO₂ (WANG *et al.*, 2014).



Assim, o H₂ é classificado conforme um esquema de cores, apresentado na Tabela 1, em que cada cor corresponde a um processo ou rota de obtenção diferente, levando em consideração aspectos como: os materiais de partida; as fontes de energia empregadas, se for o caso; e se há ou não captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês *carbon capture, utilization and storage*). Nesse sentido, o H₂ produzido via eletrólise, quando emprega energia elétrica proveniente de fontes renováveis, é classificado como **hidrogênio verde** (OLIVEIRA, 2022).

Tabela 1. Classificação do hidrogênio em cores, conforme fontes e processo de produção.

Classificação do hidrogênio (cor)	Descrição do processo de produção
Preto	Gaseificação de carvão mineral (antracito), sem CCUS.
Marrom	Gaseificação de carvão mineral (hulha), sem CCUS.
Cinza	Reforma de gás natural, sem CCUS.
Azul	Reforma de gás natural e/ou hidrocarbonetos fósseis, com CCUS.
Verde	Produzido a partir de fontes renováveis via eletrólise da água.
Branco	Hidrogênio natural ou geológico.
Turquesa	Craqueamento térmico de metano (CH ₄), sem formação de CO ₂ .
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbia de biomassas ou biocombustíveis, com ou sem CCUS.
Rosa	Produzido com fonte de energia nuclear.

Adaptado de: (OLIVEIRA, 2022).

O H₂ classificado como “verde”, obtido por meio do processo de eletrólise da água, pode ser considerado um dos vetores energéticos ideais, visando uma transição energética em direção a sistemas de baixo carbono. Entretanto, ainda apresenta alguns entraves que inviabilizam a sua produção em grandes escalas, como: custos elevados de produção e distribuição da energia elétrica; custos elevados e baixa disponibilidade de materiais que compõem os eletrolisadores, como a platina (Pt); e a corrosividade do meio, geralmente ácido ou alcalino, que requer a utilização de materiais quimicamente inertes na construção do eletrolisador (RAMAN *et al.*, 2022; SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

Para que o consumo de energia elétrica no processo de eletrólise seja minimizado, é necessário principalmente: i) o emprego de eletrocatalisadores, na composição do cátodo (eletrodo em que ocorre a formação de H₂) e do ânodo (eletrodo em que ocorre a formação de O₂), que sejam capazes de reduzir os potenciais (E) e, conseqüentemente, aumentar as correntes (i) obtidas durante a reação, estáveis, resistentes à corrosão pelo meio aquoso e apresentem alta eficiência faradaica; e ii) uma alta condutividade iônica do eletrólito, que geralmente corresponde a um meio ácido ou alcalino, e que, além disso, não deve conter espécies químicas que interfiram na atividade eletrocatalítica dos eletrodos, normalmente à base de metais de transição (ZHU *et al.*, 2020).

Além disso, uma vez que a combustão do H₂ envolve uma liberação significativa de energia, sua utilização como combustível de forma segura pode ser realizada por meio de dispositivos denominados células a combustível (CaC ou FC, do inglês *fuel cell*). As FCs também dependem da eletrocatalise de reações na superfície de eletrodos, que também são compostos, geralmente, por eletrocatalisadores à base de metais de transição. Nesse sentido, a utilização de H₂ de baixa pureza, que contenha CO, como aquele proveniente da reforma, compromete a atividade e a eficiência das FCs. Uma pequena quantidade de CO pode ser responsável pelo envenenamento catalítico, uma vez que as moléculas se ligam fortemente aos sítios catalíticos metálicos, bloqueando-os e, assim, inibindo as reações envolvendo a conversão de energia, evidenciando a necessidade de H₂ de alta pureza, como o produzido via eletrólise (WANG; LU; ZHONG, 2021).

Nesse sentido, nesta revisão da literatura são trazidas algumas informações gerais sobre: as tecnologias atuais de produção de H₂, com ênfase no processo de eletrólise da água, assim como perspectivas gerais de comparação entre elas; a

aplicação do H₂ como vetor energético, a partir de células a combustível, e o funcionamento geral deste tipo de dispositivo; alguns tópicos sobre eletrocatalise, de modo geral e especificamente para as reações HER e ORR, assim como alguns métodos eletroquímicos, incluindo voltametria hidrodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica; os materiais à base de carbono, abrangendo os métodos tradicionais de obtenção sintética deste tipo de material, os resíduos de biomassas utilizados neste trabalho e formas de obtenção e aplicação de carvões de biomassa; e, por fim, perspectivas sobre o paládio e a sua utilização em eletrocatalise.

3.1 Tecnologias de produção de hidrogênio

Em termos gerais, as principais tecnologias atuais de produção de H₂ contemplam: i) processos de gaseificação e reforma, que englobam as classificações *preto*, *marrom*, *cinza* e *azul*; ii) processos que partem de matérias-primas como biomassas e biocombustíveis (hidrogênio musgo); e iii) eletrólise da água. Desse modo, cada uma delas será brevemente descrita a seguir, com ênfase no processo de eletrólise.

3.1.1 Processos de gaseificação e reforma

Os processos responsáveis atualmente pela produção da maior parte de H₂, a nível mundial, são os de gaseificação e de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Conforme já mencionado anteriormente, as reações envolvem a formação de subprodutos derivados de carbono, como carvão particulado, CO e CO₂, que podem ou não ser capturados, utilizados e armazenados (CCUS), de modo que cada caso configura uma classificação em cores diferente (OLIVEIRA, 2022).

O hidrogênio classificado como *marrom* é o mais abundante, assim como é também responsável pela emissão de 10 a 12 toneladas de CO₂, liberados para a atmosfera, a cada **uma** tonelada de H₂ produzida, semelhantemente aos hidrogênios classificados como **preto** e **cinza**. O hidrogênio classificado como **azul** é semelhante, todavia, se diferencia pela CCUS dos subprodutos. Contudo, a quantidade capturada de CO₂ geralmente está contida em um intervalo de 85-95% da quantidade total gerada e, ainda, a incerteza sobre os impactos a longo prazo, tanto do armazenamento subterrâneo quanto da possibilidade de vazamentos, são fatores de

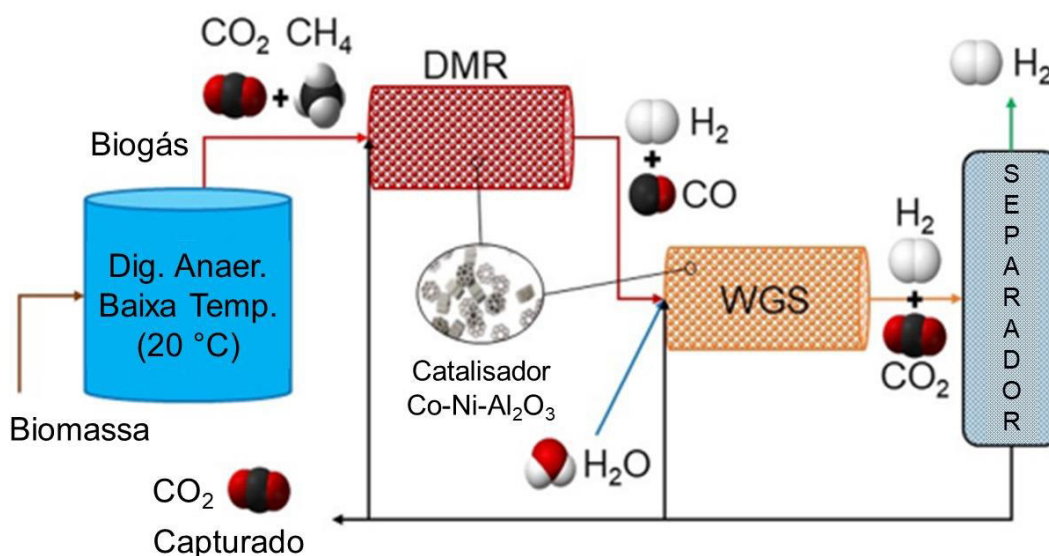
preocupação no que tange a efeitos ambientais e climáticos (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

3.1.2 Hidrogênio de biomassa e biocombustíveis

Uma tecnologia emergente de produção de H₂, classificada como hidrogênio **musgo**, corresponde a processos como reforma catalítica, gaseificação e/ou biodigestão anaeróbia de biomassas e biocombustíveis, com ou sem CCUS. Embora seja considerada uma tecnologia em desenvolvimento, resultados como os obtidos por Hajizadeh *et al.* (2022), a partir de modelos cinéticos de digestão anaeróbia de biomassa, reforma a seco de CH₄ (DMR, do inglês *dry methane reforming*) (Reação R7) e reações do tipo *water-gas shift* (WGS) (Reação R8), utilizando catalisadores Co-Ni-Al₂O₃, indicam a potencialidade desse tipo de produção de H₂. Um esquema do modelo proposto é apresentado na Figura 1.



Figura 1. Representação de modelo de produção de H₂ a partir de biomassa via digestão anaeróbia e reformas catalíticas.



Adaptado de: (HAJIZADEH *et al.*, 2022).

A partir do modelo proposto, de acordo com os autores é possível chegar a uma eficiência de produção de 72,85%, com um alto potencial de redução na emissão de CO₂ (estimada em 398.736 toneladas por ano), além da análise econômica, que

estima um custo de produção de H₂, a partir do biogás, em 1,39 USD/kg H₂ para uma planta de capacidade de 45,5 kg/h de produção (HAJIZADEH *et al.*, 2022).

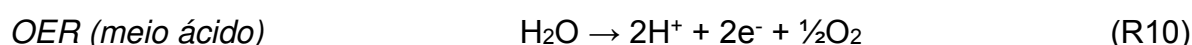
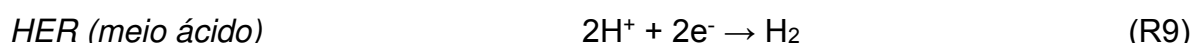
Em linhas gerais, a produção de hidrogênio **musgo**, a partir de um modelo como o proposto pelos autores, se torna bastante interessante no sentido de ressignificar o uso de biomassas, utilizando catalisadores à base de metais não nobres no processo, a baixas temperaturas, reduzindo a emissão de CO₂ e, ainda, tornando a sua produção economicamente competitiva frente a outras tecnologias vigentes.

3.1.3 Eletrólise da água

A produção de H₂ via eletrólise da água pode ser dividida em três tipos: i) eletrólise ácida, com membrana de troca de prótons; ii) eletrólise alcalina, empregando membrana de troca aniônica; e iii) eletrólise em células de óxido sólido.

Eletrólise da água em meio ácido

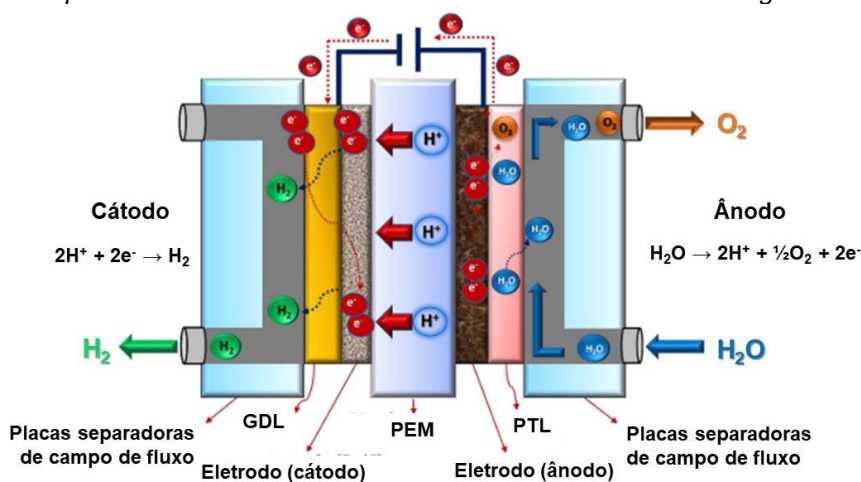
A produção de hidrogênio via eletrólise da água em meio ácido, resumidamente, se baseia na ocorrência de duas reações: a reação de evolução do hidrogênio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*) (Reação R9), no cátodo; e a reação de evolução do oxigênio (OER, do inglês *oxygen evolution reaction*) (Reação R10), no ânodo (ZHU *et al.*, 2020). O eletrólito utilizado geralmente consiste em uma membrana condutora de prótons (PEM, do inglês *proton exchange membrane*), de modo que os eletrodos são pressionados contra a PEM, formando o conjunto membrana-eletrólito (MEA, do inglês *membrane-electrode assembly*) (MILLET; GRIGORIEV, 2013).



Desse modo, a oxidação de cada 1 mol de água (H₂O) no ânodo (R10) produz: 0,5 mol de gás oxigênio (O₂); 2 mols de íons H⁺ (prótons), que serão conduzidos pela PEM até o cátodo; e 2 mols de elétrons (e⁻), que percorrem o circuito elétrico externo até o cátodo. Assim, os íons H⁺ são reduzidos a H₂ na superfície do cátodo (R9). O

esquema geral do funcionamento de um eletrolisador ácido de água, utilizando uma PEM, é apresentado na Figura 2, em que GDL representa a camada difusora de gás (do inglês *gas diffusion layer*), e PTL representa a camada porosa de transporte (do inglês *porous transport layer*).

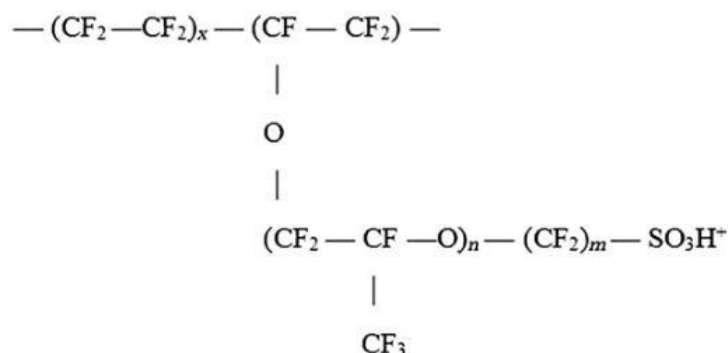
Figura 2. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador de água do tipo PEM.



Adaptado de: (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

A acidez da PEM pode ser comparada a uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, de modo que os eletrocatalisadores empregados nos eletrodos, tanto no cátodo quanto no ânodo, se limitam a metais nobres que sejam resistentes à corrosão ácida (MILLET; GRIGORIEV, 2013), como os chamados metais do grupo da platina (PGM, do inglês *platinum group metals*), entre eles platina (Pt), paládio (Pd), irídio (Ir), rutênio (Ru) etc. A PEM mais conhecida é o NafionTM, um polímero perfluorado com terminações de grupos funcionais de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) (Figura 3), desenvolvido pela DuPont de Nemours Co.

Figura 3. Fórmula estrutural da PEM NafionTM, desenvolvida pela DuPont de Nemours Co.

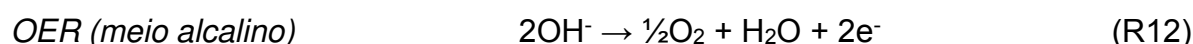
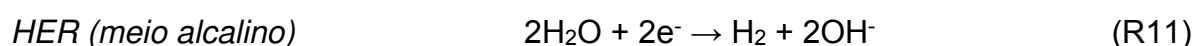


Fonte: (MILLET; GRIGORIEV, 2013).

Nesse sentido, embora a eletrólise, a partir de eletrolisadores à base de PEM, possa ser considerada a tecnologia mais segura e eficiente de se produzir H₂ a partir da água (SHIVA KUMAR; LIM, 2022), a sua viabilização ainda é limitada, especialmente em razão dos custos elevados dos materiais que compõem os eletrocatalisadores.

Eletrólise da água em meio alcalino

O princípio da eletrólise alcalina da água, assim como da eletrólise ácida, também é a ocorrência da HER no cátodo e da OER no ânodo. Entretanto, as reações se diferem, uma vez que nesse processo as moléculas de água são reduzidas (Reação R11), produzindo H₂ e íons hidroxila (OH⁻), que são oxidados para formar O₂ (Reação R12) (MILLET; GRIGORIEV, 2013; RASHID *et al.*, 2015).



Quanto ao eletrólito e a configuração da célula na eletrólise alcalina da água, uma de duas possibilidades geralmente é adotada: i) uma solução concentrada de NaOH ou KOH (em torno de 5 mol L⁻¹, por exemplo) é utilizada, de modo que a célula geralmente contém um separador poroso entre os dois eletrodos (Figura 4), para evitar a recombinação espontânea de H₂ e O₂; ou ii) o separador é substituído por uma membrana de troca aniônica (AEM, do inglês *anion exchange membrane*), que permite o uso de água destilada ou soluções menos concentradas (1,0 mol L⁻¹, por exemplo) do eletrólito alcalino (Figura 5).

Quanto à configuração das células, no primeiro caso o separador poroso utilizado comumente consiste em materiais como derivados de aço, espuma de níquel (*nickel foam*) e/ou amianto, que geralmente fica a uma distância mínima de cada um dos eletrodos. Dessa maneira, os espaços compreendidos entre o separador e cada eletrodo são preenchidos pelo eletrólito e, conseqüentemente, a evolução dos gases H₂ e O₂, com o decorrer do aumento da densidade de corrente, gera gradativamente um filme resistivo na superfície de cada eletrodo, de modo que a densidade de corrente de operação normalmente se limita a valores próximos de 100 mA cm⁻² (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

óxido atua como eletrólito sólido, conduzindo a espécie iônica O^{2-} (íon óxido) (SINGHAL; KENDALL, 2003). Nesse processo, a HER consiste na redução das moléculas de água (no estado gasoso) no cátodo, formando H_2 e O^{2-} (Reação R13). A OER, por sua vez, consiste na oxidação dos íons O^{2-} , que são conduzidos até o ânodo pela cerâmica de óxido sólido, formando O_2 (Reação R14) (SHIVA KUMAR; LIM, 2022; SINGHAL; KENDALL, 2003). Um esquema representativo do funcionamento de uma SOEC é apresentado na Figura 6.

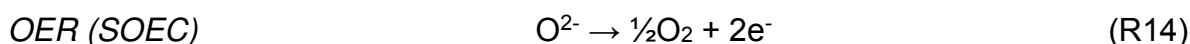
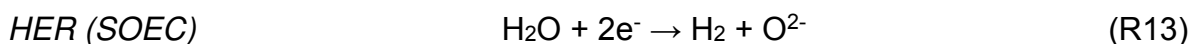
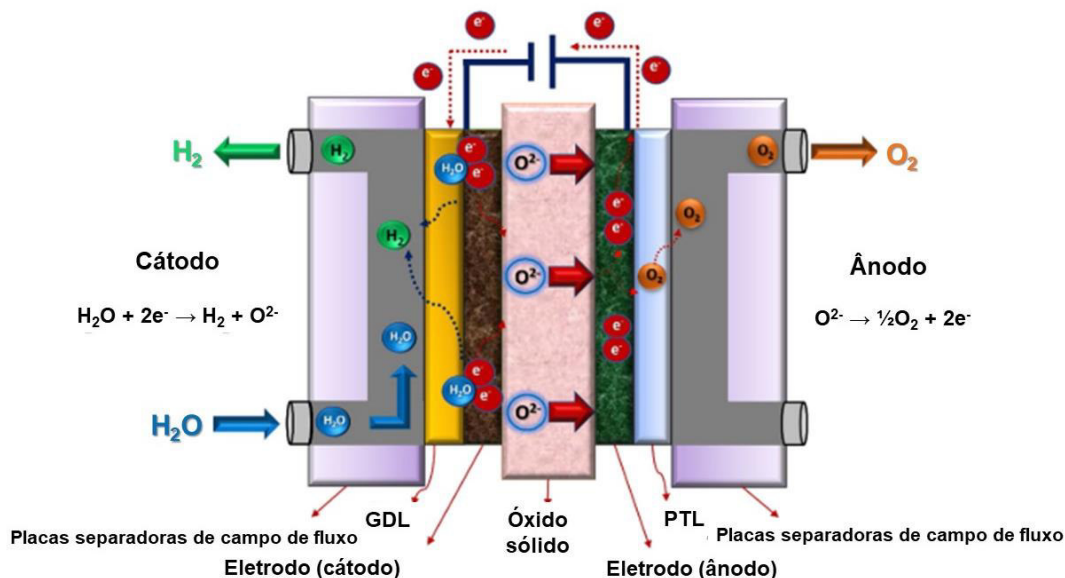


Figura 6. Esquema ilustrado do funcionamento de um eletrolisador do tipo SOEC.



Adaptado de: (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

A cerâmica mais comumente utilizada como eletrólito nas SOECs geralmente é composta à base de zircônia (ZrO_2), estabilizada com óxidos de ítrio e escândio, em que o transporte dos íons O^{2-} é um processo difusional, que ocorre por meio de defeitos da estrutura cristalina. A resistividade do eletrólito sólido, por sua vez, em comparação a soluções alcalinas ou de membranas de troca iônica, é consideravelmente maior, de modo que placas extremamente finas de cerâmica (entre 30 e 150 μm) são necessárias, a fim de reduzir a queda ôhmica no processo de eletrólise (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

3.1.4 Perspectivas gerais

Em termos de tecnologias atuais de produção de H₂, conforme já mencionado, a grande maioria do hidrogênio produzido a nível mundial corresponde às classificações *marrom* e *preto*, que são provenientes de fontes fósseis e com altas emissões de CO₂ (SHIVA KUMAR; LIM, 2022). Contudo, mesmo considerando as desvantagens no que tange tanto ao produto final quanto aos impactos ambientais, as tecnologias de gaseificação e reforma ainda são consideravelmente mais baratas quando comparadas ao **hidrogênio verde**, por exemplo, conforme é possível observar a partir das informações esquematizadas na Tabela 2, de modo que estratégias que busquem diminuir o custo de produção via eletrólise são essenciais na busca de torná-la mais competitiva em termos financeiros.

Tabela 2. Classificações do hidrogênio por cores, suas respectivas tecnologias, fontes, produtos, custos e emissões de CO₂.

Classificação (cor)	Tecnologia	Fonte	Produtos	Custo (USD kg/H ₂)	Emissão de CO ₂
Marrom	Gaseificação	Carvão	H ₂ + CO ₂	1,20-2,10	Alta
Preto	Gaseificação	Carvão	H ₂ + CO ₂	1,20-2,10	Alta
Cinza	Reforma	Gás natural	H ₂ + CO ₂	1,00-2,10	Média
Azul	Reforma + CCUS	Gás natural	H ₂ + CO ₂	1,50-2,90	Baixa
Musgo*	Biodigestão + Reforma + CCUS	Biomassa	H ₂ + CO ₂	1,39	Baixa
Verde	Eletrólise	Água	H ₂ + O ₂	3,60-5,80	Mínima

Adaptado de: (SHIVA KUMAR; LIM, 2022), *(HAJIZADEH et al., 2022).

Nesse sentido, algumas perspectivas gerais sobre a tecnologia atual de produção de H₂ via eletrólise podem ser mencionadas, de modo a direcionar as melhorias e avanços necessários. Resumidamente, algumas vantagens e desvantagens de cada tecnologia de eletrólise da água são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de tecnologias típicas de eletrólise da água.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia bem estabelecida; • Comercializada para aplicações industriais; • Eletrocatalisadores sem metais nobres; • Relativamente de baixo custo; • Estabilidade a longo prazo; 	<ul style="list-style-type: none"> • Densidades de corrente limitadas; • Cruzamento de gases – produto de menor pureza; • Eletrólito líquido altamente concentrado (KOH 5,0 mol L⁻¹);
Alcalina AEM	<ul style="list-style-type: none"> • Eletrocatalisadores sem metais nobres; • Eletrólito líquido menos concentrado (KOH 1,0 mol L⁻¹); 	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade limitada; • Degradação da membrana – baixa durabilidade; • Baixa condutividade iônica das membranas disponíveis até o momento;
Ácida PEM	<ul style="list-style-type: none"> • Densidades de corrente elevadas; • H₂ de alta pureza; • Sistema compacto e de resposta rápida; 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalisadores contendo metais nobres – custo elevado; • Eficiência e durabilidade das membranas; • Eletrólito ácido;
Óxido sólido	<ul style="list-style-type: none"> • Alta temperatura de operação; • Alta eficiência; 	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade limitada – durabilidade;

Adaptado de: (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

Assim, alguns dos direcionamentos possíveis no aprimoramento e viabilização da produção de H₂ em larga escala estão associados a melhorias e desenvolvimento de materiais que compõem as FCs, em vista da atividade e durabilidade dos eletrocatalisadores e membranas, assim como o custo dos seus componentes.

3.2 Aplicação do hidrogênio como vetor energético: células a combustível

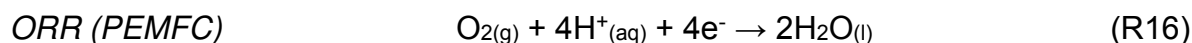
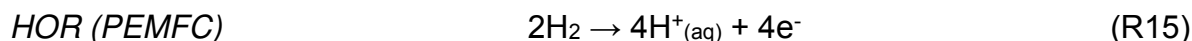
A utilização efetiva do H₂ como um vetor energético, em termos gerais, depende não somente da viabilização da sua produção, de maneira eficiente, limpa e sustentável, mas também de fatores como o transporte, o armazenamento e a conversão eficiente, limpa e segura em energia elétrica (WAPPLER *et al.*, 2022). Nesse sentido, as células a combustível (FCs) são dispositivos capazes de converter a energia química do H₂, entre outros tipos de combustíveis, em energia elétrica, por meio de reações eletroquímicas, em alternativa à combustão por vias tradicionais.

O funcionamento mais comum de FCs que empregam o H₂ como combustível, que em questões de estrutura são bastante semelhantes aos eletrolisadores, se baseia na ocorrência de duas reações principais: a **reação de oxidação do hidrogênio** (HOR, do inglês *hydrogen oxidation reaction*) no ânodo, e a **reação de redução do oxigênio** (ORR, do inglês *oxygen reduction reaction*) no cátodo (XIAO *et al.*, 2021). Por envolver reações eletroquímicas, a atividade, a estabilidade e a eficiência da conversão em energia depende de fatores como o uso de eletrocatalisadores nos eletrodos, associados a demais variáveis, que são específicas para cada tipo de FC.

Entre os principais dispositivos alimentados por H₂, pode-se citar três tipos: a célula a combustível de membrana de troca de prótons (**PEMFC**, do inglês *proton exchange membrane fuel cell*), com caráter ácido; a de membrana de troca de ânions (**AEMFC**, do inglês *anion exchange membrane fuel cell*), com caráter alcalino; e a de óxido sólido (**SOFC**, do inglês *solid oxide fuel cell*).

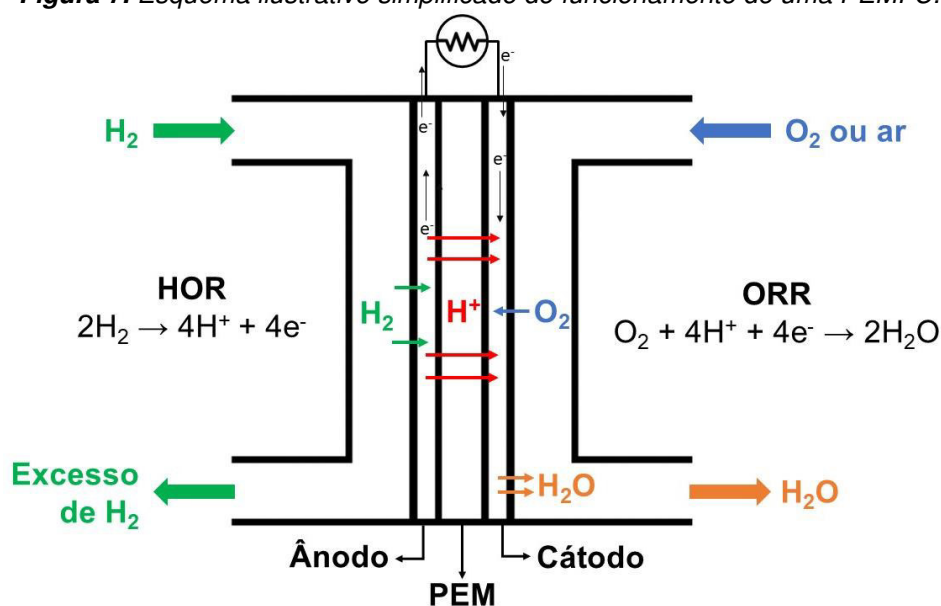
Célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC)

Os dispositivos do tipo PEMFC, em termos de estrutura e funcionamento, são bastante semelhantes aos eletrolisadores do tipo PEM, entretanto se baseiam na ocorrência das reações inversas: HOR (R15) e ORR (R16), no ânodo e no cátodo, respectivamente, transformando energia química em energia elétrica e formando água (H₂O) como subproduto (R17) (ZHANG *et al.*, 2013).



Primeiramente, o $\text{H}_{2(\text{g})}$ é oxidado no ânodo (HOR) e os produtos formados, prótons (H^+) e elétrons (e^-), são conduzidos em direção ao cátodo. Os elétrons percorrem o circuito elétrico externo da célula, enquanto os prótons são transportados por meio da PEM, situada entre os eletrodos, de modo que no cátodo ambos reagem com o $\text{O}_{2(\text{g})}$, promovendo a sua redução (ORR) e consequente formação de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (ZHANG *et al.*, 2013). Um esquema simplificado de funcionamento de uma PEMFC é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma PEMFC.



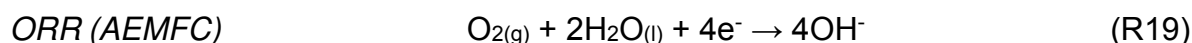
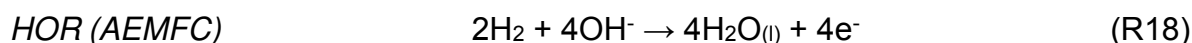
Adaptado de: (ZHANG *et al.*, 2013).

Por se tratar de uma FC de comportamento ácido, a composição dos eletrodos geralmente é limitada a metais nobres, como os do grupo da Pt, resistentes à corrosão, o que acaba tornando-a uma tecnologia de custo relativamente elevado. Além disso, mesmo se tratando de um processo espontâneo, a cinética eletroquímica lenta da ORR, que será abordada de modo mais detalhado no item 3.3.2, acaba sendo um fator limitante para a cinética geral da célula (GÓMEZ-MARÍN; FELIU, 2018), de modo que eletrocatalisadores ativos, eficientes, estáveis e resistentes à corrosão ácida são importantes para favorecer o uso de PEMFCs alimentadas por H_2 e O_2 . Em comparação ao sistema alcalino, a PEMFC apresenta vantagem por tolerar a

presença de CO₂ no sistema. Contudo, em razão da presença de metais na composição dos eletrocatalisadores, o sistema não tolera a presença de CO no H₂ injetado, uma vez que este ocasiona envenenamento dos sítios ativos (BASCHUK; LI, 2001).

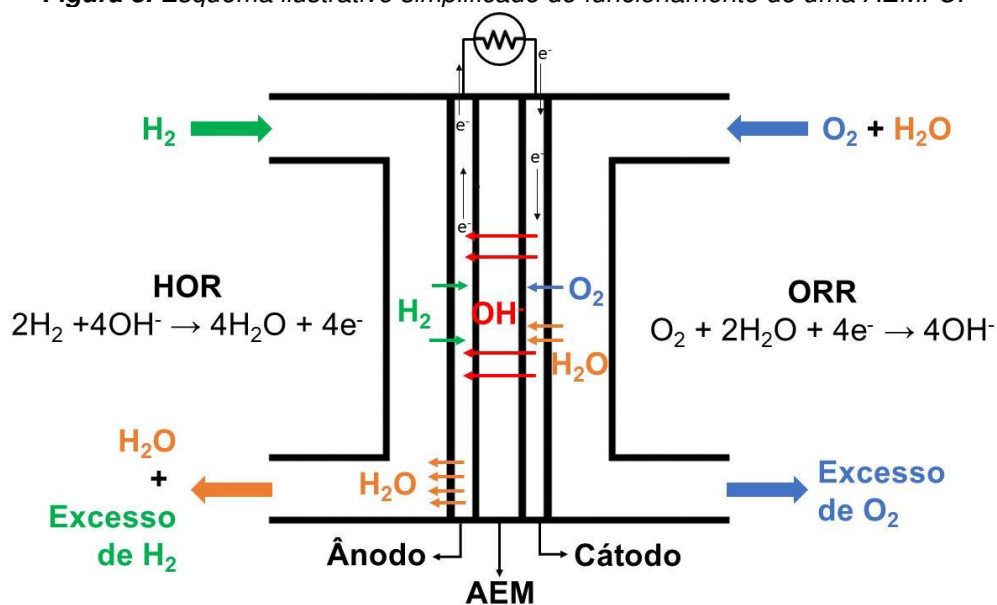
Célula a combustível de membrana de troca de ânions (AEMFC)

Em contraste à PEMFC, a AEMFC é uma célula a combustível do tipo alcalina, cuja estrutura e funcionamento são semelhantes aos eletrolisadores do tipo AEM, entretanto, com a ocorrência das reações inversas, HOR (Reação R18) e ORR (Reação R19), formando água (Reação R20) (XIAO *et al.*, 2021).



O O₂ é reduzido no cátodo (ORR), liberando hidroxilas (OH⁻) que são transportadas pela AEM em direção ao ânodo, onde em contato com o H₂ provoca a sua oxidação (HOR), formando H₂O. Um esquema simplificado do funcionamento de uma AEMFC é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma AEMFC.

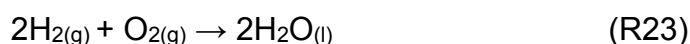
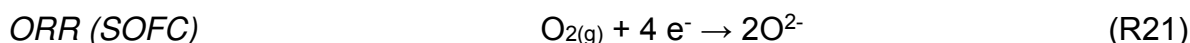


Adaptado de: (XIAO *et al.*, 2021).

Em termos de comparação, a AEMFC apresenta a vantagem de permitir o uso de metais menos nobres na composição dos eletrodos, todavia, alguns fatores limitantes ainda são um desafio em comparação às demais tecnologias, pois a HOR é dificultada e o consumo das hidroxilas diminui a condutividade iônica (XIAO *et al.*, 2021). Além disso, o sistema alcalino não tolera a presença de CO₂ no eletrólito, que pode ser incorporado a partir do ar atmosférico, uma vez que ocasiona o consumo dos íons OH⁻ a partir da formação de íons CO₃²⁻ e HCO₃⁻ (carbonato e bicarbonato, respectivamente), afetando a condutividade iônica e a cinética eletroquímica (GREW; REN; CHU, 2011).

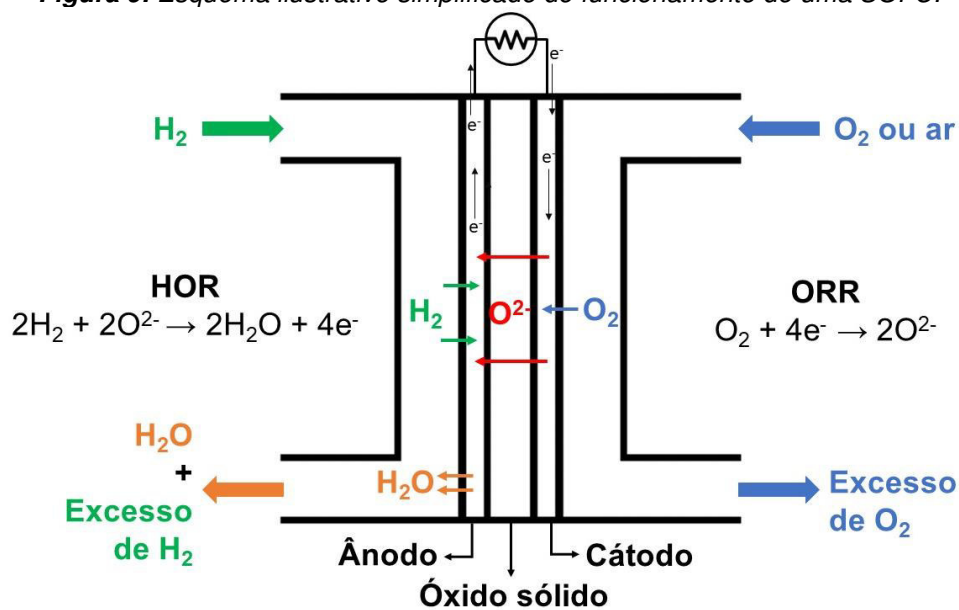
Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

Assim como para a PEMFC e AEMFC com os respectivos eletrolisadores análogos, a SOFC, em termos de estrutura e funcionamento, é bastante semelhante ao eletrolisador do tipo SOEC, entretanto, com a ocorrência das reações inversas. Em uma SOFC, o O₂ reduz a íon óxido (O²⁻) no cátodo (ORR) (Reação R21), de modo que a espécie O²⁻ é conduzida pela estrutura sólida do óxido (geralmente à base de ZrO₂) até o ânodo, onde em interação com o H₂ ocorre a HOR (Reação R22) e, conseqüentemente, a formação de H₂O (Reação R23) (SINGHAL; KENDALL, 2003). Um esquema simplificado da estrutura e do funcionamento de uma SOFC é apresentado na Figura 9.



Assim como para a SOEC, as vantagens e desvantagens da SOFC são semelhantes: como vantagem, a alta eficiência, enquanto como desvantagens, fatores como a espessura/resistência à condutividade do óxido sólido e a necessidade de operar a temperaturas elevadas (SINGHAL; KENDALL, 2003). Adicionalmente, em comparação aos sistemas PEMFC e AEMFC, a SOFC é mais versátil pois permite a oxidação de outros combustíveis além de H₂, e dispensa a purificação do combustível para a remoção de CO, uma vez que este também pode ser considerado um combustível (HOMEL *et al.*, 2010).

Figura 9. Esquema ilustrativo simplificado do funcionamento de uma SOFC.



Considerando que os processos de produção e de conversão de H_2 envolvem reações eletroquímicas, alguns conceitos e fundamentos sobre eletrocatalise são apresentados na sequência.

3.3 Cinética de eletrodos: eletrocatalise e métodos eletroquímicos

Considerando-se uma reação de redução de um dado reagente A para um dado produto B, envolvendo um elétron (e^-), representada pela Reação R24, as velocidades da reação nos sentidos direto e inverso (v_A e v_B , respectivamente) podem ser descritas hipoteticamente conforme Equações 1 e 2, em que: k_A e k_B são as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente; e C_A e C_B são as concentrações de A e B, respectivamente (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).



$$v_A = k_A C_A \quad (1)$$

$$v_B = k_B C_B \quad (2)$$

A velocidade aparente da reação (v) pode ser dada pela diferença entre v_A e v_B , e ser expressa em termos de densidade de corrente (j) a partir da inserção da

constante de Faraday (F , 96.485 C mol⁻¹), conforme Equação 3 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$j = j_A - j_B = Fk_{ACA} - Fk_{BCB} \quad (3)$$

As constantes de velocidade, por sua vez, podem ser descritas considerando a equação de Arrhenius (4), em termos de energia livre de Gibbs (ΔG), onde: A' corresponde ao fator pré-exponencial, em termos de ΔG ; F é a constante de Faraday; R é a constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); e T é a temperatura em K (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

$$k = A'e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (4)$$

ΔG , por sua vez, é alterado por meio da aplicação de um potencial E , partindo do potencial de equilíbrio (E_{eq}), de modo que a diferença entre E e E_{eq} recebe o nome de sobrepotencial (η). A magnitude da alteração em ΔG_c (para a reação catódica) e ΔG_a (para a reação anódica) é dada pelas Equações 5 e 6, respectivamente, em que α representa o fator de transferência de carga, que geralmente assume o valor de 0,5 (BARD; FAULKNER, 2001; ZHU *et al.*, 2020).

$$\Delta G_c = \Delta G - (1 - \alpha)F\eta \quad (5)$$

$$\Delta G_a = \Delta G + \alpha F\eta \quad (6)$$

Substituindo os valores de ΔG , em termos de η , na representação das constantes de velocidade k_A e k_B , obtém-se as relações das Equações 7 e 8, em que k_0 representa a constante de velocidade padrão, independente de η (BARD; FAULKNER, 2001)b.

$$k_A = A_A k_0 e^{-\frac{\Delta G - (1 - \alpha)F\eta}{RT}} \quad (7)$$

$$k_B = A_B k_0 e^{-\frac{\Delta G + \alpha F\eta}{RT}} \quad (8)$$

Substituindo-se k_A e k_B na Equação 3, obtém-se a Equação 9.

$$j = FA_A k_0 e^{-\frac{\Delta G - (1-\alpha)F\eta}{RT}} c_A - FA_B k_0 e^{-\frac{\Delta G + \alpha F\eta}{RT}} c_B \quad (9)$$

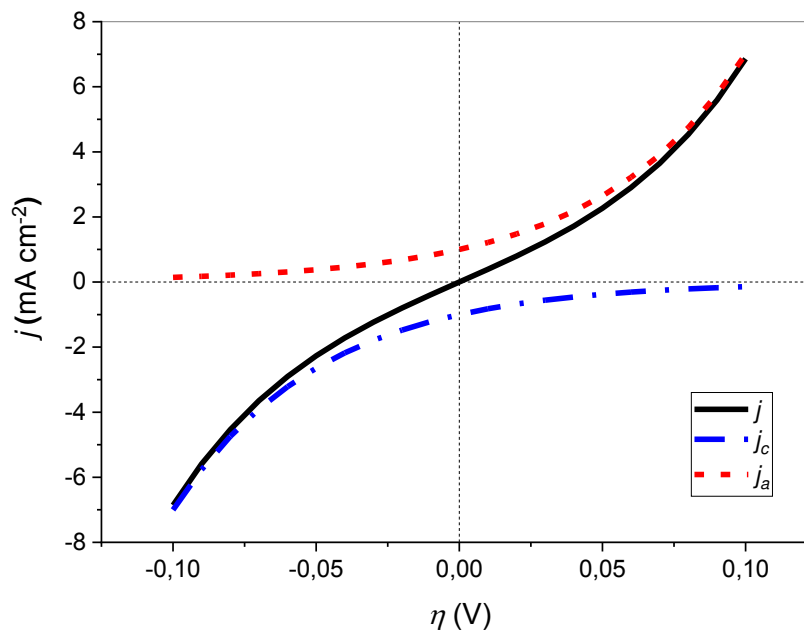
Assim, considera-se a densidade de corrente de troca (j_0), que corresponde à densidade de corrente nos sentidos anódico e catódico quando $\eta = 0$, como descrito na Equação 10 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$j_0 = FA_A k_0 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} c_A = FA_B k_0 c_B e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (10)$$

Desse modo, a relação entre η e j é dada pela Equação 11, denominada de equação de Butler-Volmer (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011). A Figura 10 apresenta uma representação gráfica hipotética da curva de polarização de um eletrodo, para uma reação envolvendo a transferência de um elétron, com $j_0 = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha = 0,5$.

$$j = j_0 \left(e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} \right) \quad (11)$$

Figura 10. Curva de polarização de um eletrodo, evidenciando as densidades de corrente total (j), anódica (j_a) e catódica (j_c).



A partir da curva de polarização da Figura 10, nota-se que quando $\eta = 0$, ou seja, em estado de equilíbrio, as densidades de correntes catódica (j_c) e anódica (j_a) possuem mesmo módulo (equivalente ao valor de j_0), porém com sinais opostos, resultando em uma densidade de corrente total (j) igual a zero. Já ao afastar-se do equilíbrio, ao passo que η se afasta de zero, nota-se que quando η é muito menor que 0, j e j_c são praticamente equivalentes, de modo que o efeito de j_a pode ser desprezado, e vice-versa para η muito maior que 0. Assim, é possível simplificar a representação da relação entre η e j quando η se afasta de 0, como o exemplo mostrado pela Equação 12, em que o termo referente a j_a é desconsiderado.

$$j = j_0 e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} \quad (12)$$

A partir da aplicação de logaritmo e rearranjo da Equação 12, obtém-se a Equação 13, a qual descreve uma relação linear entre η e j , conhecida como equação de Tafel (BARD; FAULKNER, 2001; KHADKE *et al.*, 2021; PLETCHER *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2020).

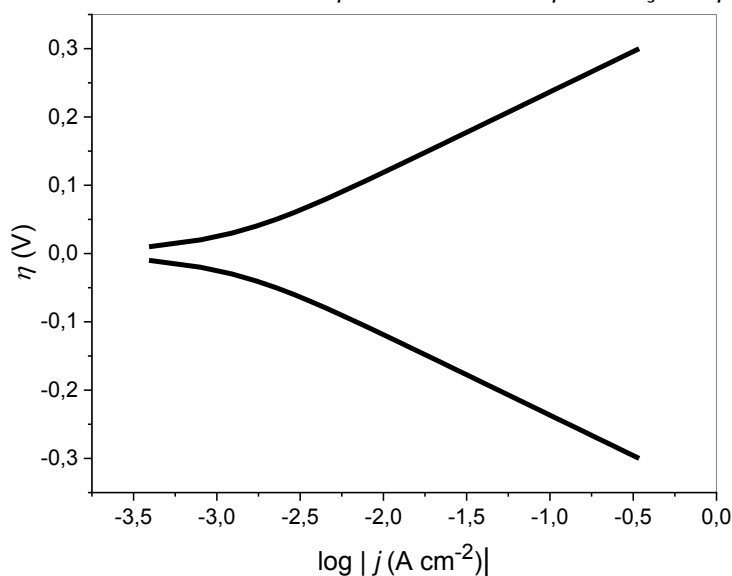
$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha F} \log \frac{j}{j_0} \quad (13)$$

A inclinação da reta ($\partial \log j / \partial \eta$) é chamada de coeficiente de Tafel (b), de modo que a Equação 13 pode ser reescrita na forma da Equação 14 (ZHU *et al.*, 2020).

$$\eta = b \log \frac{j}{j_0} \quad (14)$$

Se j for representada em escala logarítmica, a partir da curva de polarização apresentada na Figura 10 obtém-se a respectiva curva de Tafel (Figura 11), em que se observa o comportamento linear descrito pela equação de Tafel nas regiões onde η se afasta de zero.

Figura 11. Curva de Tafel obtida a partir da curva de polarização hipotética.



Fonte: autor.

A partir da obtenção de curvas de Tafel, a estimativa dos parâmetros b e j_0 são indicadores da atividade eletrocatalítica, de modo que quanto menor o valor de b e maior o valor de j_0 , menor será o valor de η para uma dada j , indicando maior atividade catalítica (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011; WANG; LU; ZHONG, 2021; ZHU *et al.*, 2020).

Com base nos fundamentos gerais de eletrocatalise apresentados, na sequência são abordados aspectos específicos às reações da tecnologia do hidrogênio em que os materiais deste trabalho foram aplicados: a HER e a ORR. Além disso, são apresentados alguns fundamentos teóricos de métodos eletroquímicos utilizados para a avaliação da atividade dos materiais na eletrocatalise das reações: a voltametria hidrodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

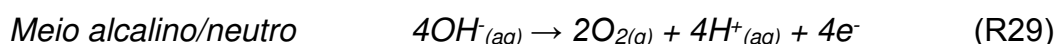
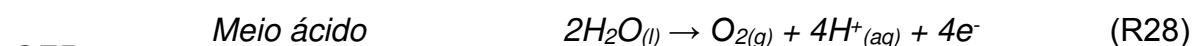
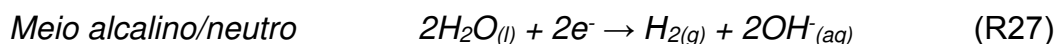
3.3.1 Reação de evolução de hidrogênio (HER)

A eletrólise da água (Reação R25) é o processo pelo qual as moléculas de água (H_2O) são quebradas, a partir da aplicação de energia, na forma de potencial ou corrente elétrica, para formar gás hidrogênio (H_2) e gás oxigênio (O_2). Em termos termodinâmicos, a reação se trata de um processo não espontâneo, com potencial padrão de célula (ΔE^0) igual a $-1,23 \text{ V}$ e energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) correspondente a aproximadamente $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nesse sentido, para que a reação

ocorra, em termos cinéticos e termodinâmicos, é necessário que energia seja aplicada ao sistema, de modo a superar a barreira energética intrínseca do processo eletroquímico e formar os produtos (ZHU *et al.*, 2020).



De um modo geral, a reação pode ser dividida em duas semirreações: a reação de evolução de hidrogênio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*), que se processa na interface eletrólito-cátodo; e a reação de evolução de oxigênio (OER, do inglês *oxygen evolution reaction*), que se processa na interface eletrólito-ânodo. Ambas as reações, HER (Reações R26 e R27) e OER (Reações R28 e R29), podem ocorrer em meio ácido ou meio alcalino e requerem catalisadores adequados para otimizar a produção de H₂ (e conseqüentemente também O₂), reduzindo os sobrepotenciais necessários para que os produtos sejam formados com um menor consumo de energia (WANG; LU; ZHONG, 2021).



Para uma melhor compreensão da HER em meio ácido, dois mecanismos de reação são propostos, envolvendo duas etapas subsequentes. A primeira, que é igual para ambos os mecanismos, é denominada etapa de Volmer, também chamada de reação de descarga, e envolve a adsorção de um átomo de hidrogênio (H_{ads}) na superfície de um sítio ativo do cátodo (M), com a participação de um elétron (Reação R30) (ZHU *et al.*, 2020).



Em sequência, a reação pode se processar por meio da etapa de Tafel ou pela etapa de Heyrovsky. A etapa de Tafel, também denominada dessorção química, envolve a ligação química de dois átomos adsorvidos na superfície (M–H_{ads}),

formando H₂ e liberando os sítios ativos para reagir novamente (Reação R31) (BARD; FAULKNER, 2001; ZHU *et al.*, 2020).



Já a etapa de Heyrovsky, também denominada de dessorção eletroquímica, envolve a interação de um próton (H⁺) com H_{ads} e um elétron para a formação de H₂, liberando também o sítio ativo para reagir novamente (Reação R32) (BARD; FAULKNER, 2001).



A partir da obtenção de curvas de Tafel é possível estimar o mecanismo pelo qual a HER se processa em um dado eletrodo. Se a etapa de Volmer, que envolve a adsorção do átomo de hidrogênio na superfície do catalisador, for a etapa lenta e determinante da velocidade de reação (v), podemos representá-la na forma da Equação 15, levando em consideração a constante de velocidade dependente do potencial (k'), a concentração de íons H⁺ (c_{H^+}) e a porção da superfície disponível para reagir ($1 - \theta$, em que θ representa a porção da superfície com átomos de hidrogênio adsorvidos) (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$v = k'c_{H^+}(1 - \theta) \quad (15)$$

Se a etapa subsequente, que consiste na reação de Tafel ou de Heyrovsky, é rápida em comparação à reação de Volmer, θ tende a zero e o termo $(1 - \theta)$ tende a 1. Desse modo, a densidade de corrente (j) pode ser descrita como na Equação 16, com base nas Equações 11 e 15, em que k representa a constante de velocidade independente do potencial.

$$j = Fkc_{H^+}e^{\frac{\alpha F}{RT}\eta} \quad (16)$$

Em escala logarítmica, considerando que o produto Fkc_{H^+} está relacionado à densidade de corrente de troca (j_0) e que $\alpha = 0,5$, a Equação 16 pode ser reescrita na

forma da Equação 17, que descreve uma relação linear entre η e $\log |j|$ (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$\eta = -\frac{4,6RT}{F} \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (17)$$

Assim, se a reação de Volmer for lenta e determinante na velocidade de reação, o coeficiente de Tafel (b) esperado, que corresponde à inclinação da reta ($-4,6RT/F$), é de aproximadamente -118 mV dec^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Já se, por sua vez, a etapa lenta for a dessorção química (etapa de Tafel), a velocidade de reação pode ser descrita como apresentado na Equação 18 .

$$v = k\theta^2 \quad (18)$$

Considerando que a etapa de Volmer envolve a dessorção de H_2 por meio da ligação química entre dois H_{ads} , e que cada adsorção envolveu um elétron na etapa de Volmer, a reação envolve dois elétrons, de modo que j pode ser descrita conforme apresentado na Equação 19 (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$j = 2Fk\theta^2 \quad (19)$$

Assumindo que a cobertura da superfície por H_{ads} , representada pelo termo θ , encontra-se em um estado de *quasi*-equilíbrio, ou seja, mantém-se constante ($d\theta/dt = 0$), e que a velocidade de dessorção é muito menor que a de adsorção, pode-se tratar a etapa de adsorção como um equilíbrio, em que as velocidades no sentido direto e inverso são iguais. Assim, o termo θ pode ser deduzido com base na expressão da Equação 20, em que k^1 e k^2 representam as constantes de velocidade dependentes do potencial, nos sentidos direto e inverso, respectivamente (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$k^1 c_{\text{H}^+} (1 - \theta) = k^2 \theta \quad (20)$$

Desse modo, a Equação 20 pode ser reescrita na forma da Equação 21, em que k^1 e k^2 são constantes de velocidade de reação independentes do potencial, nos sentidos direto e inverso, respectivamente.

$$k^1 c_{H^+} (1 - \theta) e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta} = k^2 \theta e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta} \quad (21)$$

A Equação 21 pode, então, ser reduzida e rearranjada à forma da Equação 22, em que K representa a razão k^1/k^2 e assumindo $\alpha = 0,5$ (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$\theta = \frac{K c_{H^+} e^{-\frac{F}{RT} \eta}}{1 + K c_{H^+} e^{-\frac{F}{RT} \eta}} \quad (22)$$

Próximo ao potencial de equilíbrio, em que η se aproxima de zero, θ pode ser definido de forma aproximada, conforme a Equação 23 (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$\theta \cong K c_{H^+} e^{-\frac{F}{RT} \eta} \quad (23)$$

Assim, substituindo θ na Equação 19, obtém-se a Equação 24.

$$j = 2Fk(K c_{H^+} e^{-\frac{F}{RT} \eta})^2 \quad (24)$$

A Equação 24 pode, então, ser analisada e reescrita em escala logarítmica, de modo a estabelecer novamente uma relação linear entre η e $\log |j|$, conforme descrito pela Equação 25, assumindo que $(\log 2FkK^2 + 2 \log c_{H^+})$ corresponde a $\log j_0$ (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

$$\eta = -\frac{2,3RT}{2F} \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (25)$$

Assim, quando a reação de Tafel for a etapa lenta e determinante da reação, o valor esperado para b ($-2,3RT/2F$) é de aproximadamente -29 mV dec^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

(PLETCHER *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2020). Já se a reação de Heyrovsky, que corresponde à dessorção eletroquímica, for a etapa lenta e determinante da velocidade, v pode ser descrita conforme a Equação 26 (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$v = k'c_{H^+}\theta \quad (26)$$

Considerando o mesmo argumento para a dedução do termo θ mencionada anteriormente, j pode ser descrita conforme Equação 27 (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$j = 2Fkc_{H^+} \left(Kc_{H^+} e^{-\frac{F}{RT}\eta} \right) e^{-\frac{\alpha F}{RT}\eta} = 2Fk(c_{H^+})^2 Ke^{-\frac{(1+\alpha)F}{RT}\eta} \quad (27)$$

Novamente, é possível estabelecer uma relação linear entre η e $\log |j|$, conforme descrito pela Equação 28, assumindo que $(\log 2FkK + 2 \log c_{H^+})$ corresponde ao $\log j_0$ (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

$$\eta = -\frac{4,6RT}{3F} \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (28)$$

Assim, o valor esperado para b ($-4,6RT/3F$) corresponde a aproximadamente -39 mV dec^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, quando a HER se processa pelo mecanismo Volmer-Heyrovsky e a etapa de Heyrovsky é lenta e determinante da velocidade de reação (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2020).

Uma vez que a HER envolve a adsorção e a dessorção de átomos de hidrogênio nos sítios ativos da superfície do cátodo, a ligação $M-H_{\text{ads}}$ deve ser forte o suficiente para que a etapa subsequente ocorra, mas não a ponto de impedir a sua posterior dessorção e formação de H_2 . Nesse sentido, a força da ligação pode ser mensurada em termos de energia livre de Gibbs para a adsorção atômica de hidrogênio (ΔG_{H^*}), de modo que, conforme o princípio de Sabatier, ΔG_{H^*} próxima de zero é considerada a condição ideal, enquanto valores $\Delta G_{H^*} > 0$ indicam interação fraca com a superfície e de $\Delta G_{H^*} < 0$ indicam interação forte (ZHU *et al.*, 2020).

Diferentes metais de transição apresentam diferentes comportamentos na eletrocatalise da HER em meio ácido, de modo que os chamados metais nobres do grupo da platina, que abrangem platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru),

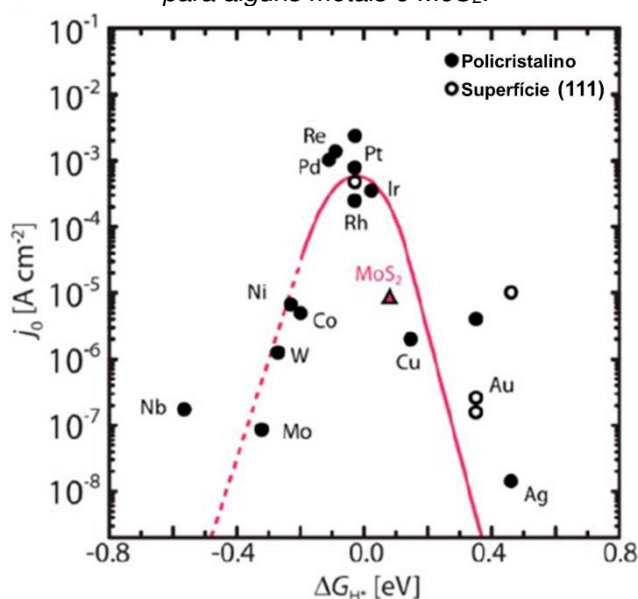
rênio (Re) e irídio (Ir), são considerados catalisadores ideais por apresentarem $\Delta G_{H^*} \approx 0$ e altas densidades de corrente de troca (j_0). Os valores de j_0 para alguns metais de transição na HER, em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, são apresentados na Tabela 4. A relação entre ΔG_{H^*} e j_0 segue uma tendência que pode ser representada na forma de um gráfico do tipo *Volcano*, assim como o apresentado na Figura 12 (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2020).

Tabela 4. Densidades de corrente de troca (j_0) na HER para alguns metais, em meio H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Metal	j_0 ($A \text{ cm}^{-2}$)	Metal	j_0 ($A \text{ cm}^{-2}$)
Ag	$3,98 \cdot 10^{-6}$	Ni	$6,31 \cdot 10^{-6}$
Au	$3,16 \cdot 10^{-6}$	Pb	$6,31 \cdot 10^{-13}$
Cd	$1,00 \cdot 10^{-11}$	Pd	$5,01 \cdot 10^{-3}$
Co	$6,31 \cdot 10^{-6}$	Pt	$2,51 \cdot 10^{-4}$
Cr	$3,98 \cdot 10^{-8}$	Rh	$1,58 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2,00 \cdot 10^{-7}$	Ru	$7,94 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1,00 \cdot 10^{-6}$	W	$1,00 \cdot 10^{-7}$
Hg	$3,16 \cdot 10^{-13}$	Zn	$3,16 \cdot 10^{-11}$

Adaptado de: (PLETCHER *et al.*, 2011).

Figura 12. Gráfico tipo Volcano, evidenciando a tendência do princípio de Sabatier entre ΔG_{H^*} e j_0 para alguns metais e MoS_2 .



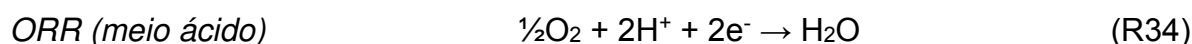
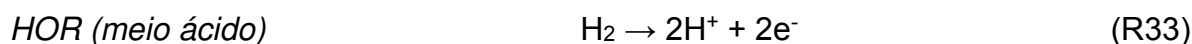
Adaptado de: (ZHU *et al.*, 2020).

Com base nisso, o paládio (Pd) é um dos metais que apresentam atividades consideradas ideais na eletrocatalise da HER, e que além disso é resistente à corrosão em meio ácido, de modo que foi o metal selecionado para os estudos de eletrocatalise apresentados nesta dissertação. Além disso, a atividade eletrocatalítica do Pd pode ser aprimorada por meio da sua utilização na forma de nanopartículas (NPs), em vez do material na forma *bulk*, aumentando assim a superfície de sítios catalíticos ativos para os processos de adsorção e dessorção envolvidos na HER (SARKAR; PETER, 2018).

3.3.2 Reação de redução de oxigênio (ORR)

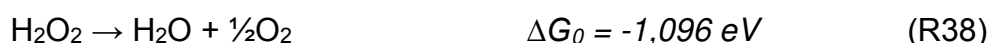
Em vista de viabilizar a utilização do H₂ como vetor energético, além dos estudos envolvendo a eletrocatalise das reações no processo da sua **produção**, também é de extrema importância a eletrocatalise das reações de **conversão** do H₂ em energia, por meio de células a combustível, por exemplo, conforme já mencionado. De modo geral, a estrutura e o funcionamento das FCs são bastante semelhantes aos dos eletrolisadores, com a ocorrência das reações inversas, espontâneas, para a geração de energia, de modo que a atividade, a eficiência e a estabilidade estão ligadas aos seus componentes.

Em uma célula a combustível com membrana de troca de prótons (PEMFC, do inglês *proton exchange membrane fuel cell*), de caráter ácido, as reações envolvidas são: a reação de oxidação do hidrogênio (HOR, do inglês *hydrogen oxidation reaction*), no ânodo (Reação R33), e a reação de redução do oxigênio (ORR, do inglês *oxygen reduction reaction*), no cátodo (Reação R34) (XIAO *et al.*, 2021).



Entre ambas as reações, a cinética lenta da ORR pode ser considerada um dos principais gargalos para a comercialização em larga escala das FCs. Isso se deve ao fato de que, mesmo que com o uso de eletrocatalisadores como a platina, o metal puro mais ativo na eletrocatalise da ORR, o processo ocorre somente a partir de altos sobrepotenciais (η), em torno de 300 mV (GÓMEZ-MARÍN; FELIU, 2018). Além disso, o mecanismo pelo qual a ORR se processa ainda não é completamente

compreendido, mas pode ser generalizado e diferenciado entre duas rotas possíveis, em meio ácido: i) a redução direta a H₂O, envolvendo 4 mol de e⁻ (Reação R35); ou ii) a redução envolvendo 2 mol de e⁻, em que ocorre a formação de H₂O₂ (Reação R36), que posteriormente pode ser reduzido eletroquimicamente a H₂O (Reação 37), se decompor quimicamente em H₂O e O₂ (Reação R38) ou ser transportado ao *bulk* da solução (GÓMEZ-MARÍN; FELIU, 2018; HOLEWINSKI; LINIC, 2012).



Levando-se em consideração a ORR em uma PEMFC, por exemplo, a rota preferencial é aquela que envolve a redução direta por 4 mol de e⁻, uma vez que a formação do intermediário H₂O₂ pode trazer algumas desvantagens relacionadas entre si, como: i) redução da eficiência da célula, uma vez que o H₂O₂ passa a competir com o O₂ como agente oxidante, afetando as reações eletroquímicas; ii) o H₂O₂ pode levar à degradação dos eletrocatalisadores e, conseqüentemente, reduzir a atividade catalítica e o desempenho geral da célula; iii) contaminação dos eletrodos, levando à modificação de suas superfícies; iv) degradação da membrana por espécies radicalares, como a formação do radical OH• a partir do peróxido de hidrogênio; e v) a queda do potencial da célula, impactando na energia convertida (SETHURAMAN *et al.*, 2008).

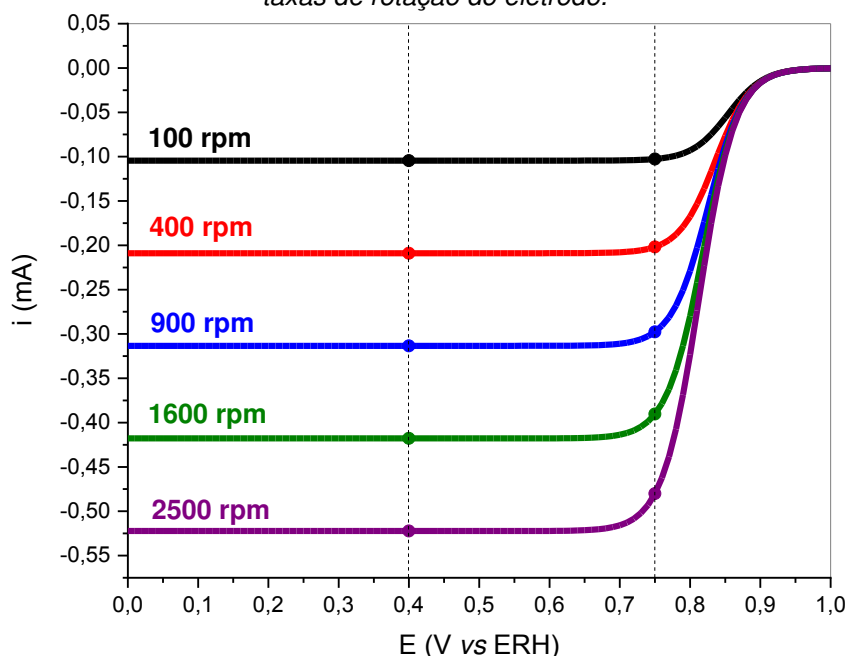
Desse modo, no que tange ao desenvolvimento de eletrocatalisadores para a ORR em PEMFCs, além da diminuição de η , é desejável que a rota preferencial de redução do O₂ seja aquela que envolve a conversão direta em H₂O, envolvendo 4 mol de elétrons. Nesse sentido, a voltametria hidrodinâmica é uma forma de estimar o número de mol de elétrons envolvidos na redução de um mol de O₂ e, conseqüentemente, a rota preferencial pela qual a reação se processa na superfície de um eletrocatalisador (GÓMEZ-MARÍN; FELIU, 2018).

Um método hidrodinâmico amplamente utilizado é o uso do eletrodo rotatório de disco (RDE, do inglês *rotating disk electrode*). A construção do RDE consiste basicamente em um disco do material do eletrodo, como por exemplo platina ou carbono vítreo (GC, do inglês *glassy carbon*), embutido em um material isolante

(geralmente Teflon), ligado a uma haste de material condutor, que é conectada a um rotor. A rotação do eletrodo dá origem a um fluxo de eletrólito, que resulta em uma convecção forçada da espécie eletroativa do *bulk* da solução até a superfície do eletrodo, de modo a aprimorar o transporte de massa, que é proporcional à taxa de rotação do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001).

Assim, os voltamogramas resultantes se apresentam em forma de curvas sigmóides (em formato de “s”) (BARD; FAULKNER, 2001), conforme mostrado no caso hipotético de redução da Figura 13, em vez de curvas com picos de redução/oxidação, característicos de sistemas estacionários.

Figura 13. Voltamograma hidrodinâmico hipotético de redução de espécie eletroativa, com diferentes taxas de rotação do eletrodo.



Fonte: autor.

Como é possível observar, para cada taxa de rotação, ao passo que o sobrepotencial catódico aumenta (em módulo), a corrente catódica aumenta (em módulo) até um valor limite, ao qual se atribui a denominação de *corrente limite*. A relação entre a corrente limite (i_L , dada em A) e a taxa de rotação do eletrodo (ω , dada em rad s^{-1}) é dada pela equação de Levich (Equação 29), que considera os fatores: número de mols de e^- transferidos na reação (n), a constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$), a área geométrica do eletrodo (A , dada em cm^2), o coeficiente de difusão da espécie eletroativa no eletrólito (D , dada em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), a viscosidade cinemática do

eletrólito (ν , dada em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e a concentração/solubilidade da espécie eletroativa no *bulk* do eletrólito (C^* , dada em mol cm^{-3}) (BARD; FAULKNER, 2001).

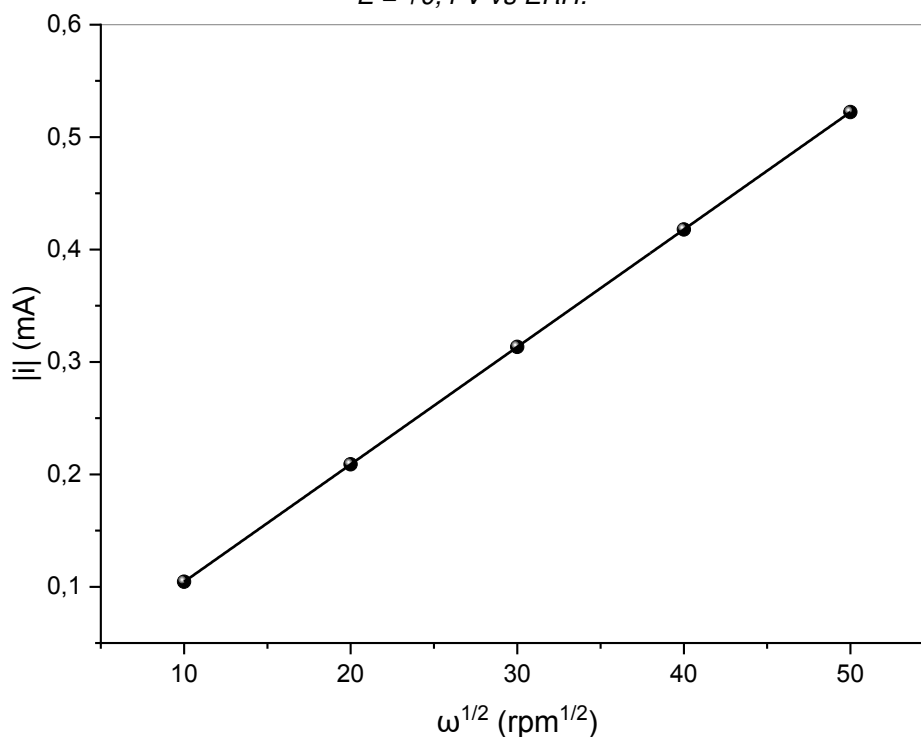
$$i_L = 0,62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (29)$$

Alternativamente, a equação de Levich pode ser reescrita, de modo que a taxa de rotação do eletrodo seja dada em rpm (rotações por minuto), a partir do fator de conversão $(2\pi/60)^{1/2}$, resultando na Equação 30.

$$i_L = 0,201nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (30)$$

Desse modo, em posse dos valores de D e C da espécie eletroativa no eletrólito, e de ν do eletrólito, a relação entre i_L e $\omega^{1/2}$ é linear, de modo que a partir da inclinação da reta obtida é possível obter o valor de n . Na Figura 14 é apresentada a relação linear para os dados hipotéticos do voltamograma da Figura 13, no potencial +0,4 V vs ERH.

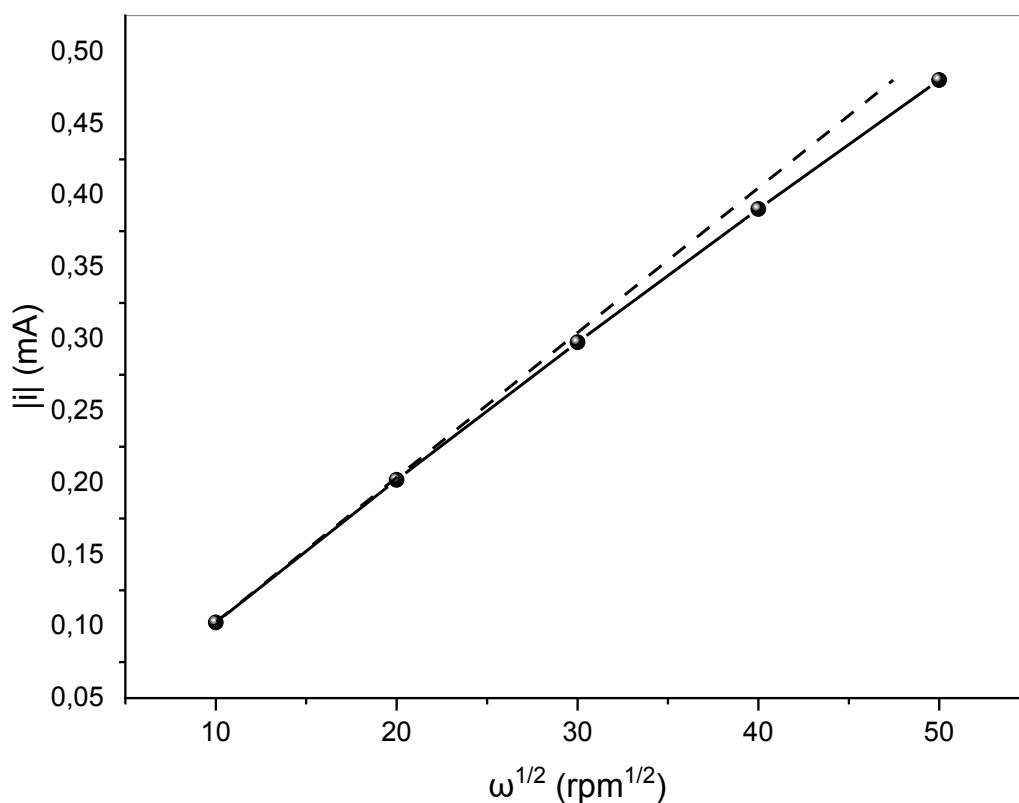
Figura 14. Gráfico de Levich, para os dados hipotéticos do voltamograma hidrodinâmico em $E = +0,4 \text{ V vs ERH}$.



Fonte: autor.

Entretanto, a atividade eletroquímica de um RDE nem sempre segue o comportamento ideal proposto pela equação de Levich, de modo que um desvio da linearidade é observado, o que sugere que há uma limitação **cinética** na transferência de carga, que não é capaz de acompanhar o transporte de massa e atingir a corrente prevista, dependendo de fatores como o η e/ou a atividade eletrocatalítica do material do eletrodo. No caso hipotético, representado pelo gráfico da Figura 13, é possível observar na região de potencial igual a +0,75 V vs ERH que a corrente resultante (i) não atinge i_L . Isso se deve ao fato de que i , no potencial mencionado, é regida tanto por fatores cinéticos quanto de transporte de massa (BARD; FAULKNER, 2001). Assim, na Figura 15 é possível observar que a relação entre i e $\omega^{1/2}$ (representada por meio de pontos e da linha sólida) desvia da linearidade descrita pela equação de Levich (linha tracejada).

Figura 15. Desvio da linearidade prevista pela equação de Levich, a partir de dados do voltamograma hidrodinâmico hipotético, em $E = +0,75$ V vs ERH.



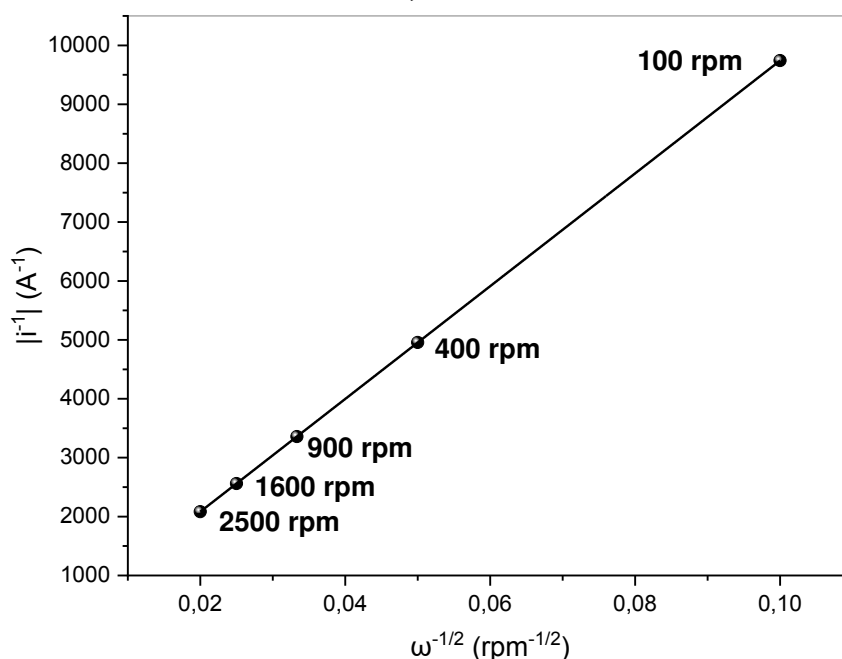
Fonte: autor.

Nesse sentido, i é proporcional a contribuições da i_L (descrita pela equação de Levich, dependente de ω) e da corrente cinética (i_K , independente de ω). Desse modo, i pode ser descrita de acordo com a equação de Koutecký-Levich (Equação 31), em

que a relação entre i^{-1} e $\omega^{-1/2}$ é linear e n pode ser calculado a partir da inclinação da reta obtida (GABE *et al.*, 2019; KHADKE *et al.*, 2021), representada na Figura 16.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0,62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^*} \times \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (31)$$

Figura 16. Gráfico de Koutecký-Levich, a partir dos dados do voltamograma hidrodinâmico hipotético, em $E = +0,75$ V vs ERH.



Fonte: autor.

Assim, a rota pela qual a ORR preferencialmente se processa em um eletrodo pode ser estimada a partir do cálculo de n , por meio da regressão linear e a equação de Koutecký-Levich. Além disso, a partir de um rearranjo da equação de Koutecký-Levich, i_K pode ser estimada para a ORR em uma dada ω , conforme expresso na Equação 32 (KHADKE *et al.*, 2021).

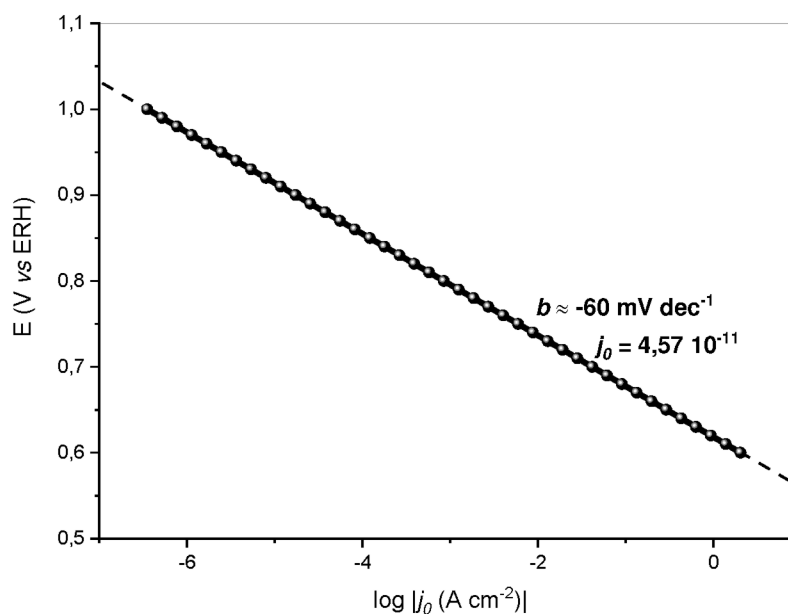
$$i_K = \frac{i_L i}{i_L - i} \quad (32)$$

Assim, a partir da estimativa de i_K , que pode ser normalizada para densidade de corrente cinética (j_K) a partir da área do eletrodo, em função do potencial, é possível obter um gráfico de Tafel com correção de transporte de massa, semelhante ao gráfico

hipotético da Figura 17, que pode ser analisado conforme a equação de Tafel (Equação 33) (KHADKE *et al.*, 2021).

Desse modo, o estudo da atividade de um eletrocatalisador para a ORR, por meio de método hidrodinâmico, possibilita a avaliação da rota preferencial da redução do O₂, assim como a estimativa dos parâmetros cinéticos b e j_0 , como já mencionado também para a eletrocatalise da HER em modo estacionário. De acordo com modelos que propõem explicar o mecanismo da transferência de elétrons na ORR, seja na rota de 2 ou de 4 elétrons, algumas etapas são sugeridas (Reações R39-R42, sintetizadas na Tabela 5), de modo que cada uma delas corresponde a um coeficiente de Tafel (b) respectivo (HOLEWINSKI; LINIC, 2012).

Figura 17. Gráfico hipotético de Tafel, com correção de transporte de massa.



Fonte: autor.

$$\eta = b \log \left(\frac{j_K}{j_0} \right) \quad (33)$$

Tabela 5. Alguns valores teóricos de b para possíveis etapas da ORR.

Etapa		$ b $ (mV dec ⁻¹)
$O_2 + M + H^+ + e^- \rightarrow M\text{-OOH}$	(R39)	120
$M\text{-OOH} + M \rightarrow M\text{-O} + M\text{-OH}$	(R40)	60
$M\text{-O} + H^+ + e^- \rightarrow M\text{-OH}$	(R41)	24
$2(M\text{-OH} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + M)$	(R42)	40

Adaptada de: (HOLEWINSKI; LINIC, 2012).

De maneira semelhante ao já discutido sobre a análise de Tafel na HER, o b calculado sugere a etapa lenta, determinante da velocidade da reação. De um modo geral, tomando como exemplo a ORR em meio ácido, utilizando um eletrodo de Pt, $|b|$ é aproximadamente igual a 60 mV dec^{-1} em valores baixos de η , o que sugere que a decomposição química da espécie M–OOH em M–O e M–OH é a etapa lenta; e aproximadamente igual a 120 mV dec^{-1} em valores mais altos de η , o que sugere que a etapa lenta passa a ser a adsorção do O_2 no sítio catalítico e a transferência do primeiro elétron. Analogamente ao discutido para a HER, também é possível estimar o valor da densidade de corrente de troca (j_0) do eletrocatalisador na ORR, de modo que, comparativamente, menores valores de b e maiores valores de j_0 configuram uma maior atividade eletrocatalítica (HOLEWINSKI; LINIC, 2012).

Em termos cinéticos, mesmo quando se utiliza eletrocatalisadores à base de Pt, por exemplo, a ORR apresenta uma j_0 da ordem de 10^{-9} a $10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. Levando em consideração uma PEMFC, a j_0 da HOR (a reação que ocorre no ânodo) é da ordem de 10^{-4} a $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, de modo que tal diferença significativa se traduz na limitação imposta pela ORR para a cinética eletroquímica da célula (SI *et al.*, 2014). Alguns valores de j_0 para a ORR em diferentes meios e catalisadores é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Alguns valores de j_0 para diferentes catalisadores em diferentes meios/condições.

Material do eletrodo/catalisador	$j_0 (\text{A cm}^{-2})$	Condições de medida
Pt	$2,80 \cdot 10^{-7}$	Interface Pt/Nafion, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$
PtO/Pt	$1,70 \cdot 10^{-10}$	
FePc	$1,30 \cdot 10^{-7}$	Solução com pH 1,3
PtFe/C	$2,15 \cdot 10^{-7}$	H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$
PtW ₂ C/C	$4,70 \cdot 10^{-7}$	H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Ru _x Se _y	$2,22 \cdot 10^{-8}$	
Ru _x Fe _y Se _z	$4,47 \cdot 10^{-8}$	

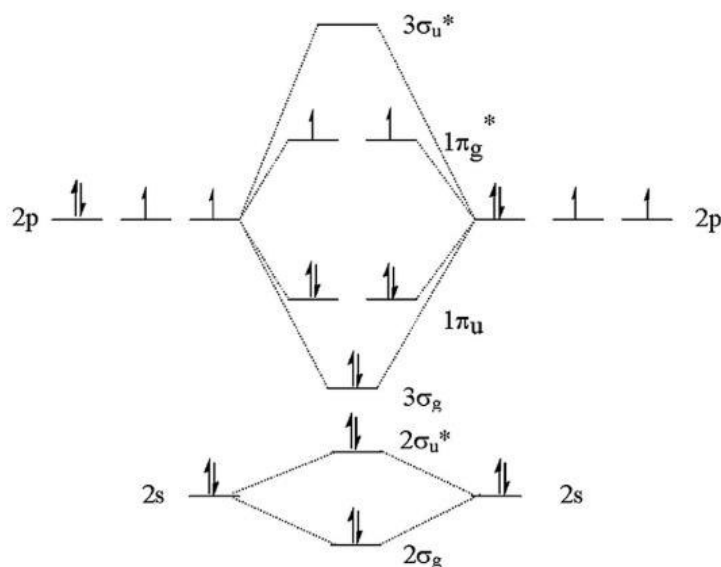
Adaptada de: (SI *et al.*, 2014).

O fato da redução eletroquímica do O_2 ser dificultada pode ser explicado a partir de abordagens teóricas, como a Teoria do Orbital Molecular (TOM). O diagrama de orbitais moleculares (OMs) do O_2 no estado fundamental, mostrado na Figura 18, seguindo o Princípio da Máxima Multiplicidade (Regra de Hund), representa dois

elétrons (semissetas verticais) desemparelhados em dois orbitais moleculares (OM) pi-antiligantes (π^*) degenerados (SI *et al.*, 2014).

A diferença da quantidade de elétrons em OMs ligantes e antiligantes resulta em uma ordem de ligação entre os átomos de oxigênio igual a 2. Ao receber elétrons, que passam a ocupar os OMs π^* , a ordem da ligação O–O diminui, aumentando a distância internuclear. Todavia, o excesso de elétrons em orbitais ligantes confere estabilidade à molécula, dificultando a quebra da ligação O–O para a formação de H_2O , no contexto da ORR (SI *et al.*, 2014).

Figura 18. Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de O_2 .



Fonte: (SI *et al.*, 2014).

Desse modo, o desenvolvimento de eletrocatalisadores com atividade, estabilidade e eficiência robustos, capazes de aprimorar a cinética da redução do oxigênio molecular, é essencial para a viabilização da conversão do H_2 em energia utilizando dispositivos como PEMFCs.

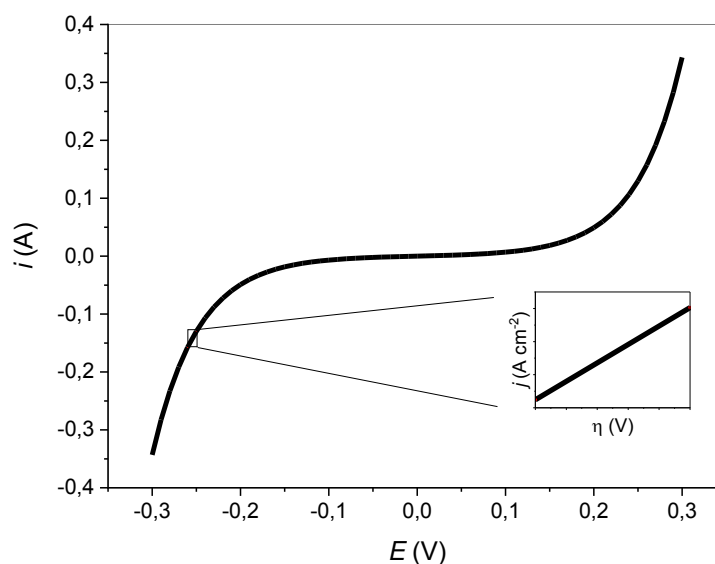
3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os aspectos abordados até então, envolvendo a eletrocatalise, foram em uma perspectiva de corrente contínua (CC), percorrendo o sistema eletroquímico em estudo. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), por sua vez, é uma técnica que permite a investigação de características do sistema e dos processos ocorrendo na interface eletrodo-eletrólito, por meio do uso de corrente alternada (CA).

A EIE é uma técnica de aplicação ampla, como estudos envolvendo corrosão, sensores e biossensores, desenvolvimento de baterias, células a combustível, entre outras (ANANTHARAJ; NODA, 2020). Nesse sentido, os aspectos gerais apresentados nesta seção são pertinentes à EIE potencioestática e sua aplicação em eletrocatalise.

Usualmente, na EIE potencioestática utiliza-se um sinal de excitação de potencial (E_{ca}), com variação em forma de onda senoidal, que causa uma perturbação muito pequena no sistema em torno do potencial de interesse, com uma amplitude muito pequena (10 mV, por exemplo) em uma ampla faixa de frequências (10^5 a 10^{-2} Hz, por exemplo, que corresponde a 7 décadas). Desse modo, a impedância (Z) é dada pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação de corrente (Δi), conforme estabelecido pela lei de Ohm. Isso é possível uma vez que, embora a relação $E \times i$ seja exponencial, em uma faixa muito pequena de variação de E (assim como os 10 mV anteriormente citados), o comportamento observado é pseudolinear, conforme observado na Figura 19 (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 19. Curva de polarização, evidenciando a relação pseudolinear entre potencial e corrente, em uma amplitude de 10 mV de potencial.



Fonte: autor.

A variação do sinal de excitação (E_{ca}) em função do tempo, que corresponde ao potencial em forma senoidal, pode ser expressa na forma da Equação 34, em que: E corresponde à amplitude do sinal; ω corresponde à frequência angular ($2\pi f$, em que

f corresponde à frequência em Hz), expressa em rad s^{-1} ; e t corresponde ao tempo (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

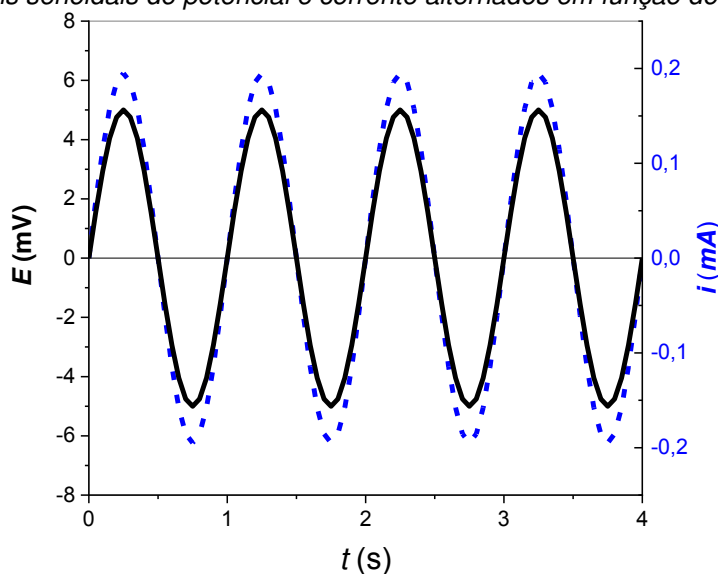
$$E_{ca}(t) = E \text{ sen } \omega t \quad (34)$$

A perturbação do sistema eletroquímico a partir de E_{ca} , por sua vez, dá origem conseqüentemente a uma corrente alternada (i_{ca}), com a mesma frequência ω , mas que pode ou não estar em fase com E_{ca} , de modo que a diferença de fase entre os sinais de potencial e corrente é denominada ângulo de fase (ϕ). Assim, i_{ca} em função do tempo pode ser expressa pela Equação 35, em que i corresponde à amplitude do sinal de corrente (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

$$i_{ca}(t) = i \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (35)$$

Se os sinais de E e i , com a mesma frequência ω , estão em fase, ou seja $\phi = 0$, o comportamento dos sinais em função do tempo pode ser expresso como o demonstrado na Figura 20. No exemplo da figura, a amplitude do sinal E_{ca} (em preto, linha sólida) é de 10 mV, a amplitude do sinal de i_{ca} (em azul, pontilhado) é de 0,2 mA e a frequência (f) é de 1 Hz ($\omega = 2\pi \text{ rad s}^{-1}$), e representa o comportamento observado para um circuito conectado a um resistor puro (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

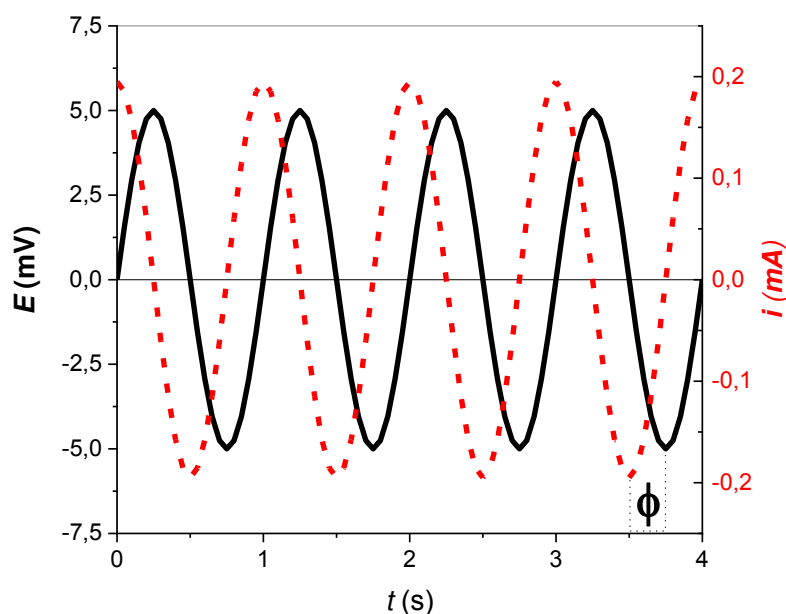
Figura 20. Sinais senoidais de potencial e corrente alternados em função do tempo, em fase.



Fonte: autor.

Por sua vez, se os sinais de E e i , com a mesma frequência ω , estão fora de fase, ou seja $\phi \neq 0$, o comportamento observado é semelhante ao apresentado na Figura 21. No exemplo da figura, o comportamento dos sinais de E (em preto, linha sólida) e i (em vermelho, pontilhado) apresentam a mesma frequência e amplitudes do exemplo anterior, porém com um ângulo de fase (ϕ) de -90° ($-\pi/2$ rad), que representa o comportamento de um circuito com uma capacitância pura (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 21. Sinais senoidais de potencial e corrente alternados em função do tempo, com ângulo de fase -90° .



Fonte: autor.

A análise de EIE, contudo, baseia-se na obtenção de Z em função da frequência (ω) e não do tempo (t), de modo que a transformada de Fourier (\mathcal{F} , Equação 36), em que i representa a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$), possibilita a transformação de uma função $f(t)$ para $F(\omega)$ (SZEKERES *et al.*, 2021).

$$\mathcal{F}\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt = F(\omega) \quad (36)$$

A interpretação de dados de EIE geralmente se baseia na analogia do comportamento do sistema eletroquímico com o de um circuito elétrico equivalente (CEE), a partir da associação de elementos como resistores, capacitores e indutores,

conectados em série e/ou em paralelo. De um modo geral, o comportamento de processos envolvendo transferências de carga são comparados ao de resistores (R); enquanto o comportamento de processos não faradaicos, como o estabelecimento da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo, são comparados ao de capacitores (C) (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011). Nesse sentido, vale resgatar a relação entre E e i , em termos de resistência (R) e capacitância (C).

Levando em consideração a lei de Ohm, temos facilmente a relação entre E e i em termos de R (Equação 37).

$$E(t) = i(t)R \quad (37)$$

Já em termos de C, tem-se uma relação entre a carga elétrica (q) e E (Equação 38).

$$E(t) = \frac{q}{C} \quad (38)$$

Uma vez que i corresponde à variação de q em um dado período de t (dq/dt), podemos relacionar E e i , em termos de C , conforme o expresso pela Equação 39.

$$E(t) = \frac{1}{C} \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt \quad (39)$$

Aplicando-se a transformada de Fourier nas Equações 37 e 39, tem-se o apresentado pela Equação 40.

$$\mathcal{F}\{E(t)\} = \frac{1}{C} \mathcal{F}\left\{\int i(t) dt\right\} + R \mathcal{F}\{i(t)\} \quad (40)$$

A partir disso, obtém-se a relação entre potencial e corrente, em termos de R e C, agora ambos em função da frequência ω (Equação 41). Uma vez que se aplica a lei de Ohm (Equação 42), obtemos que a impedância associada ao resistor (Z_R) é igual ao valor da resistência R (Equação 43), enquanto a impedância associada ao

capacitor (Z_C) é dependente da frequência e inversamente proporcional à capacitância (C) (Equação 44).

$$E(\omega) = \frac{1}{i\omega C} i(\omega) + R i(\omega) \quad (41)$$

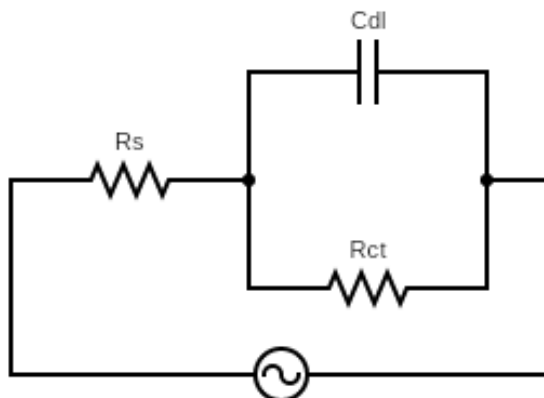
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (42)$$

$$Z_R = R \quad (43)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (44)$$

A partir disso é possível estimar os valores de C e R com base na EIE e do CEE. O exemplo mais simples de representação de um sistema eletroquímico é o circuito de Randles (Figura 22), que possui um resistor conectado em série (R_s) com outros dois elementos associados em paralelo: um resistor (R_{ct}) e um capacitor (C_{dl}). Em analogia a um sistema eletroquímico, R_s , em termos gerais, pode ser comparado à resistência do eletrólito, uma vez que toda a corrente que percorre o sistema deve percorrer pelo eletrólito; R_{ct} , em que *ct* se refere à transferência de carga (do inglês, *charge transfer*), pode ser compreendida como a resistência a um processo faradaico, em que a corrente elétrica é convertida nos produtos da reação ou semirreação; e C_{dl} , em que *dl* se refere à dupla camada (do inglês, *double layer*) elétrica, com comportamento semelhante ao carregamento das placas de um capacitor (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

Figura 22. Circuito elétrico equivalente (CEE) de Randles.



Adaptado de: (BARD; FAULKNER, 2001).

Desse modo, aplicando-se a lei de Kirchhoff, que estabelece que o inverso da Z resultante (Z^{-1}) de elementos associados em paralelo corresponde à soma do inverso das impedâncias de cada um dos elementos ($Z_1^{-1} + Z_2^{-1} + Z_3^{-1} + \dots$), e que a Z resultante de elementos conectados em série corresponde à soma das impedâncias de cada elemento ($Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots$), a impedância total (Z_T) do circuito da Figura 22 pode ser calculada, conforme Equações 45 e 46 (BARD; FAULKNER, 2001; SZEKERES *et al.*, 2021).

$$Z_T = Z_{R_s} + \frac{Z_{R_{ct}} Z_{C_{dl}}}{Z_{R_{ct}} + Z_{C_{dl}}} \quad (45)$$

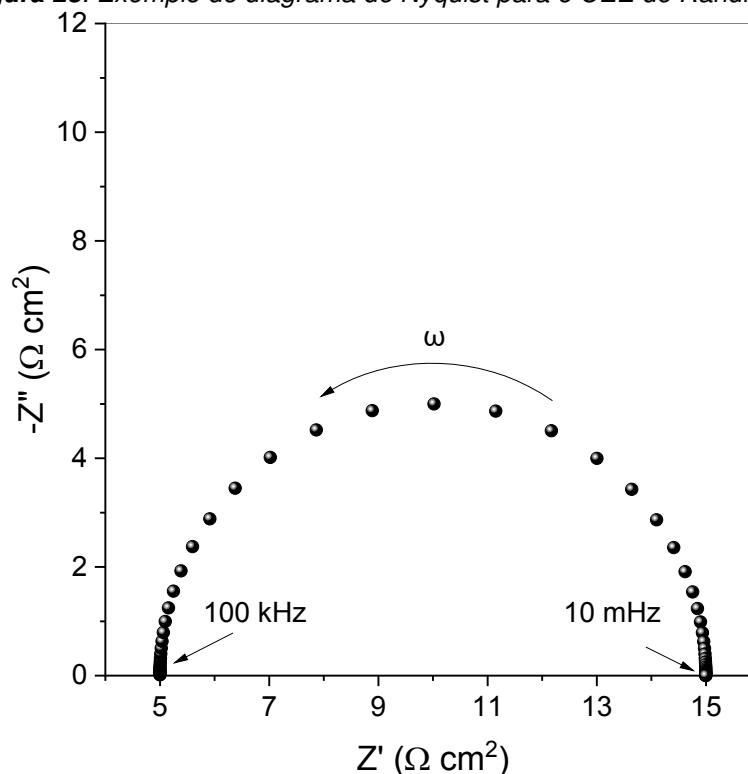
$$Z(\omega)_T = R_s + \frac{R_{ct}(\omega C_{dl})^{-1}}{R_{ct} + (\omega C_{dl})^{-1}} \quad (46)$$

A partir do rearranjo da Equação 46, pode-se separar a denominada impedância real (Z' ou Z_{re}) da impedância imaginária (Z'' ou Z_{im}), conforme demonstra a Equação 47.

$$Z(\omega)_T = R_s + \underbrace{\frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2}}_{Z'} - \underbrace{\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \iota}_{Z''} \quad (47)$$

Desse modo, Z' e Z'' podem ser representadas em um plano complexo, que recebe o nome de diagrama de Nyquist, em que o eixo horizontal corresponde aos números reais e o eixo vertical aos números imaginários (em termos da unidade imaginária $\iota = \sqrt{-1}$). Uma vez que a faixa de frequências é bastante ampla em análises de EIE, podendo abranger de 5 a 7 décadas, por exemplo, as determinações de $Z(\omega)$ são realizadas ponto a ponto, com um intervalo determinado entre um ponto e outro, e não de forma contínua. A Figura 23 apresenta um exemplo de diagrama de Nyquist, considerando um CEE igual ao apresentado na Figura 22, f em uma faixa de 10^5 a 10^2 Hz e 10 pontos por década. Os valores de R_s , R_{ct} e C_{dl} são 5,0 Ω , 10,0 Ω e 0,1 mF, respectivamente.

Figura 23. Exemplo de diagrama de Nyquist para o CEE de Randles.



Fonte: autor.

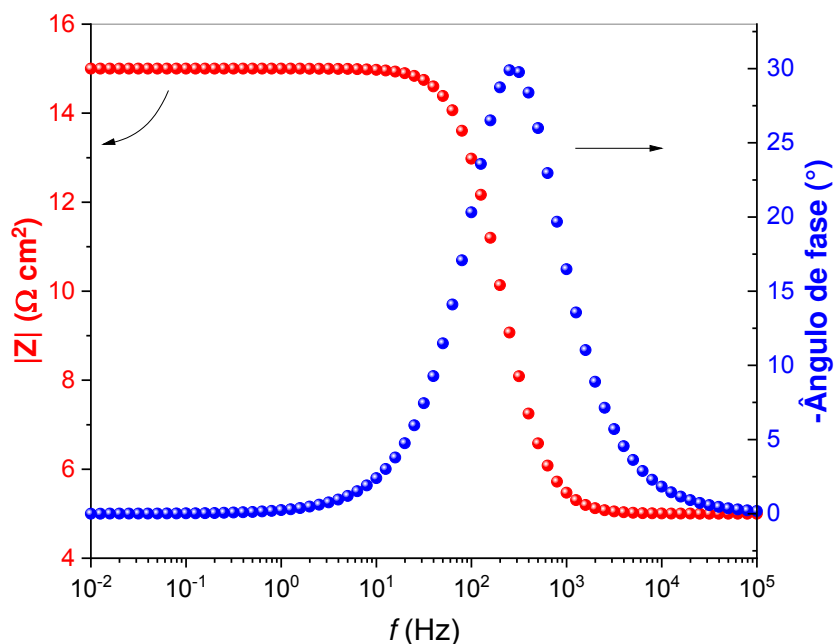
Conforme é possível observar, o espectro descreve um semicírculo no diagrama de Nyquist, que é característico de uma associação em paralelo de um resistor e um capacitor. Além disso, nota-se que o espectro se desloca da origem (ponto 0,0) tocando no eixo horizontal em 5,0 Ω , na região de **altas frequências**, correspondendo ao valor de R_s , e em 15,0 Ω na região de **baixas frequências**, correspondendo ao valor de $R_s + R_{ct}$, o que auxilia na determinação dos parâmetros respectivos a partir dos dados experimentais.

Cada ponto em um diagrama de Nyquist, medido em uma frequência diferente, pode ser considerado como a ponta de um vetor, cuja origem coincide com a origem do plano complexo (0,0j), que possui um módulo $|Z|$ e um ângulo ϕ , em relação ao eixo horizontal, que corresponde ao mesmo ângulo de fase entre os sinais de corrente e potencial. O módulo da impedância ($|Z|$), em uma determinada frequência é, assim, dada pela Equação 48 (PLETCHER *et al.*, 2011).

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (48)$$

Desse modo, outra forma de representar os dados de EIE é por meio de diagramas de Bode, que expressam $|Z|$ e ϕ em função da frequência, em escala logarítmica (BARD; FAULKNER, 2001). O diagrama de Bode equivalente ao diagrama de Nyquist da Figura 23 é apresentado na Figura 24.

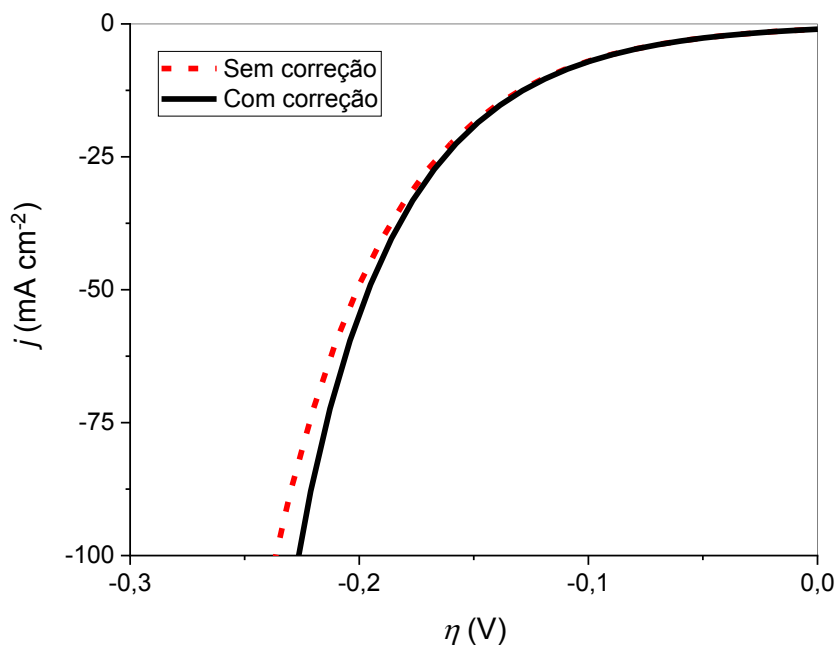
Figura 24. Exemplo de diagrama de Bode para o CEE de Randles.



Desse modo, a partir de circuitos elétricos equivalentes coerentes com os sistemas eletroquímicos em estudo, e da análise de diagramas de Nyquist e Bode respectivos, permite-se a obtenção de parâmetros em termos de resistência e capacitância, que auxiliam na descrição dos seus comportamentos.

Para aplicação de EIE em eletrocatalise, por exemplo, o valor de R_s pode ser utilizado para a correção das curvas de polarização dos eletrodos, uma vez que a resistência do eletrólito dá origem à chamada queda ôhmica, que corresponde à diferença entre o potencial aplicado/medido e o potencial da reação eletrocatalisada em análise. Desse modo, as curvas de polarização corrigidas permitem uma análise mais coerente da atividade dos materiais na eletrocatalise (ANANTHARAJ; NODA, 2022). A Figura 25 mostra um exemplo de curva de polarização sem correção (em vermelho, tracejada) e com correção de queda ôhmica (em preto, linha sólida).

Figura 25. Curva de polarização de um eletrodo, sem e com correção de queda ôhmica.



Fonte: autor.

Além disso, em uma reação eletrocatalisada é comum mais de um processo eletroquímico ocorrer simultaneamente, com diferentes velocidades, como é o caso da HER. Desse modo, espera-se que o espectro obtido deva sugerir mais de uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor (RC) no CEE, que se manifestam no diagrama de Nyquist na forma de semicírculos subsequentes, e em que cada um corresponde a um processo distinto. O produto RC é denominado constante de tempo (τ), dada em segundos, e é equivalente ao inverso da frequência angular (ω^{-1}) do ponto mais alto no respectivo semicírculo. Desse modo, retomando que $\omega = 2\pi f$, sabendo-se os valores de f e R , é possível estimar o valor de capacitância a partir da Equação 49 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (49)$$

Em posse dos valores calculados de resistência, por exemplo, que são associados aos processos de transferência de carga, é possível avaliar a cinética de cada processo, de modo que, para um mesmo potencial, quanto menor a resistência maior será a corrente. Nesse sentido, uma vez que correntes maiores para menores potenciais significam, em termos gerais, uma maior atividade eletrocatalítica, valores

baixos de resistência/impedância associados aos processos faradaicos são desejáveis (ANANTHARAJ; NODA, 2020; LIN; LASIA, 2017; SONG *et al.*, 2023).

Com isso, foram abordados até aqui alguns aspectos gerais envolvendo a tecnologia do hidrogênio, sob a ótica da eletroquímica, assim como fundamentos básicos de eletrocatalise e de métodos eletroquímicos. Na sequência, são abordadas algumas informações sobre os materiais à base de carbono, processos de obtenção tradicionais, resíduos de biomassa e a obtenção e aplicação de carvões de biomassa.

3.4 Materiais à base de carbono

O aumento populacional, além de impactar na demanda energética a um nível global, também reflete em um aumento no consumo de produtos e consequente geração de resíduos pelas atividades humanas e industriais. A geração de resíduos provenientes da atividade agroindustrial, por exemplo, representa uma crescente preocupação, uma vez que, frequentemente, esses resíduos não recebem a devida destinação, tornando-se potenciais causadores de impactos ambientais. Em muitos casos, esses resíduos simplesmente são desperdiçados ou subaproveitados. Portanto, a busca por estratégias tecnológicas que envolvam esses resíduos tem ganhado destaque (FAO, 2019).

Consequentemente, o número de estudos que exploram a utilização dos resíduos gerados pela agroindústria tem aumentado, devido à sua composição geralmente ser rica em carbono, proporcionando a obtenção de produtos derivados, como o carvão, devido a propriedades como elevada área superficial, capacidade de adsorção de espécies químicas e condutividade eletrônica. Exemplos notáveis incluem a produção de carvão através da carbonização ou pirólise de diferentes tipos de resíduos (ZHANG *et al.*, 2020).

Nesse sentido, devido à combinação das propriedades citadas, carvões derivados dos mais variados tipos de biomassa têm sido utilizados em aplicações como: i) agentes adsorventes para o tratamento de águas residuais (ALVARENGA *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2023; TAO *et al.*, 2015); ii) suporte de catalisadores para reações químicas (CASAS HIDALGO *et al.*, 2016; GRANDINI *et*

al., 2023; ROSA *et al.*, 2023); e iii) suportes em eletrocatalise (CASAS HIDALGO *et al.*, 2016; ISHAK *et al.*, 2021).

No contexto da eletrocatalise, é comum que sejam utilizados materiais à base de carbono como suporte para nanopartículas (NPs) metálicas, devido à abundância e facilidade de obtenção desse tipo de material, somados às características já mencionadas de área superficial, adsorção e condutividade. Desse modo, a utilização de um suporte permite a redução do teor metálico em um catalisador, além de auxiliar na estabilidade frente às reações, ao inibir processos como a aglomeração de NPs, que inibiriam a atividade catalítica. Para isso, é comum que sejam utilizados carbonos/carvões do tipo negro de fumo (*carbon black*), que em geral possuem partículas extremamente pequenas, podendo chegar na ordem de nanômetros, com elevada pureza em carbono e altas áreas superficiais (PIERSON, 1993).

Entretanto, a obtenção de carbono na forma de negro de fumo, em geral, consiste na pirólise (decomposição térmica) de hidrocarbonetos (PIERSON, 1993), que em sua maioria são de origens fósseis. Assim, a obtenção de carvões por vias alternativas, que apresentem atividade semelhante a carvões do tipo negro de fumo, são fundamentais no processo de diminuir ou até mesmo evitar a dependência em recursos não renováveis. Nesse sentido, a carbonização de resíduos de biomassa se caracteriza não somente como uma forma de reaproveitamento, mas também como uma abordagem de menor custo financeiro e menor impacto ambiental, quando comparada à produção de carvão a partir de fontes fósseis, e que possibilita a obtenção de materiais com utilização potencial em processos como a eletrocatalise de reações.

3.4.1 Processos tradicionais na obtenção sintética de carbono/carvão

De um modo geral, o grafite é um material encontrado na natureza e é utilizado para diversas aplicações. Contudo, a partir de métodos de obtenção de materiais sintéticos à base de carbono, o conjunto de aplicações tem se diversificado, ao passo que as características dos produtos obtidos vêm sendo aprimoradas (PIERSON, 1993). Em vias gerais, a obtenção dos materiais parte do processo de carbonização, seguido do processo de grafitação, que serão explicados em linhas gerais na sequência. Além disso, a obtenção de material em pó, derivado de carbono, também será abordado.

Carbonização

A carbonização, que também recebe o nome de pirólise, pode ser definida como o processo em que um precursor orgânico (hidrocarbonetos aromáticos, polímeros etc.) é convertido a um material cuja composição consista praticamente toda de carbono. Para isso, o precursor geralmente é aquecido lentamente sob atmosfera inerte ou redutora, em uma faixa de temperatura que pode atingir até 1.300 °C, dependendo do tipo de material de partida. De modo geral, a matéria orgânica se decompõe a carbono em um processo complexo, que pode compreender diversos tipos de reações como desidrogenação, condensação e isomerização, enquanto compostos voláteis se difundem para a atmosfera (PIERSON, 1993).

A difusão dos compostos voláteis, por sua vez, deve ser lenta o suficiente, a ponto de não causar a ruptura da estrutura em rede dos átomos de carbono. O teor de carbono no material resultante depende do tipo de precursor utilizado e da temperatura da pirólise, podendo chegar a cerca de 90% (em massa) a 900 °C e 99% (em massa) a 1.300 °C. Além disso, o tipo de precursor utilizado determina o tipo de carvão que será obtido, de modo que a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos dá origem a um carvão classificado como *coke*, enquanto polímeros geralmente dão origem a um carvão do tipo *char*. Depois disso, esses materiais geralmente são submetidos ao processo de grafitação (PIERSON, 1993).

Grafitação

O processo de grafitação consiste na transformação de um material de carbono, com estrutura grafítica-turboestrática, para uma estrutura grafítica bem definida. Geralmente, consiste em um tratamento térmico sob temperaturas superiores a 2.500 °C, de modo que a mudança estrutural é acompanhada de um aumento considerável nas condutividades térmica e elétrica, assim como um aumento da densidade do material, caracterizada por um aumento no tamanho do cristalito e na diminuição da distância interplanar, reduzida a um mínimo de 3,35 Å, que corresponde ao do cristal de grafite (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017; PIERSON, 1993).

Pó derivado de carbono

Materiais sintéticos à base de carbono, na forma de pó, geralmente recebem a denominação genérica de *carbon black* (negro de fumo), à qual o carbono Vulcan XC-72R utilizado neste trabalho se enquadra, e são obtidos a partir de processos como a combustão incompleta de hidrocarbonetos em ar rarefeito ou da decomposição térmica de gás natural na ausência de ar. As partículas de *carbon black* são pequenos agregados de microcristais de grafite, e algumas informações sobre composição e propriedades são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. *Composição e propriedades gerais de materiais do tipo carbon black.*

Composição	H	0,5 – 1,0%
	N	0,02 – 0,09%
	O	2,5 – 7,0%
	S	0,01 – 0,03%
	CO₂	0,1 – 1,5%
	CO	0,2 – 4,0%
	C	86,4 – 96,7%
Área superficial		25 – 150 m ² g ⁻¹
Tamanho de partícula		10 – 500 nm

Fonte: (PIERSON, 1993).

Desse modo, a estrutura e a composição de materiais do tipo *carbon black* geralmente são utilizados como suporte catalítico de metais para eletrocatalise de reações, devido às propriedades de área superficial e condutividade eletrônica.

3.4.2 Resíduos de biomassa

Os resíduos de biomassa utilizados para a produção dos carvões, que posteriormente foram aplicados como suporte para os eletrocatalisadores Pd/C_x, foram: bagaço e cascas de cana de açúcar, cascas de pinhão e cascas de pequi. Desse modo, nesta seção serão abordados brevemente alguns aspectos como estrutura vegetal, composição e contextualização da geração dos resíduos.

Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) (Figura 26) é uma planta pertencente à família *Poaceae* (gramíneas), nativa do sudeste da Ásia, cultivada principalmente em países de regiões tropicais e subtropicais, e com alta importância econômica devido ao seu alto teor de sacarose, utilizada na produção de açúcar e de álcool (etanol). Atualmente, desde 2010, a produção anual de cana-de-açúcar no Brasil ultrapassa 700 milhões de toneladas, de modo que o país é o maior produtor e exportador mundial de açúcar, com participação superior a 30% nos últimos anos (IBGE, 2022).

Figura 26. Plantação de cana-de-açúcar.



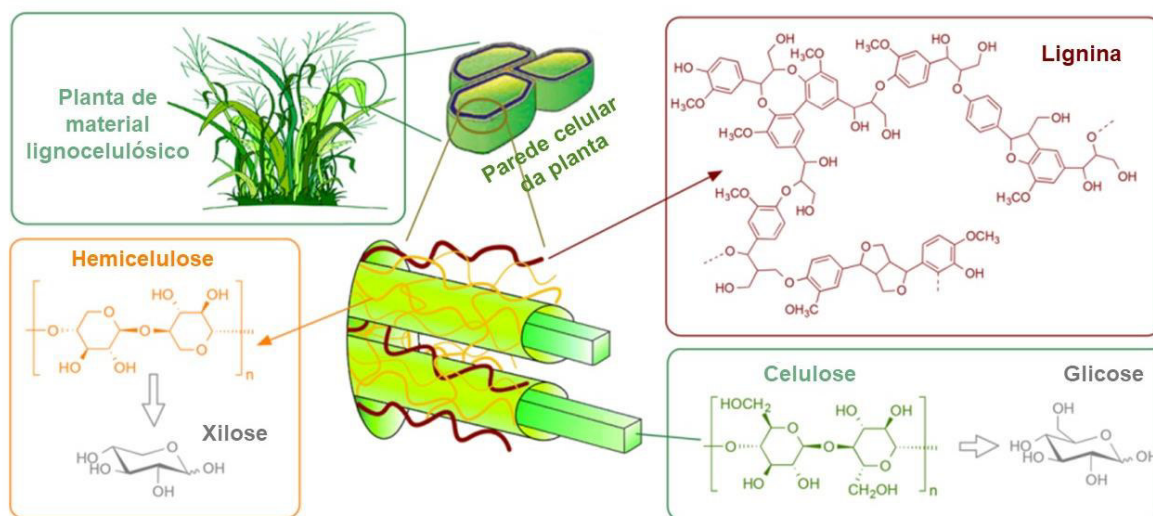
Fonte: (REHAGRO BLOG, [s. d.]).

De acordo com dados do Censo Agro 2017 (IBGE, 2019) para o estado do Rio Grande do Sul, o município de Santo Antônio da Patrulha se destacou como o maior produtor de cana-de-açúcar, totalizando mais de 70 mil toneladas entre 2016 e 2017. Essa produção superou o segundo colocado, o município vizinho Caraá, em mais de 125%, evidenciando que, notavelmente, a produção do insumo nessa região é bastante relevante socioeconomicamente.

A indústria sucroalcooleira gera quantidades significativas de resíduos, dado que, em termos gerais de processamento industrial, estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, sejam produzidos cerca de 100 a 400 kg de torta de filtro, de 800 a 1000 litros de vinhaça e 260 kg de bagaço, o que realça o carência e principalmente a potencialidade da aplicação tecnológica de resíduos do

processamento da cana-de-açúcar. A composição dos resíduos da cana-de-açúcar é predominantemente lignocelulósica, com aproximadamente 20-25% em celulose, 40-50% em hemicelulose e 25-30% em lignina (SPADOTTO; RIBEIRO, 2006). Um esquema relacionando a estrutura vegetal e a composição lignocelulósica é representada na Figura 27.

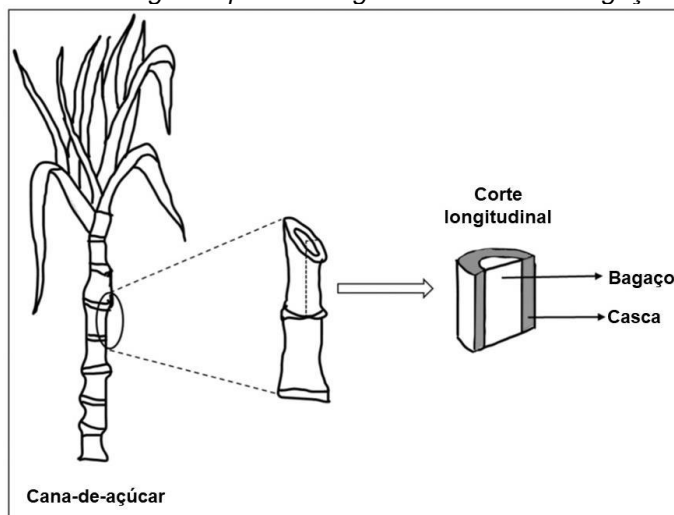
Figura 27. Esquema representando a estrutura vegetal lignocelulósica e as fórmulas estruturais dos compostos.



Adaptado de: (MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018).

Na Figura 28, é apresentado um esquema ilustrado da cana-de-açúcar, evidenciando a partir de um corte longitudinal quais são as regiões da planta que, após o processamento, dão origem aos resíduos bagaço e casca (Figura 29).

Figura 28. Representação ilustrativa da estrutura da cana-de-açúcar, com corte longitudinal evidenciando as regiões que dão origem aos resíduos bagaço e casca.



Adaptado de: (AGARWAL et al., 2023).

Figura 29. Bagaço^a (esquerda) e casca^b (direita) de cana-de-açúcar.



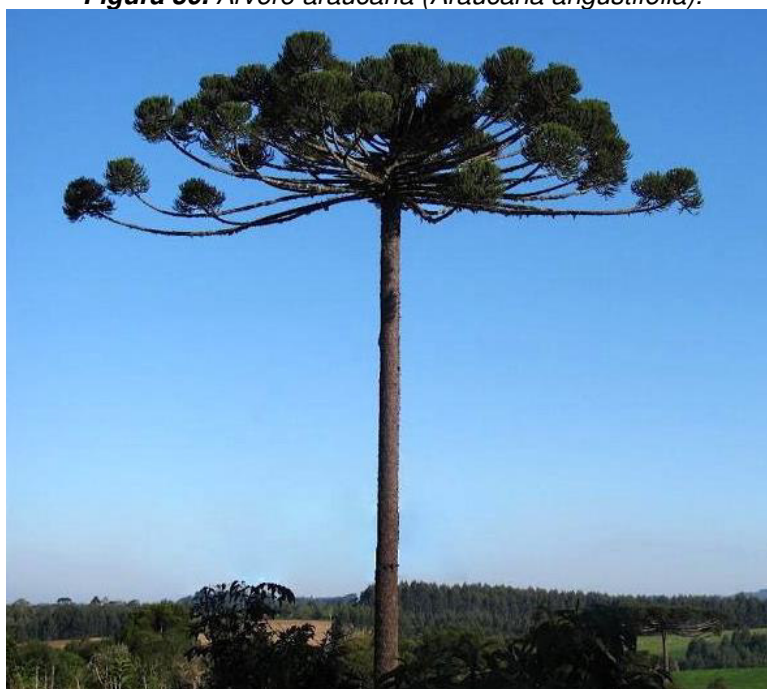
Fonte: a) (SYNGENTA DIGITAL; FERREIRA, [s. d.]). b) (REDAÇÃO CICLOVIVO, 2017).

Conseqüentemente, materiais como o bagaço e a casca de cana-de-açúcar, assim como muitos outros resíduos de origem vegetal e composição lignocelulósica, podem ser considerados uma matéria-prima promissora para a obtenção de carvão, devido à abundância de carbono em sua composição (MD ISHAK *et al.*, 2021).

Pinhão

O pinhão é a semente da árvore araucária (*Araucaria angustifolia*) (Figura 30), nativa da região sul do Brasil e também de países como Paraguai, Argentina e de partes do Chile (BRAGA, 2018).

Figura 30. Árvore araucária (*Araucaria angustifolia*).



Fonte: (BRAGA, 2018).

O fruto da araucária é a pinha (Figura 31), que pode chegar a pesar 3 kg e conter cerca de 100 sementes ou mais. Devido ao seu valor nutricional, incluindo carboidratos, proteínas, fibras, vitaminas e minerais, o pinhão é uma fonte especialmente rica de amido, tornando-se uma excelente fonte de energia, de modo que foi a principal fonte de alimentação de algumas tribos indígenas da região sul do país e ainda é amplamente consumido nas regiões em que é encontrado, podendo ser preparado de diversas maneiras (BIATA, 2022).

Figura 31. Pinha, fruto da araucária, contendo as sementes (pinhões).



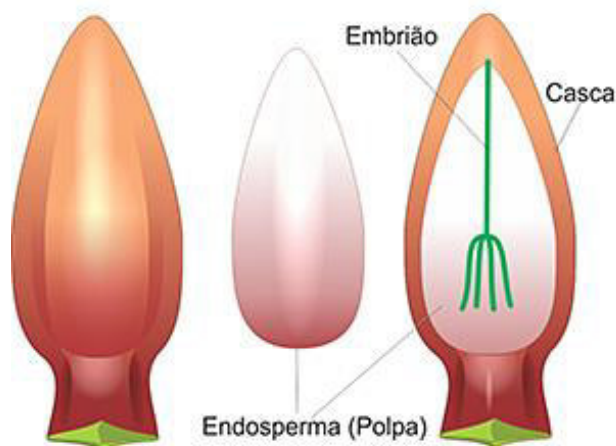
Fonte: (GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ, 2023).

O pinhão desempenha um papel importante na cultura e na culinária das regiões onde as araucárias são encontradas, sendo um alimento tradicional e que é frequentemente consumido durante os meses mais frios do ano, dado o período de colheita que vai geralmente de abril até julho. Além do valor nutricional e cultural, o pinhão também possui valor econômico, de modo que é comercializado em mercados locais e também é objeto de atividades turísticas, como festivais e eventos dedicados a essa iguaria (BIATA, 2022; CEAGESP, [s. d.]).

A composição da casca é rica em compostos fenólicos, de conhecida atividade antioxidante, de modo que o seu reaproveitamento nesse sentido é avaliado em alguns estudos (SANTOS *et al.*, 2018; SECCON *et al.*, 2010). Além disso, a composição é basicamente lignocelulósica, assim como os resíduos da cana-de-

açúcar, o que reforça a sua potencialidade também como precursor para obtenção de carvão. Uma ilustração representando a estrutura de um pinhão é apresentada na Figura 32.

Figura 32. Ilustração representando as estruturas externa (esquerda) e interna (centro) de um pinhão, assim como visão em corte longitudinal (direita).



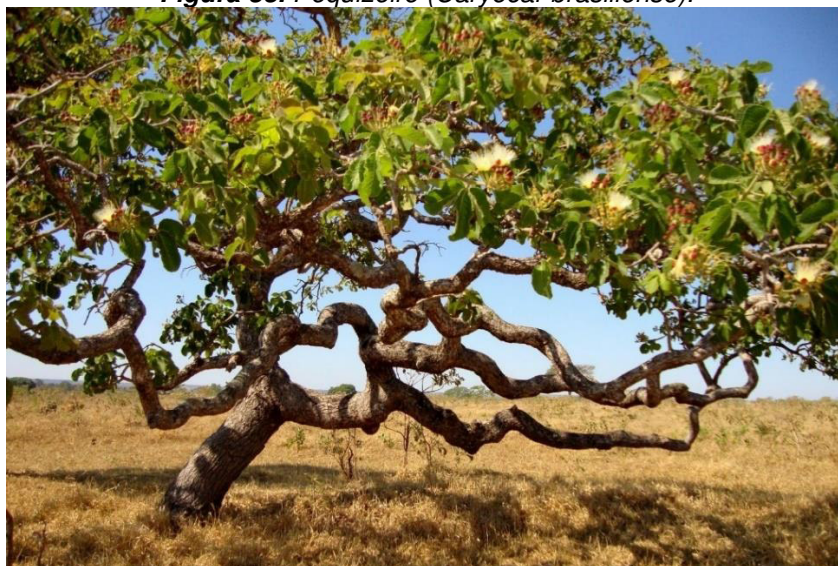
Fonte: (CEAGESP, [s. d.]).

A casca do pinhão, que chega a representar 20% da semente, acaba sendo um resíduo gerado, uma vez que somente o conteúdo interno do pinhão é consumido como alimento. Em termos gerais, a casca é descartada no meio ambiente e apresenta um tempo considerável de decomposição, de modo que o seu reaproveitamento também se torna interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

Pequi

O pequi é o fruto do pequiheiro (*Caryocar brasiliense*) (Figura 33), uma árvore nativa do cerrado brasileiro, e é, assim como o pinhão, um ingrediente bastante utilizado na culinária da região onde é encontrado, especialmente nos estados de Goiás, Minas Gerais, Tocantins e Mato Grosso. Ele é um componente comum em diversos pratos tradicionais da culinária local, como o arroz e o frango com pequi, mas também é utilizado por indústrias para produção de itens como licores, óleos, sorvetes etc., de modo que a casca do pequi acaba por ser, em vias gerais, um resíduo sem nenhuma aplicação tecnológica (LOPES *et al.*, 2015).

Figura 33. *Pequizeiro (Caryocar brasiliense).*



Fonte: (MERLIN, 2023).

Diferentemente dos resíduos de cana-de-açúcar e da casca de pinhão, não foi encontrado em literatura informações sobre composições específicas da casca de pequi, mas é encontrado por Lopes *et al.* (2015) alguns dados sobre composições gerais, dos quais é possível destacar o teor de carboidratos totais de 92,80%. Nesse sentido, a composição rica em carbono evidencia o potencial da obtenção de carvão.

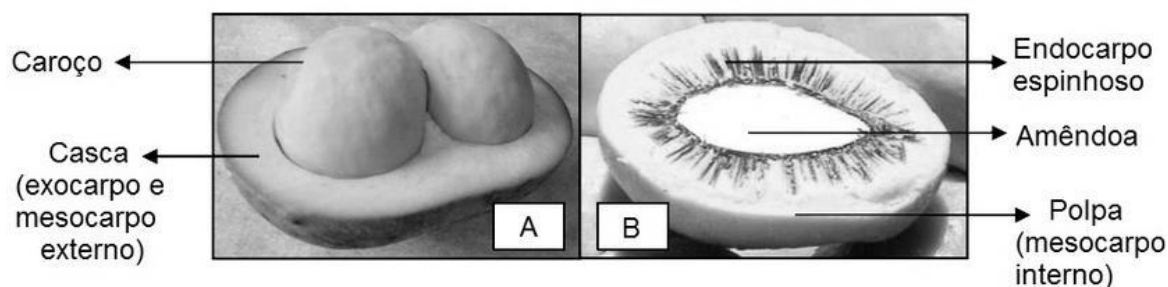
Na Figura 34 é apresentado um fruto de pequi, cortado ao meio, expondo a casca e os caroços. Já na Figura 35, são evidenciadas as partes identificáveis em um corte longitudinal do fruto e do caroço.

Figura 34. *Pequi, fruto do pequizeiro.*



Fonte: (ODA, 2020).

Figura 35. Cortes longitudinais do fruto (A) e do caroço (B) de pequi.



Fonte: (SANTOS *et al.*, 2010).

Nesse sentido, a possibilidade de obtenção de carvões de casca de pequi, um resíduo do seu consumo como alimento, é evidenciada, inclusive, por trabalho anterior como o de Lopes *et al.* (2015), que propõe a utilização do carvão como agente adsorvente para tratamento de águas residuais.

3.4.3 Obtenção e aplicações de carvões de resíduos de biomassa

Conforme mencionado na seção anterior, resíduos de biomassa são potenciais fontes de obtenção de carvões e materiais derivados devido à sua composição rica em carbono. Nesse sentido, diversos estudos têm sido conduzidos para a obtenção de carvões, a partir de diferentes resíduos de biomassa, com a atribuição de aplicações diversas para estes materiais. Os métodos e condições de obtenção, em sua maioria, envolvem o processo de pirólise, em elevadas temperaturas e sob atmosfera inerte ou modificada, acompanhados ou não de tratamentos e processos de ativação, enquanto as aplicações geralmente estão relacionadas a catálise heterogênea, eletrocatalise e adsorção, devido às propriedades dos materiais obtidos, como área superficial e condutividade elétrica/eletrônica.

A fim de demonstrar a potencialidade de obtenção e aplicação de carvões de biomassa, são reunidos e apresentados na Tabela 8 alguns estudos empregando diferentes tipos de resíduos como fonte para obtenção de carvão, as condições de obtenção em cada um e a respectiva aplicação atribuída ao material. Como é possível observar a partir da Tabela 8, os processos de obtenção de carvão, em geral, envolvem elevadas temperaturas, acompanhados geralmente de tratamentos físicos e/ou químicos, assim como o uso de reagentes ácidos ou alcalinos concentrados. Além disso, também são mencionados exemplos de estudos que utilizam carvões derivados de biomassa na eletrocatalise das reações HER e ORR, evidenciando

também o potencial de utilização deste tipo de material para tal finalidade, que compõe o escopo deste trabalho.

Tabela 8. Exemplos de estudos envolvendo a obtenção e a aplicação de carvões de resíduos de biomassa.

Biomassa utilizada	Condições de obtenção do carvão	Aplicação	Fonte
Casca de pomelo	Pirólise a 800 °C, em atmosfera de NH ₃	Carbono dopado com nitrogênio como suporte de nanopartículas de Pt – catálise da oxidação aeróbica do 5-hidroximetilfurfural	(YANG <i>et al.</i> , 2020)
Lodo de esgoto e bagaço de cana-de-açúcar	Pirólise a 800 °C, atmosfera de N ₂ , tratamento com HNO ₃ 60%	Adsorventes para remoção de íons Pb ²⁺ em águas residuais	(TAO <i>et al.</i> , 2015)
Serragem (impregnada com íons Cu ²⁺ e Ag ⁺)	Pirólise a 700 °C em atmosfera de N ₂	Suporte de nanopartículas de Ag-Cu para a hidroxilação do benzeno a fenol	(TIAN <i>et al.</i> , 2016)
Casca de amendoim	Carbonização a 400 °C, em atmosfera de N ₂ , seguido de tratamento com KOH a 700 °C	Eletrocatalisador livre de metais para a reação de evolução de hidrogênio (HER)	(SARAVANAN <i>et al.</i> , 2019)

(continua)

Tabela 8. Exemplos de estudos envolvendo a obtenção e a aplicação de carvões de resíduos de biomassa. (continuação)

Biomassa utilizada	Condições de obtenção do carvão	Aplicação	Fonte
Resíduo de farinha de coco	Carbonização por H ₂ SO ₄ concentrado a 100 °C	Catalisador ácido para a produção de biodiesel a partir de resíduo de óleo de palma	(THUSHARI, I.; BABEL, 2018)
Cachos vazios de frutos de palma	Carbonização por H ₂ SO ₄ concentrado a 100 °C	Catalisador ácido para a produção de biodiesel a partir de resíduo de óleo de palma	(THUSHARI, P. G. I.; BABEL, 2018)
Casca de coco	Carbonização em mufla a 700 °C, tratado com KOH	Catalisador na transesterificação alcalina de resíduo de óleo de cozinha, assistida por micro-ondas, para produção de biodiesel	(BABEL <i>et al.</i> , 2016)
Serragem	Carbonização a 500-800 °C em mufla, com tratamento/ativação em H ₃ PO ₄ ou vapor e modificação por NH ₃	Eletrocatalisador livre de metais para a reação de redução de oxigênio (ORR)	(WANG <i>et al.</i> , 2019)

Levando em consideração o processo e as condições de obtenção dos carvões, neste trabalho são propostas rotas mais simples de carbonização dos resíduos de biomassa, sob temperaturas mais brandas e atmosfera de ar, semelhante aos materiais que vêm sendo obtidos e aplicados pelo Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (LSO[Cat]), onde este trabalho foi parcialmente conduzido, de modo que alguns exemplos são apresentados na Tabela 9.

Tabla 9. Exemplos de obtenção e aplicação de carvões de resíduos conduzidos pelo Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (LSO[Cat]), da FURG – Campus SAP.

Biomassa utilizada	Condições de obtenção do carvão	Aplicação	Fonte
Casca de semente de timbaúva	Carbonização em mufla a 500 °C, seguido de tratamento com KOH	Adsorvente de azul de metileno para tratamento de águas residuais	(ALVARENGA <i>et al.</i> , 2020)
Caule de milho	Carbonização em mufla a 300 °C	Suporte de nanopartículas de paládio para a catálise de reações de acoplamento Suzuki-Miyaura	(GRANDINI <i>et al.</i> , 2023)
Lodo de esgoto	Carbonização em mufla a 300 °C	Adsorção de fenol e azul de metileno para tratamento de águas residuais	(FONSECA <i>et al.</i> , 2020)
Lodo de esgoto	Carbonização em mufla a 500 °C	Suporte para nanopartículas de paládio para a catálise de reações de acoplamento Suzuki-Miyaura	(ROSA <i>et al.</i> , 2023)

Desse modo, em razão de sua composição lignocelulósica, os carvões derivados de biomassa utilizados neste trabalho, obtidos de maneira mais simples, semelhante aos já obtidos e aplicados em estudos do LSO[Cat] envolvendo adsorção e catálise orgânica heterogênea, terão a sua aplicação como suporte de nanopartículas de Pd na eletrocatalise da HER e da ORR, ambas em meio ácido, avaliadas. Estima-se que, devido à presença especialmente de lignina, cuja estrutura é rica em anéis aromáticos, na composição dos resíduos de biomassa, o material carbonizado apresente condutividade eletrônica a partir de elétrons deslocalizados no sistema π .

Nesta seção, foram abordados até aqui aspectos relacionados aos carvões e os resíduos de biomassa utilizados neste trabalho, assim como os processos de obtenção dos materiais. Por fim, na sequência são apresentadas informações sobre o uso do paládio, metal utilizado neste trabalho, no contexto da eletrocatalise.

3.5 O paládio e sua utilização na eletrocatalise

O Pd é um metal raro, nobre, pertencente ao grupo da Pt, que tem amplas aplicações, dada a sua versatilidade. Sob o ponto de vista da catálise, o Pd, assim como os demais PGMs (metais do grupo da platina, do inglês *platinum group metals*), apresenta alta atividade e seletividade para diversas reações, mesmo sob condições brandas. Algumas das principais aplicações do Pd, abrangendo a catálise homogênea e a catálise heterogênea de reações, incluem: hidrocraqueamento, produção de acetato de vinila, conversão de olefinas a aldeídos ou cetonas (processo de Wacker), redução por hidrogenação, hidrogenólise, purificação petroquímica, reações de acoplamento cruzado, aplicação em células a combustível e produção de eletrodos, entre outras (NOLAN; NAVARRO, 2007; SCHMIDBAUR; CIHONSKI, 2003).

Assim como os demais PGMs, o Pd também apresenta custo elevado, que está associado à sua baixa disponibilidade, mas que também pode envolver questões políticas, por exemplo. Não são raras as declarações que vinham apontando o Pd como um substituto eficiente e mais barato que a Pt, mesmo que em literatura relativamente recente (CHANDRASEKARAN; EDISON; SETHURAMAN, 2020; SARKAR; PETER, 2018; SCHMIDBAUR; CIHONSKI, 2003; ZHU *et al.*, 2020), mas que não necessariamente são verdade para os últimos anos. Em vista disso, na Figura 36 é apresentada a tendência flutuante de alta e queda dos valores para a Pt (linha amarela) e o Pd (linha azul) desde 2012, enquanto na Tabela 10 são apresentados alguns valores pontuais da cotação destes metais, em dólares americanos (USD) por onça (oz, unidade de medida que equivale a aproximadamente 28,35 g), para exemplificar a variação de seus valores no decorrer dos anos.

Como é possível observar a partir da Tabela 10, entre os anos de 2012 e 2016, de modo resumido, o custo do Pd era consideravelmente menor que o da Pt; entre 2017 e 2018 passou a se aproximar; e a partir de 2019 o ultrapassa expressivamente, chegando ao pico de **2.981,90 USD/oz** em março de 2022, enquanto a cotação da Pt fechou em 1.116,80 USD/oz. Tomando em consideração que a Rússia é a maior

produtora mundial de Pd, seguida pelo Canadá e pela África do Sul (SCHMIDBAUR; CIHONSKI, 2003), o aumento substancial coincidiu com o período em que iniciaram-se as invasões da Ucrânia pela Rússia, evidenciando a influência política sobre as cotações, além da disponibilidade/escassez dos metais em si. Além disso, como é possível observar, atualmente os valores dos metais é praticamente equivalente.

Figura 36. Tendência de alta ou queda na cotação de platina (linha amarela) e de paládio (linha azul), desde o ano de 2012 até o momento presente (2024).

8 de fev., 15:04:37 UTC · USD · NYMEX · Exoneração de responsabilidade



Fonte: (GOOGLE FINANÇAS, 2024).

Tabela 10. Valores de Pd e Pt, em datas pontuais, demonstrando a variação da sua cotação no decorrer dos anos.

Data	Pd (USD/oz)	Pt (USD/oz)
28 jan. 2012	690,15	1.623,00
26 jan. 2013	741,00	1.694,90
25 jan. 2014	734,80	1.428,60
24 jan. 2015	774,10	1.268,70
23 jan. 2016	499,85	831,60
28 jan. 2017	738,60	983,30
20 jan. 2018	1.098,80	1.020,10
26 jan. 2019	1.319,80	818,30
25 jan. 2020	2.316,30	1.010,60

(continua)

Tabela 10. Valores de Pd e Pt, em datas pontuais, demonstrando a variação da sua cotação no decorrer dos anos (continuação).

Data	Pd (USD/oz)	Pt (USD/oz)
23 jan. 2021	2.365,20	1.111,60
22 jan. 2022	2.104,30	1.035,10
05 mar. 2022	2.981,90	1.116,80
28 jan. 2023	1.599,70	1.016,80
07 fev. 2024	951,40	911,00

Fonte: (GOOGLE FINANÇAS, 2024).

Nesse sentido, a escolha do Pd para determinada aplicação, em termos econômicos, é um fator bastante flutuante e que deve ser contextualizada ao período em que se encontra. Além disso, a comparação direta dos custos, levando em consideração somente a massa dos metais, nem sempre é suficiente no que tange às aplicações químicas. Isso se deve às características físico-químicas dos metais, mais especificamente às características atômicas que refletem nas características macroscópicas medidas ou observadas. Algumas dessas características são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Algumas propriedades atômicas e físico-químicas dos metais paládio e platina.

	Pd	Pt
Número atômico	46	78
Configuração eletrônica	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Massa molar	106,42 g mol ⁻¹	195,08 g mol ⁻¹
Densidade	12,02 g cm ⁻³	21,45 g cm ⁻³
Estrutura cristalina	cfc	cfc
Parâmetro de rede (a)	3,89 Å	3,93 Å
Raio metálico	1,37 Å	1,39 Å

Adaptado de: (SCHMIDBAUR; CIHONSKI, 2003).

Primeiramente, levando em consideração os dados de número atômico e respectivas configurações eletrônicas para os átomos dos elementos Pd e Pt: os 14 elétrons dos orbitais 4f dos átomos de Pt blindam muito fracamente o núcleo atômico, de modo que a carga nuclear efetiva sobre os elétrons dos subníveis de valência é muito maior do que para aqueles dos átomos de Pd, resultando na chamada

contração lantanídica, tornando o raio atômico/metálico dos átomos de Pt muito menor do que se esperaria, dado o seu elevado número atômico e a quantidade de níveis eletrônicos (BART, 2023). Desse modo, a Pt acaba por ser um metal bastante denso, devido à elevada massa atômica e ao raio atômico “encurtado”.

Isso de fato se confirma ao comparar as densidades do Pd e da Pt, que são de 12,02 e 21,45 g cm⁻³, respectivamente. Com isso, a partir dos valores de massa molar, de densidade e do tipo de estrutura cristalina (cfc, cúbica de face centrada, para ambos), é possível estimar que o parâmetro de rede (a) e o raio metálico de cada um dos metais sejam muito próximos. A partir dos dados da Tabela 11, nota-se que, de fato, estes fatores são praticamente iguais para ambos os metais, de modo que, o arranjo dos átomos e suas respectivas estruturas cristalinas são praticamente idênticas.

Portanto, ao comparar duas amostras com massas idênticas, uma de Pd e outra de Pt, a amostra de Pd contém aproximadamente 183% da quantidade de matéria (em mol) presente na amostra de Pt. Em termos de catálise, isso significa que o teor em massa pode ser reduzido quando se utiliza Pd como substituto para a Pt. Nesse sentido, mesmo se o custo do paládio, em massa, for maior comparado à platina em um dado momento, ainda é possível considerar a substituição economicamente viável, dado o teor em mol.

Desse modo, a escolha do Pd como metal para a eletrocatalise da HER neste trabalho, e que se estendeu para os testes na ORR posteriormente, se dá em razão do comportamento já explicado no item 3.3.1, considerando fatores como o princípio de Sabatier, a alta densidade de corrente de troca (j_0), resistência à corrosão em meio ácido, baixos sobrepotenciais (SARKAR; PETER, 2018; ZHU *et al.*, 2020); e adicionalmente, a redução no teor metálico (em massa) do eletrocatalisador, quando comparado à Pt, conforme discutido nesta seção.

Diante das informações apresentadas nesta revisão da literatura, buscou-se abordar os aspectos relevantes à elaboração e à condução deste trabalho, envolvendo a tecnologia do hidrogênio, fundamentos e conceitos de eletrocatalise, a obtenção de carvões de biomassa e o uso do paládio suportado em carvões para eletrocatalise das reações. Nesse sentido, evidencia-se a potencialidade da proposta deste trabalho como possibilidade e estratégia de mitigar impactos ambientais, a partir da transição da matriz energética, somada à ressignificação de resíduos de biomassa

por meio da atribuição de aplicação tecnológica. Assim, na sequência são descritos os materiais e métodos adotados na execução deste trabalho, pelos quais se buscou atingir os objetivos delimitados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados e os métodos pelos quais os materiais à base de carbono (C_x) e os eletrocatalisadores de paládio suportados nestes materiais (Pd/C_x) foram obtidos, sintetizados, caracterizados e aplicados na eletrocatalise das reações da tecnologia do hidrogênio: HER e ORR. As caracterizações físicas envolvem técnicas como espectroscopia Raman, análise elementar CHN, análise de área superficial por adsorção-dessorção de N_2 (método BET), difração de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, e espectroscopia de energia dispersiva por raios X. As caracterizações eletroquímicas, por sua vez, envolvem técnicas como voltametria linear, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria.

4.1 Reagentes e materiais

Os reagentes e materiais utilizados foram: carbono Vulcan XC-72R (Cabot), ácido nítrico (HNO_3 , 65%, Synth), filtro de membrana de mistura de ésteres (Fmaia, 0,2 μm , \varnothing 47 mm), bagaços de cana-de-açúcar, cascas de cana-de-açúcar, cascas de pinhão, cascas de pequi, ácido clorídrico (HCl , 37%, Tedia), hidróxido de potássio (KOH , 85%, Vetec), cloreto de paládio (II) ($PdCl_2$, 99%, Sigma-Aldrich), cloreto de sódio ($NaCl$, 99,5%, Merck), borohidreto de sódio ($NaBH_4$, 98%, Dinâmica), solução de Nafion™ (5% em massa, Sigma-Aldrich), membrana Nafion™ 115 (Sigma-Aldrich), isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$, 99,5%, Proquímios), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96%, Merck), tecido de carbono (30% Teflon, Fuel Cell Earth LLC), fios de platina (Pt) e fios de cobre (Cu).

4.2 Síntese dos carvões e catalisadores

Para a obtenção dos materiais Pd/C_x , foram utilizados dois tipos de suporte para os eletrocatalisadores: o carbono Vulcan XC-72R (C_v) e os carvões derivados de resíduos de biomassa. O material C_v foi submetido a um tratamento ácido em HNO_3 , que é comumente realizado em materiais desse tipo para aplicação como suporte de

nanopartículas metálicas em eletrocatalise. Desse modo, a atividade eletrocatalítica dos materiais Pd/C_x, contendo carvões derivados de resíduos de biomassa como suporte, foram comparados ao “padrão” Pd/C_v.

Tratamento do carbono Vulcan XC-72R

O carbono Vulcan XC-72R (Cabot) foi submetido a um tratamento ácido, baseado no trabalho de (CARMO; LINARDI; POCO, 2009), para a formação de grupos funcionais oxigenados, como carbonilas, carboxilas e hidroxilas, que por sua vez podem auxiliar na adsorção das nanopartículas metálicas pelo material suporte. O tratamento consistiu na adição de 0,50 g de carbono Vulcan XC-72R em 25 mL de HNO₃ 5,0 mol L⁻¹ (proporção molar 1C:3HNO₃), sob aquecimento a 80 °C e sistema de refluxo por 5 h. O sistema resultante foi filtrado a vácuo, utilizando um filtro de membrana de mistura de ésteres (Fmaia, 0,2 µm, Ø 47 mm), e lavado com água destilada até pH neutro. O material filtrado foi seco em estufa a 80 °C, por cerca de 4 h, e identificado como C_v.

Síntese dos carvões de biomassa

Os carvões derivados de resíduos de biomassa foram obtidos com base na metodologia de (GRANDINI *et al.*, 2023). Os resíduos utilizados foram bagaço e casca de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) e casca de pequi (*Caryocar brasiliense*). Primeiramente, cada amostra de resíduo foi lavada em água corrente e posteriormente seca em estufa a 105 °C, por 24 h. Cada material seco foi fragmentado, dos quais cerca de 7,0 g de cada amostra fragmentada foram carbonizados em forno mufla a 300 °C por 20 min, sob atmosfera de ar, conforme esquema da Figura 37.

Após carbonização, cada material obtido foi resfriado a temperatura ambiente em dessecador, e depois de resfriados foram triturados utilizando-se almofariz e pistilo. O pó obtido foi peneirado, de modo que se separou a fase com granulometria ≤ 350 µm. Para a remoção de eventuais resíduos solúveis nas amostras de carvão, 2,0 g de cada amostra de pó foi submetida a lavagens subsequentes com 25 mL de ácido e base diluídos, HCl e KOH respectivamente, ambos a 0,1 mol L⁻¹, filtrados a vácuo e secos em estufa a 80 °C por 2 h (ROSA *et al.*, 2023), conforme esquema da

Figura 38. Em seguida, foram devidamente identificados, conforme indicado na Tabela 12.



Figura 38. Esquema de tratamento ou lavagem dos materiais utilizados como suporte (Cx).

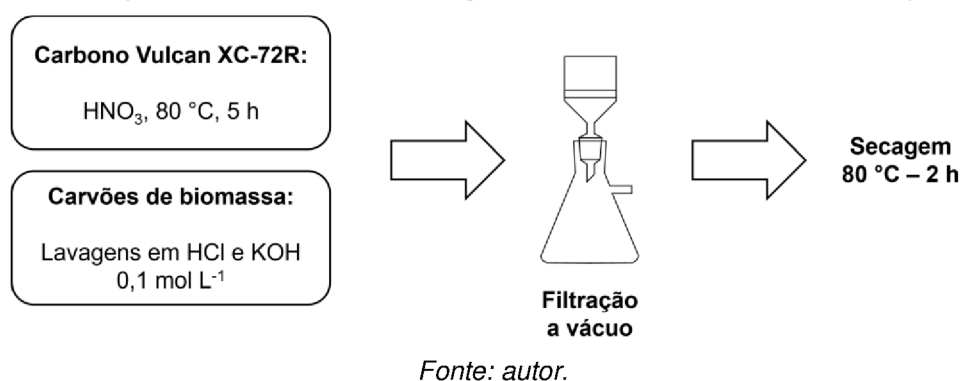


Tabela 12. Denominações dos suportes à base de carbono.

Denominação	Descrição
Cv	Vulcan XC-72R
C _B	Bagaço de cana-de-açúcar
C _C	Casca de cana-de-açúcar
C _P	Casca de pinhão
C _{PE}	Casca de pequi

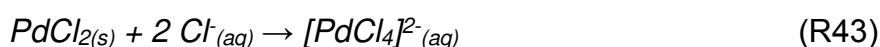
Vale ressaltar que para os carvões de biomassa não foi realizado tratamento ácido, assim como foi para o carbono Vulcan XC-72R, por dois motivos: a possibilidade de não haver carbonização total dos resíduos devido às condições utilizadas, de modo que os possíveis resquícios não carbonizados em contato com o ácido concentrado poderiam dar origem a produtos indesejáveis; e também pelo viés desta pesquisa, que consiste na busca da obtenção simples e sustentável de materiais

ativos, estáveis e eficientes na eletrocatalise da reação de evolução de hidrogênio (HER) e da reação de redução de oxigênio (ORR).

Além disso, reitera-se que o objetivo não é de que os materiais alternativos apresentem **estrutura** semelhante ao material C_v, mas propor materiais ativos e com **atividade** semelhante como suporte de nanopartículas de Pd na eletrocatalise das reações HER e ORR, comparáveis a C_v, que é um material tradicionalmente utilizado para esta finalidade.

Síntese dos catalisadores Pd/C_x

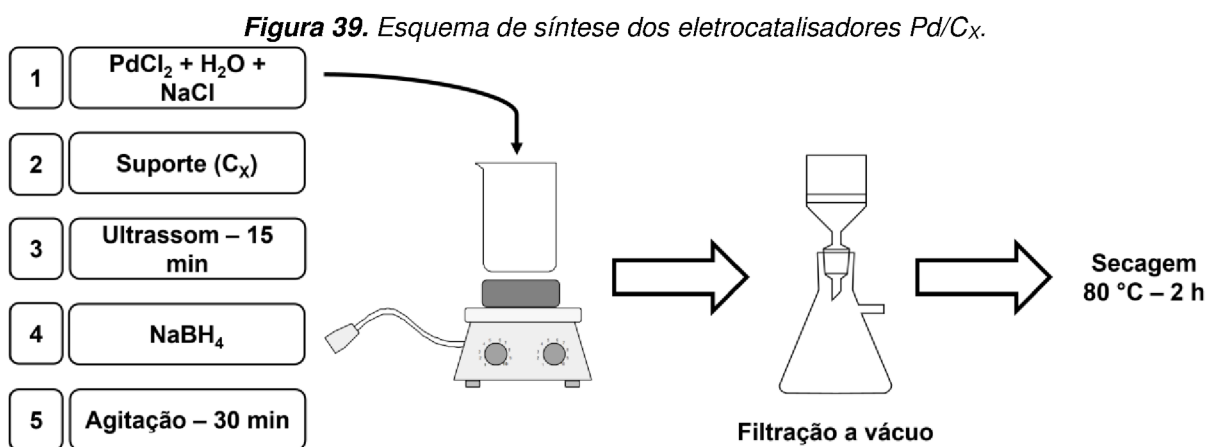
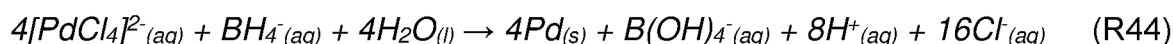
A síntese dos catalisadores Pd/C_x foi baseada na metodologia de (CARMO; LINARDI; POCO, 2009), considerando uma carga metálica de Pd de 10% (em massa), em que os materiais à base de carbono (C_x) foram utilizados como suporte. Inicialmente, para cada catalisador foi preparada uma solução do precursor metálico cloreto de paládio (II) (PdCl₂, 99%, Sigma-Aldrich), a partir da adição de 25 mg do respectivo reagente e aproximadamente 33 mg de cloreto de sódio (NaCl, 99,5%, Merck) em 20 mL de água destilada. O sistema foi aquecido a 60 °C e mantido em agitação magnética até completa solubilização, obtendo-se uma solução de coloração amarelada. A adição de NaCl (proporção molar 1PdCl₂:4NaCl) se deve à baixa solubilidade do PdCl₂ em meio aquoso, de modo que o excesso de íons Cl⁻ promove a formação do íon tetracloropaladato (II) [PdCl₄]²⁻, solúvel em água, conforme esquematizado na Reação R43.



A utilização do NaCl para essa finalidade foi preferível frente ao reagente comumente utilizado ácido clorídrico (HCl), em vista da busca de rotas sintéticas mais sustentáveis e de não promover a alteração do pH do meio, que poderia interferir nas etapas subsequentes.

Em seguida, adicionou-se 135 mg do respectivo carbono/carvão à solução do precursor metálico, seguido de agitação magnética por 5 min e banho em ultrassom por 15 min para dispersão das partículas do suporte. Separadamente, preparou-se a solução do agente redutor, a partir da adição de aproximadamente 26,6 mg de borohidreto de sódio (NaBH₄, 98%, Dinâmica) (proporção molar 1Pd:5NaBH₄) e 8 mg

de hidróxido de potássio (KOH, 85%, Vetec) em 10 mL de água destilada. Após banho em ultrassom, adicionou-se a solução do agente redutor ao sistema contendo o precursor metálico e o respectivo suporte, de modo que a reação foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos. A observação de efervescência indicou a redução dos íons Pd^{2+} a Pd^0 pelo NaBH_4 (Reação R44), uma vez que a reação envolve a formação de íons H^+ , que em interação com os íons BH_4^- em excesso no meio formam hidrogênio gasoso (H_2). O processo de síntese está esquematizado na Figura 39.



Fonte: autor.

Após os 30 min de reação, o sistema foi filtrado a vácuo utilizando filtro de membrana de mistura de ésteres e lavado com água destilada. O filtrado incolor também indicou a redução do Pd^{2+} a Pd^0 , uma vez que a espécie iônica solúvel confere uma coloração observável amarelada para a solução. O material filtrado foi então seco em estufa a 80 °C por 2 h, e devidamente identificado como Pd/C_x, conforme o suporte à base de carbono utilizado.

4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados

Os materiais C_x foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia Raman e análise elementar CHN; e as áreas superficiais dos carvões C_B e C_C foram estimadas por adsorção de nitrogênio, a partir do método BET; enquanto os eletrocatalisadores Pd/C_x foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de

raios X acoplada (MEV/EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e caracterização eletroquímica de capacitância de dupla camada (C_{dl}), descritas brevemente a seguir.

Grafitização dos materiais C_x

A verificação do grau de grafitização dos materiais à base de carbono (C_x), utilizados como suporte para as nanopartículas de paládio, foi realizada por meio de espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando um sistema de microposicionamento B&W Tek e um monocromador Shamrock 303i. Um dispositivo de depleção profunda, termoeletricamente resfriado a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ foi usado para detecção do sinal, habilitando corrente escura desprezível. Um microscópio equipado com uma lente objetiva x20 foi utilizado para focar o feixe do laser de excitação, com comprimento de onda 532 nm, sobre a amostra e para coletar o sinal Raman na direção retroespalhada. A potência de excitação foi mantida em $0,20\text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, para evitar possíveis efeitos térmicos. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas junto à Universidade Federal do Pampa (Unipampa), *campus* Bagé/RS.

Análise elementar CHN dos materiais C_x

A composição semiquantitativa em carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais C_x foi obtida por meio de análise elementar CHN, em um analisador elementar *Perkin Elmer 2400 series II*, realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, com cerca de 1,0 a 2,0 mg de cada amostra.

Determinação da área superficial dos materiais C_x

A área superficial dos carvões C_B e C_C foi estimada a partir de análise de adsorção de N_2 , por método BET, em um analisador de área superficial *Gemini VII 2390A – Micromeritics*, a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , sob temperatura de 77 K. A análise foi realizada pelo Centro Integrado de Análises – CIA,

da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, *campus* Carreiros, Rio Grande/RS. O valor obtido foi comparado ao do C_v , citado por Carmo, Linardi e Poco (2009).

Análise da estrutura cristalina dos materiais Pd/C_x

As estruturas cristalinas dos catalisadores Pd/C_x foram analisadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de pó Rigaku Ultima IV, módulo RU200B, com goniômetro horizontal θ -2 θ e ânodo rotatório de Cu. As medidas foram realizadas em uma faixa de 5 a 90° 2 θ , a 0,02° por segundo, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,54056$ Å). As medidas de DRX foram realizadas junto ao Grupo de Eletroquímica, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP). Os dados obtidos foram analisados em *software* gráfico OriginPro 2019b (OriginLab), versão 9.6.5.

Morfologia e composição semiquantitativa dos materiais Pd/C_x

A morfologia e a composição semiquantitativa dos catalisadores Pd/C_x foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada, respectivamente, conduzidas em um microscópio eletrônico JEOL JSM-6610LV, operando com um feixe de elétrons a 15 kV, com ampliações x500, x1.000 e x2.000. Além disso, a morfologia das nanopartículas metálicas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 120 kV, com ampliações x80k, x100k, x120k, x200k, x250k e x300k. As análises de MEV/EDX e MET foram conduzidas junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). As micrografias obtidas por MET foram analisadas no *software* ImageJ, a fim de avaliar a distribuição do tamanho das partículas metálicas sintetizadas.

Capacitância de Dupla Camada (C_{dl}) dos materiais Pd/C_x

A capacitância de dupla camada (C_{dl} , do inglês *double layer capacitance*), que é proporcional à área superficial eletroquímica (ECSA, do inglês *electrochemical surface area*) dos catalisadores Pd/C_x foi estimada a partir de métodos voltamétricos.

Para isso, utilizou-se um eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo (GC-RDE, do inglês *glassy carbon rotating disk electrode*), com superfície de 5 mm de diâmetro (área geométrica do disco de aproximadamente $0,196 \text{ cm}^2$), recoberta com uma camada ultrafina contendo os catalisadores Pd/C_x como eletrodo de trabalho.

Para o recobrimento do eletrodo, preparou-se separadamente uma tinta para cada catalisador Pd/C_x, em que 2,0 mg de catalisador e 2,0 mg de carbono Vulcan XC-72 (Cabot) foram adicionados a 490 μL de água ultrapura do tipo Milli-Q, 490 μL de isopropanol e 20 μL de solução de Nafion™ 5% em um microtubo tipo *Eppendorf*®. Cada tubo foi submetido a banho em ultrassom por 30 minutos. O GC-RDE foi então carregado com 20 μL de tinta contendo catalisador, e seco em temperatura ambiente, com o auxílio de um jato de ar comprimido, até a formação da camada ultrafina.

Para as medidas eletroquímicas, utilizou-se uma célula de três eletrodos, consistindo no GC-RDE recoberto como eletrodo de trabalho; um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência; e um bastão de grafite como contra eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, desaerada com gás argônio (Ar) por 20 minutos. As medidas foram realizadas em um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT128N, junto ao Grupo de Eletroquímica, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP).

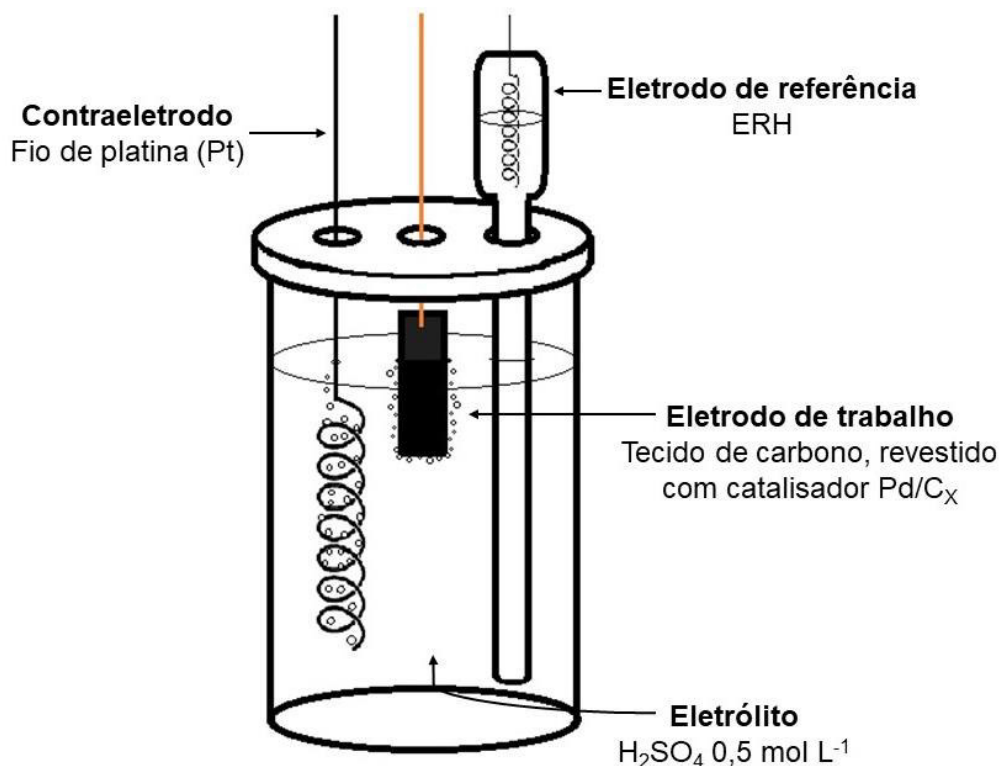
Para determinação da C_{dl} , foram conduzidas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 40 e 50 mV s^{-1}), em uma região não faradaica de potencial (E) entre +0,40 e +0,45 V vs ERH, de modo que as densidades de corrente (j) registradas em +0,425 V vs ERH, nos sentidos catódico e anódico, foram graficadas em função da velocidade de varredura, obtendo-se duas retas. Por meio de regressão linear, as inclinações das retas obtidas correspondem aos valores da C_{dl} , nos sentidos catódico e anódico da varredura.

4.4 Reação de evolução de hidrogênio (HER)

As medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 40): um eletrodo preparado com tecido de carbono, revestido com catalisador Pd/C_x como eletrodo de trabalho; um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência; e um fio de platina (Pt) de alta área superficial como contra eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os dados foram obtidos utilizando um

potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, controlado pelo *software* Nova 2.1.6 (Metrohm Autolab).

Figura 40. Esquema ilustrado da célula eletroquímica de três eletrodos, utilizada para as medidas da HER.

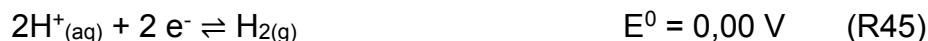


Fonte: autor.

Preparo do eletrodo de referência

Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi preparado para ser utilizado como eletrodo de referência nas medidas eletroquímicas conduzidas. Para isso, um eletrodo de vidro foi preenchido completamente com uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (atividade de íons H⁺ ≈ 1,00 mol L⁻¹), inserido em um béquer contendo o mesmo eletrólito e conectado a partir do fio de platina (Pt) ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua (CC). Um outro fio de Pt foi imerso na solução contida no béquer e conectado ao polo positivo da fonte. O potencial da fonte de CC foi ajustado para 12 V, de modo que H₂ foi formado na superfície do fio de Pt ligado ao polo negativo, dentro do bulbo do eletrodo de vidro, e gás oxigênio (O₂) foi formado na superfície do fio de Pt ligado ao polo positivo.

O H₂ produzido dentro do eletrodo apresenta pressão aproximada à pressão externa, cerca de 1 atm, de modo que o H_{2(g)} em equilíbrio com os íons H⁺_(aq) do eletrólito apresentam um potencial fixo, que convencionalmente é considerado como 0,00 V (Reação R45) (BARD; FAULKNER, 2001).



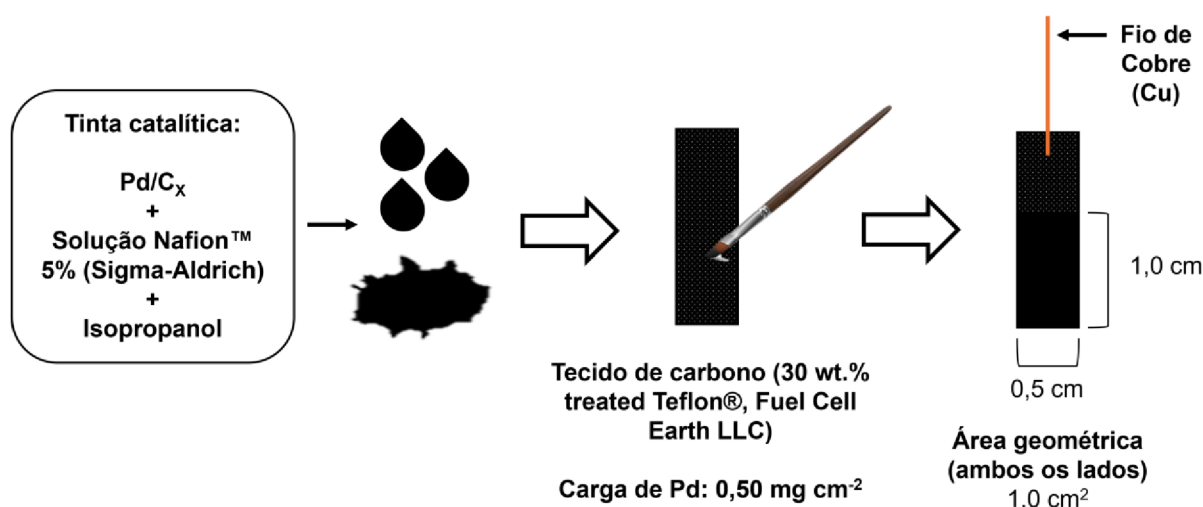
Desse modo, os potenciais aplicados em referência ao ERH serão considerados como sobrepotenciais (η) da HER, uma vez que o potencial de equilíbrio teórico da reação é 0,00 V vs ERH.

Preparo dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho (WE, do inglês *working electrode*) foram preparados por meio de *brushing technique*, baseado na metodologia descrita por (LIMA *et al.*, 2017), que consistiu na preparação e aplicação de uma tinta contendo os catalisadores Pd/C_x sobre um tecido de carbono, considerando uma carga de Pd de 0,5 mg cm⁻². Para cada eletrocatalisador, produziu-se um WE diferente.

Para a preparação de cada eletrodo, duas tintas foram preparadas separadamente. Para cada tinta, adicionou-se 2,5 mg de catalisador Pd/C_x, 25 µL de solução de Nafion™ 5% (em massa) (Sigma-Aldrich) e 4 gotas de isopropanol (Proquímios, 99,5%) em um microtubo tipo *Eppendorf*®. Em seguida, cada microtubo foi submetido a banho em ultrassom (Cole-Parmer 08895-31) por 15 min, a temperatura ambiente. Um fragmento com dimensões de cerca de 2,0 cm x 0,5 cm do tecido de carbono (Fuel Cell Earth LLC, tratado com 30% em Teflon) foi recortado, e delimitou-se a área geométrica de aproximadamente 0,5 cm² (1,0 cm x 0,5 cm) em cada lado do tecido (Figura 41) para aplicação da tinta.

Figura 41. Esquema representativo do preparo do eletrodo de trabalho para a HER.



Fonte: autor.

Em cada lado do eletrodo, todo o conteúdo de tinta de um tubo foi aplicado utilizando-se um pincel, totalizando uma área geométrica revestida de 1,0 cm². Depois de seco, um fio de cobre foi conectado à extremidade não revestida do pedaço de tecido para atuar como contato elétrico, coberto posteriormente com uma camada de silicone. Cada eletrodo foi então denominado conforme o respectivo catalisador Pd/C_x.

Atividade

Previamente às medidas de atividade dos catalisadores Pd/C_x na eletrocatalise da reação de evolução de hidrogênio (HER), performou-se uma voltametria cíclica (VC) de 20 ciclos, com janela de potencial entre -1,0 V e +0,2 V vs ERH, e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, para ativar e estabilizar o eletrodo no eletrólito.

A atividade eletrocatalítica dos materiais Pd/C_x na HER foi avaliada a partir de curvas de polarização obtidas por meio de voltametria linear (VL), em janela de potencial entre -1,0 e +0,2 V vs ERH, com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Além disso, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) também foram conduzidas, aplicando-se um potencial de -50 mV vs ERH, faixa de frequências entre 100 kHz e 10 mHz, com 10 pontos por década e uma amplitude de 10 mV no sinal em forma de onda senoidal.

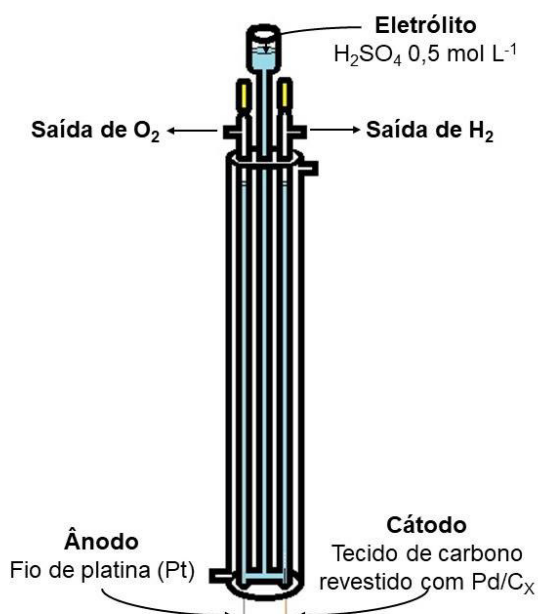
Estabilidade

A estabilidade dos eletrodos na HER foi avaliada por meio da comparação das curvas de polarização antes e depois de 5.000 ciclos voltamétricos. As curvas de polarização foram obtidas por VL, entre $-1,0$ V e $+0,2$ V vs ERH, a 1 mV s^{-1} . Os 5.000 ciclos voltamétricos foram realizados por VC, entre $-1,0$ e $+0,2$ V vs ERH, a 200 mV s^{-1} , com duração estimada em cerca de 17 h.

Eficiência faradaica

A eficiência faradaica (ϵ) dos eletrodos foi avaliada utilizando uma célula de Hofmann, representada na Figura 42, na qual é possível medir o volume real de H_2 produzido, comparando-o com o valor teórico calculado. Para essa finalidade, utilizou-se um fio de Pt como ânodo e o mesmo eletrodo de trabalho como cátodo. Para conduzir a eletrólise da água, performou-se uma cronopotenciometria com densidade de corrente (j) catódica contínua e constante de -100 mA cm^{-2} , por 5 min.

Figura 42. Esquema ilustrado da célula de Hofmann.



Fonte: autor.

Desse modo, é possível determinar a carga elétrica (Q) que percorre o sistema nas dadas condições, a partir da relação entre Q e j dada pelas Equações 50 e 51,

considerando o número de mol de elétrons envolvidos na reação (z) como sendo igual a 2, para cada mol de H_2 produzido (BARD; FAULKNER, 2001; PLETCHER *et al.*, 2011).

$$j = \frac{dQ}{dt} = zF \quad (50)$$

$$Q = j \int_{t_1}^{t_2} dt = j \times \Delta t \quad (51)$$

Assim, é possível calcular a quantidade de matéria (n , em mol) de H_2 (Equação 52), que seria produzida se 100% da corrente participasse no processo faradaico. Desse modo, aplicando-se a relação entre n e Q , o volume teórico (V_T) pode ser dado pela Equação 53, derivada da equação dos gases ideais, considerando a pressão de 1 atm, em que \mathcal{R} corresponde à constante dos gases ideais ($\sim 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (FIEGENBAUM *et al.*, 2013).

$$n = \frac{Q}{2F} \quad (52)$$

$$V_T = \frac{Q}{2F} \mathcal{R}T \quad (53)$$

Nas condições descritas, $Q = 30 \text{ C}$, o que equivale a um $V_T \approx 3,8 \text{ mL}$. Assim, ε é dada conforme Equação 54, em que V_R corresponde ao volume real de H_2 produzido, medido na célula de Hofmann (FIEGENBAUM *et al.*, 2015).

$$\varepsilon(\%) = \frac{V_R}{V_T} \times 100\% \quad (54)$$

Desse modo, é possível estimar ε para os eletrocatalisadores testados, de modo que quanto mais próximo de 100%, mais eficiente a conversão da corrente elétrica para o produto formado (H_2).

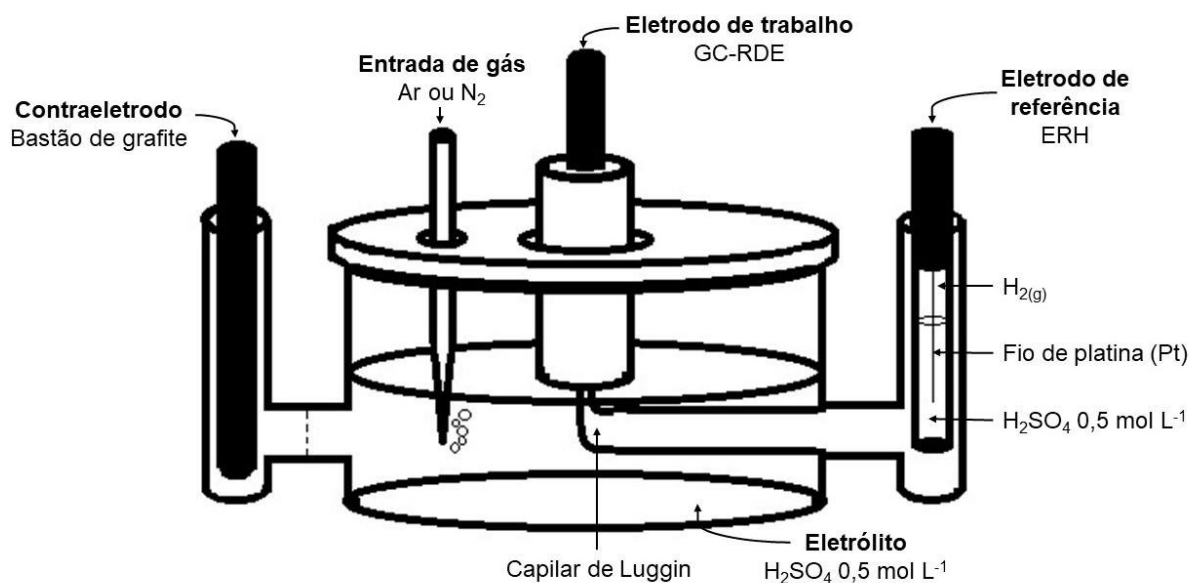
4.5 Reação de redução de oxigênio (ORR)

Os materiais Pd/C_x também foram aplicados como eletrocatalisadores na ORR, em meio ácido, de modo que as atividades foram avaliadas por meio de medidas em meia-célula e em célula a combustível unitária do tipo PEMFC, conforme descrito na sequência.

4.5.1 Medidas em meia-célula

Para a avaliação da atividade dos materiais Pd/C_x na eletrocatalise da reação de redução de oxigênio (ORR, do inglês *oxygen reduction reaction*) em meia-célula, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 43): um eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo (GC-RDE), revestido com uma camada ultrafina contendo eletrocatalisador, como eletrodo de trabalho (WE); um bastão de grafite como contraeletrodo (CE); e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência (RE). O eletrólito utilizado foi H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Figura 43. Esquema ilustrado da célula eletroquímica de três eletrodos, utilizada para as medidas de ORR.



Fonte: autor.

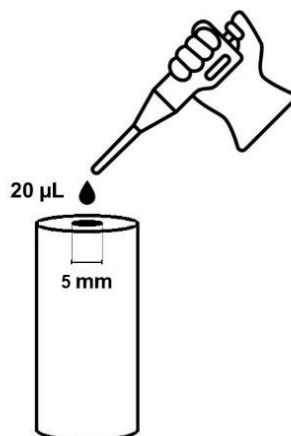
O eletrodo de trabalho foi conectado a um rotor PINE AFMSRCE, para o ajuste da taxa de rotação do eletrodo; e as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT102N, equipado

com módulo *scangen*, controlado pelo *software* Nova 2.1.6. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas junto ao Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), da Universidade de São Paulo (USP), *campus* São Carlos/SP.

Preparo do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi preparado a partir do método de camada ultrafina (do inglês, *ultrathin layer*), sobre um eletrodo rotatório de disco de carbono vítreo (GC-RDE), com diâmetro de 5 mm (área geométrica superficial de aproximadamente 0,196 cm²). Para isso, primeiramente adicionou-se cerca de 2,0 mg de eletrocatalisador Pd/C_x, 490 µL de isopropanol, 490 µL de água ultrapura tipo MilliQ® e 20 µL de solução Nafion 5% (Sigma Aldrich) a um microtubo tipo *Eppendorf*®, o qual em seguida foi submetido a um banho em ultrassom por 30 minutos, resultando em uma tinta diluída de aproximadamente 2,0 mg_{catalisador} mL⁻¹. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, adicionou-se 20 µL de tinta na superfície do GC-RDE (Figura 44), seguido de secagem com ar filtrado e comprimido.

Figura 44. Esquema ilustrado do preparo do eletrodo de camada ultrafina para ORR.



Fonte: autor.

Medidas eletroquímicas

Primeiramente, o eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ foi saturado com borbulhamento contínuo de gás O₂ por 10 minutos, dentro da célula eletroquímica. Em seguida, após inserção dos eletrodos na célula, realizou-se a ativação e a estabilização do eletrodo

de trabalho por meio de voltametria cíclica, com intervalo de potencial entre +1,0 e +0,1 V vs ERH, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, por 20 ciclos voltamétricos.

Posteriormente, a atividade dos eletrocatalisadores na ORR em meio ácido foi avaliada por meio de voltametria linear, em diferentes taxas de rotação do eletrodo. A faixa de potencial (E) foi entre +1,0 e +0,1 V vs ERH, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, enquanto as taxas de rotação (ω) foram de 400, 800, 1200, 1600 e 2500 rpm (rotações por minuto).

Os dados de voltametria hidrodinâmica foram analisados a partir da equação de Koutecký-Levich, de modo que os parâmetros utilizados, encontrados em literatura, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Parâmetros da equação de Koutecký-Levich, para O₂ em H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹.

	Parâmetro	Valor
A	Área geométrica do eletrodo	0,196 cm ²
D	Coefficiente de difusão do O ₂	1,4 10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹
v	Viscosidade cinemática do eletrólito	0,01 cm ² s ⁻¹
C*	Concentração de O ₂ no <i>bulk</i> da solução	1,1 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³

Fonte: (ANASTASIJEVIĆ; VESOVIC; ADŽIĆ, 1987).

Além disso, os parâmetros cinéticos b e j_0 foram estimados a partir da equação de Tafel e da análise dos voltamogramas hidrodinâmicos com correção de transporte de massa, com a densidade de corrente cinética (j_k) representada em escala logarítmica.

4.5.2 Medidas em célula a combustível unitária

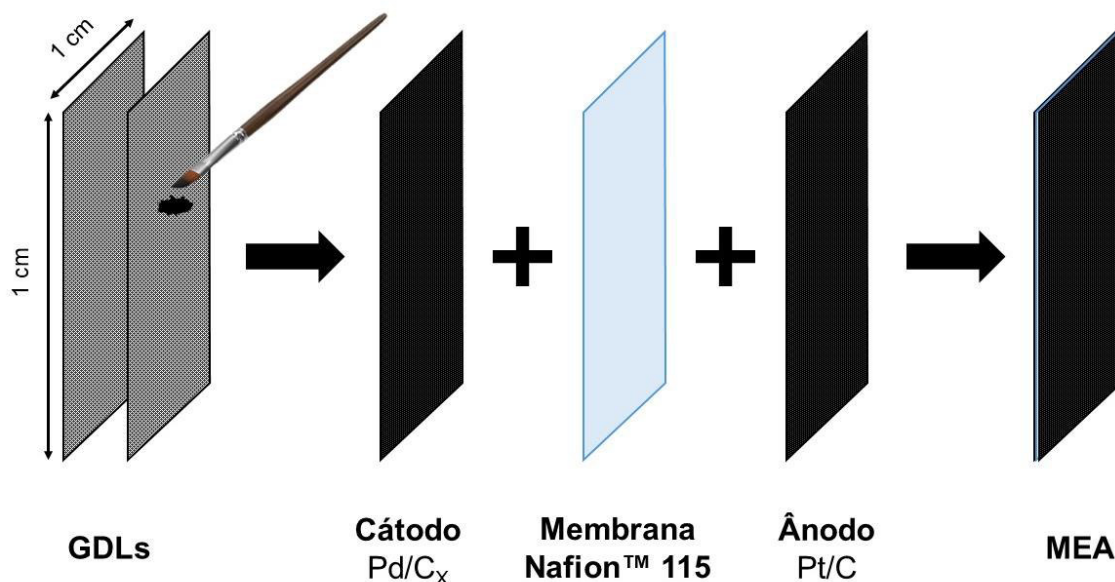
A partir do desempenho na ORR em meia-célula, os eletrocatalisadores Pd/C_v, Pd/C_B, Pd/C_C e Pd/C_{PE} foram selecionados para aplicação no cátodo de uma PEMFC unitária. Os preparos dos MEAs (conjuntos membrana-eletrodo) e as medidas eletroquímicas foram realizadas junto ao Grupo de Eletroquímica, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), da Universidade de São Paulo (USP – Campus São Carlos).

Preparo dos MEAs

Para a aplicação dos eletrocatalisadores no cátodo da PEMFC unitária, foram preparadas tintas distintas, cada uma contendo um dos materiais Pd/C_x selecionados, para deposição sobre as camadas de difusão de gás (GDLs). Cada tinta foi preparada com adição do material Pd/C_x, solução de Nafion™ a 5% (em massa, marca Sigma-Aldrich) e isopropanol, de modo que o teor metálico de Pd fosse de 0,4 mg cm⁻². Para o ânodo, foram preparadas tintas do mesmo modo, porém com eletrocatalisador comercial Pt/C 20% (em massa, marca ETEK), de modo que o teor metálico de Pt também fosse de 0,4 mg cm⁻².

As GDLs utilizadas foram tecidos de carbono (Fuel Cell Earth, LLC), para cada cátodo e cada ânodo, e a membrana utilizada foi a Nafion™ 115 (Sigma-Aldrich), com espessura de 127 μm, previamente hidratada em água ultrapura. Cada conjunto membrana-eletrodo (MEA) foi produzido com área geométrica de 1,0 cm², e um esquema do preparo de cada MEA é mostrado na Figura 45.

Figura 45. Esquema ilustrativo de preparo dos MEAs.



Fonte: autor.

Cada MEA preparado foi aplicado em uma PEMFC unitária, alimentada por H₂ e O₂, conforme descrito a seguir.

Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma PEMFC unitária, alimentada por H₂ no ânodo e O₂ no cátodo, ambos umidificados, de modo que a célula e os umidificadores foram todos mantidos a temperatura ambiente (~25 °C). A PEMFC (Scribner), com eletrodos de área de 1 cm², foi conectada a uma estação de testes de célula a combustível (Fuel Cell Technologies, Inc.), responsável pelo controle da pressão, umidade e temperatura dos gases e do sistema; enquanto o potencial e a corrente foram medidos por um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research – Model 273A, controlado pelo *software* CorrWare. A atividade dos eletrocatalisadores na PEMFC unitária foi avaliada a partir da obtenção de curvas de polarização e de potência, por meio de voltametrias lineares a 1 mV s⁻¹.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir deste trabalho, envolvendo as caracterizações físicas dos materiais C_x e Pd/C_x, assim como a aplicação dos eletrocatalisadores Pd/C_x nas reações da tecnologia do hidrogênio: HER e ORR. Primeiramente, são apresentados os dados de caracterização física dos materiais C_x e Pd/C_x, que avaliam as seguintes características: grafitação, análise elementar e análise de área superficial dos materiais C_x, assim como dados referentes à estrutura cristalina, morfologia e composição semiquantitativa dos materiais Pd/C_x.

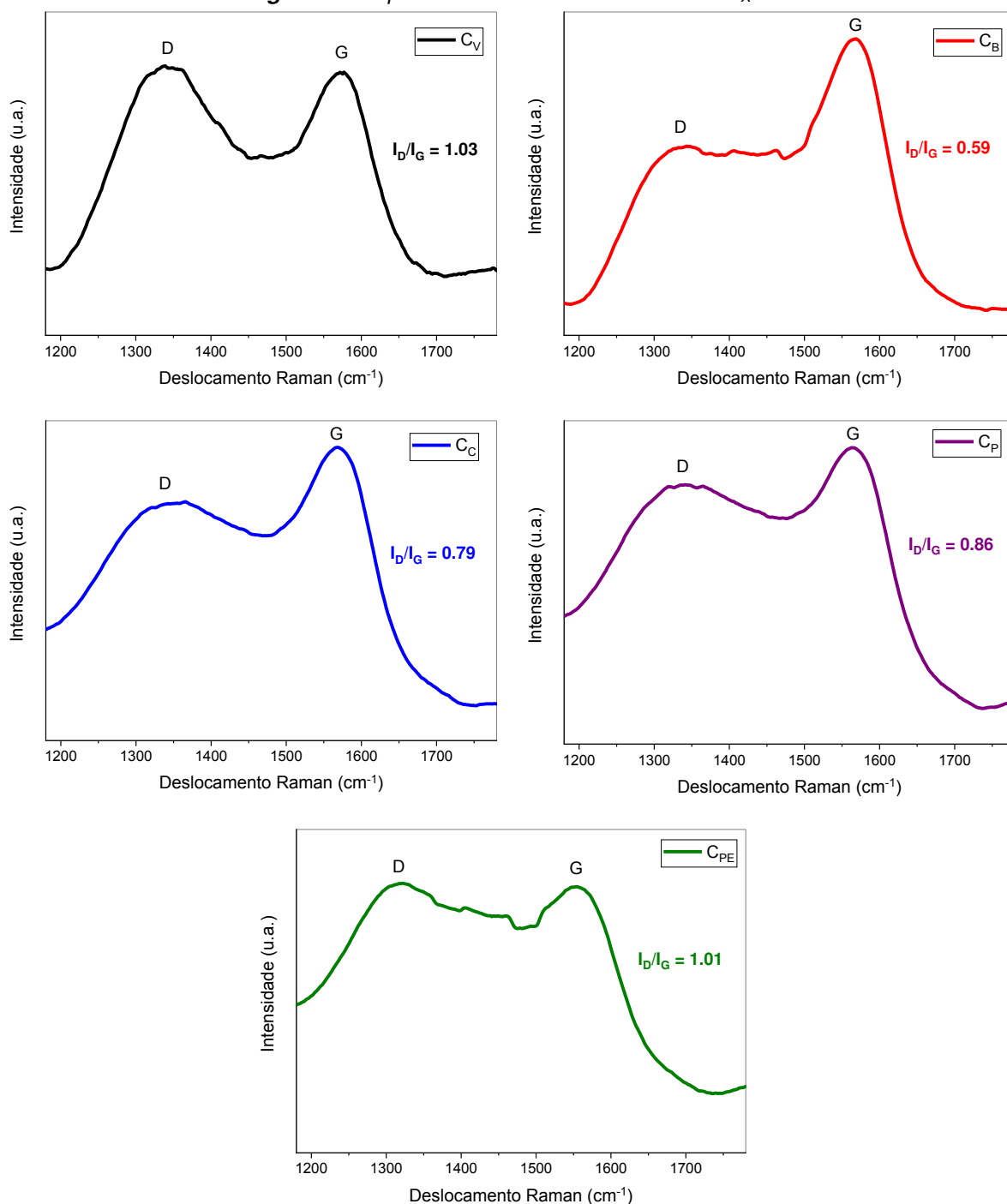
Além disso, também são apresentados dados de caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores Pd/C_x, que consiste na determinação da capacitância de dupla camada. Posteriormente, são apresentados os dados de atividade dos materiais Pd/C_x, em meia-célula, para a HER; dados de atividade para a ORR, em meia-célula, utilizando método hidrodinâmico; e, por fim, dados de atividade para a ORR em célula a combustível unitária.

5.1 Caracterizações dos materiais sintetizados

Grafitação dos materiais C_x

Os graus de grafitação dos materiais à base de carbono, utilizados como suporte para os eletrocatalisadores Pd/C_x, foram avaliados por espectroscopia Raman. Os espectros Raman obtidos para os materiais C_x são apresentados na Figura 46. Devido à valência de seus átomos, materiais à base de carbono (C) existem sob diversas formas alotrópicas, como diamante, grafeno, grafite, fulereno, entre outras. Nesse sentido, de um modo geral, duas “famílias” de átomos de C podem ser elencadas: a família sp³, com os átomos de C tetracoordenados, assim como na estrutura do diamante; e a família sp², assim como na estrutura aromática do grafeno (Figura 47). Entre as duas famílias, existem inúmeras possibilidades, de modo que materiais amorfos podem apresentar uma mistura de carbonos sp³ e sp², assim como possuir heteroátomos em sua estrutura (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017).

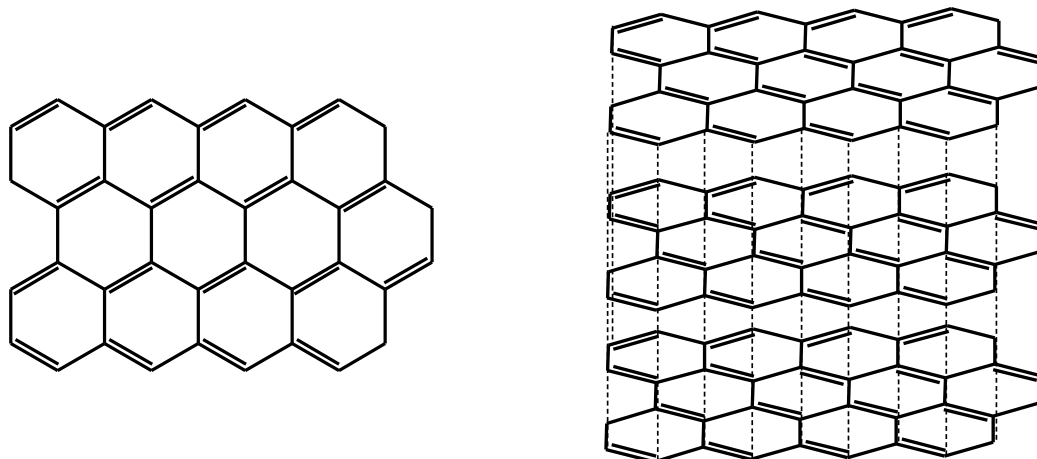
Figura 46. Espectros Raman das amostras de C_x .



A estrutura do grafeno (Figura 44) consiste na organização de átomos de carbono com hibridização sp^2 em forma de rede, com padrões em anéis hexagonais, ligados entre si por ligações do tipo σ e π . As ligações σ conferem a robustez à estrutura-rede, enquanto as ligações π , associadas entre si, são responsáveis pela deslocalização de elétrons em um sistema π , e por consequência, pela condutividade eletrônica observada. Considerando que a estrutura do grafite (Figura 44) consiste em

um empilhamento paralelo de estruturas de grafeno, a sua condutividade eletrônica se deve às mesmas razões (LARKIN, 2011; MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017).

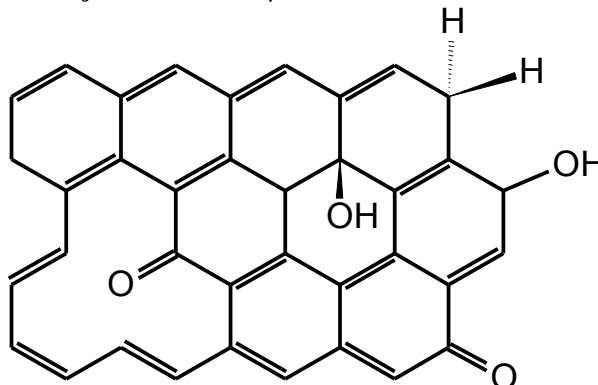
Figura 47. Representações estruturais do grafeno (esquerda) e do grafite (direita).



Adaptado de (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017).

No espectro Raman, os carbonos do tipo sp^2 , estruturados na forma de grafeno/grafite, dão origem a uma banda na região do número de onda 1.582 cm^{-1} , que é denominada de banda G (em que G se refere a grafite). Adicionalmente, uma estrutura de grafeno/grafite defeituosa, exemplificada pela representação na Figura 48, apresenta também outra banda na região do número de onda 1.350 cm^{-1} , causada pela quebra da simetria cristalina, que é denominada de banda D (em que D se refere a defeito). Desse modo, o grau de grafitação pode ser avaliado por meio da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), de modo que quanto menor o valor de I_D/I_G , maior o grau de grafitação (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017).

Figura 48. Representação estrutural hipotética de defeitos na estrutura do grafeno.



Adaptado de (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017).

A partir dos espectros obtidos, estima-se que o grau de grafitação dos materiais apresenta a seguinte ordem decrescente: $C_B > C_C > C_P > C_{PE} > C_V$. Nesse sentido, espera-se que os materiais com maiores níveis de grafitação apresentem maior condutividade eletrônica, que é uma característica importante para materiais utilizados como suporte em eletrocatalise.

Análise elementar CHN dos materiais C_X

Os dados da análise elementar CHN dos materiais C_X são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Composição elementar CHN dos materiais C_X , em porcentagens em massa.

Material	C (%)	H (%)	N (%)	Outros (%)
C_V	89,13	0,50	0,49	9,88
C_B	61,10	4,32	0,34	34,24
C_C	61,91	3,95	0,50	33,64
C_P	61,40	3,45	0,74	34,41
C_{PE}	57,32	3,84	1,57	37,27

Os dados revelam, conforme esperado, um alto teor de carbono para o material C_V , que corresponde ao carbono Vulcan XC-72R, com tratamento em HNO_3 . Enquanto para os demais, que correspondem aos carvões obtidos a partir das diferentes biomassas, nota-se composições semelhantes entre si, com teor de carbono de cerca de 60% em massa, e teor de hidrogênio de cerca de 4% para os quatro materiais.

Determinação de área superficial dos materiais C_X

A área superficial dos carvões C_B e C_C foi estimada por meio de método BET, a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , a 77 K. Os valores estimados são de **1,11** $m^2 g^{-1}$ para C_B e de **1,75** $m^2 g^{-1}$ para C_C , enquanto o valor para C_V , citado em literatura prévia, é de **167** $m^2 g^{-1}$ (CARMO; LINARDI; POCO, 2009). Os valores são úteis para termos de comparação e verificar se existe relação entre a atividade dos eletrocatalisadores e as áreas superficiais dos respectivos suportes. A diferença

expressiva na área superficial estimada dos materiais C_x analisados pode estar associada especialmente ao tamanho das partículas de suporte, de modo que, enquanto C_v possui um diâmetro médio de partículas em torno de 50 nm (KHODABAKHSHI; FULVIO; ANDREOLI, 2020), a fração dos carvões de biomassa utilizada foi a de menor ou igual a 350 µm.

Análise da estrutura cristalina dos materiais Pd/C_x

A estrutura cristalina dos catalisadores Pd/C_x foi analisada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas obtidos para todos os catalisadores sintetizados (Figura 49) apresentam picos cristalográficos com ângulos de difração em torno de $2\theta = 40,1^\circ$, $46,6^\circ$, $68,1^\circ$, e $82,1^\circ$, referentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do Pd (PDF #00-046-1043), além de um halo em torno de $2\theta = 26,4^\circ$ referente à estrutura amorfa dos materiais à base de carbono, utilizados como suporte (PDF #00-041-1487). Além disso, não são observados picos característicos de óxido de paládio (II) (PdO, PDF #00-041-1107), o que sugere a ausência ou pouco significativa formação de óxido.

O alargamento observado para os picos associados aos planos cristalinos do Pd se deve à dimensão das partículas, de modo que a largura do pico aumenta ao passo que a espessura do cristal diminui (CULLITY, 1978), sugerindo a presença de nanopartículas. Desse modo, para estimar o diâmetro médio dos cristalitos das nanopartículas de Pd, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 55), a partir de dados dos picos (220) de cada difratograma. Os valores considerados e calculados são apresentados na Tabela 15.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (55)$$

Em que t representa o diâmetro médio dos cristalitos; k representa uma constante, específica para cada formato de partícula, e que para partículas esféricas assume o valor de aproximadamente 0,9; λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente ($\text{CuK}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$); β corresponde à largura do pico à meia altura, em

radianos; e Θ corresponde ao ângulo de difração do respectivo pico ($2\theta/2$) (CULLITY, 1978; SALGADO; GONZALEZ, 2003).

Figura 49. Difratogramas de raios X para as amostras Pd/C_x.

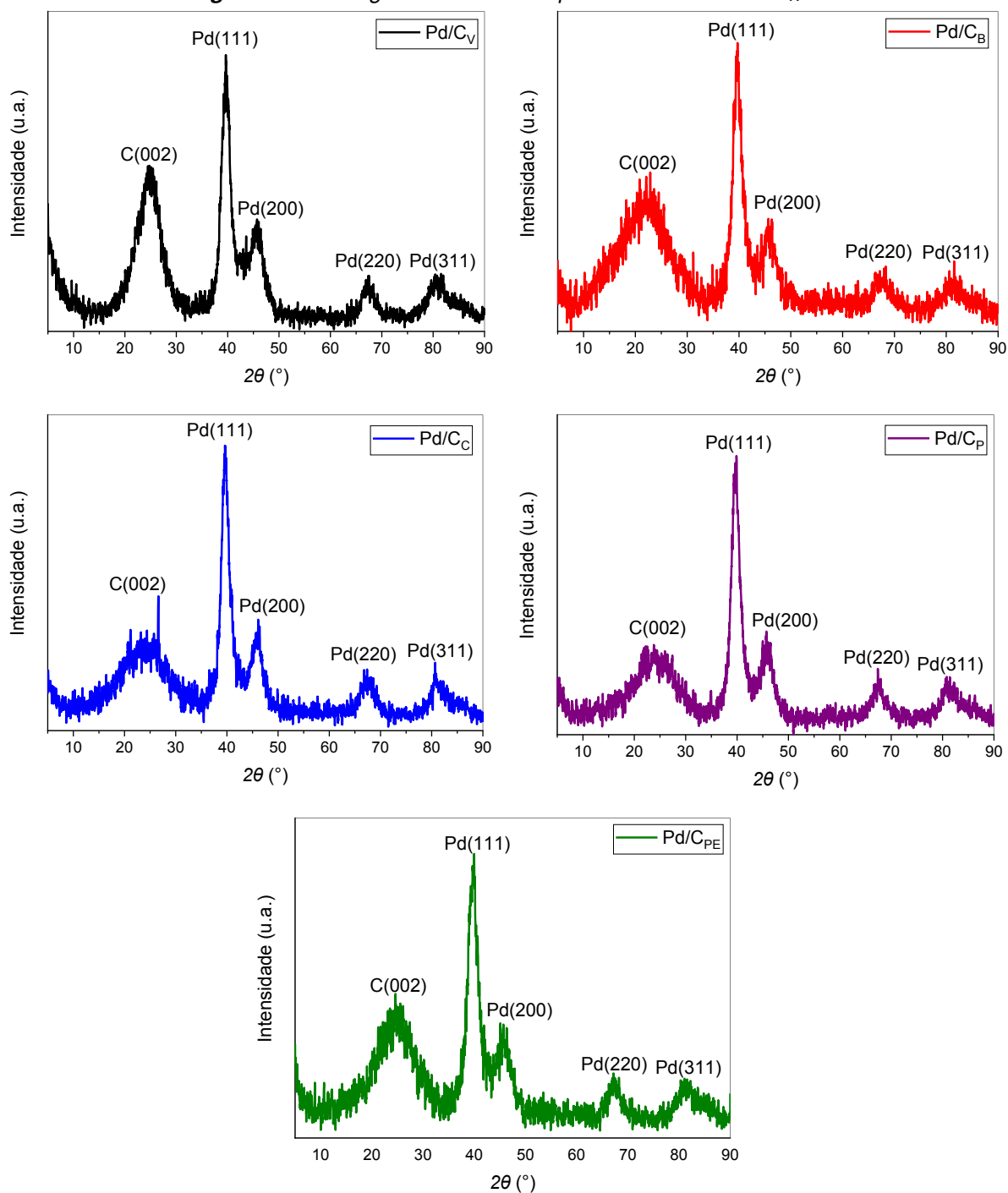


Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir dos picos (220) dos difratogramas de raios X, para os catalisadores Pd/C_x.

Catalisador	β (°)	β (rad)	$2\theta_{max}$ (°)	$\cos \theta$	t (nm)
Pd/C _V	2,81	0,0490	67,3683	0,832	3,40
Pd/C _B	3,86	0,0674	67,4950	0,831	2,47
Pd/C _C	3,43	0,0600	67,4801	0,831	2,78
Pd/C _P	3,02	0,0528	67,5093	0,831	3,16
Pd/C _{PE}	2,99	0,0522	67,3337	0,832	3,19

Conforme observado na Tabela 15, os valores calculados de t para as amostras de catalisadores é de $3,00 \pm 0,37$ nm, o que condiz com o esperado conforme a metodologia de síntese escolhida, que foi a mesma para todos os materiais Pd/C_x. Nesse sentido, os dados obtidos e calculados sugerem êxito na síntese de nanopartículas metálicas de Pd.

Morfologia e composição semiquantitativa dos materiais Pd/C_x

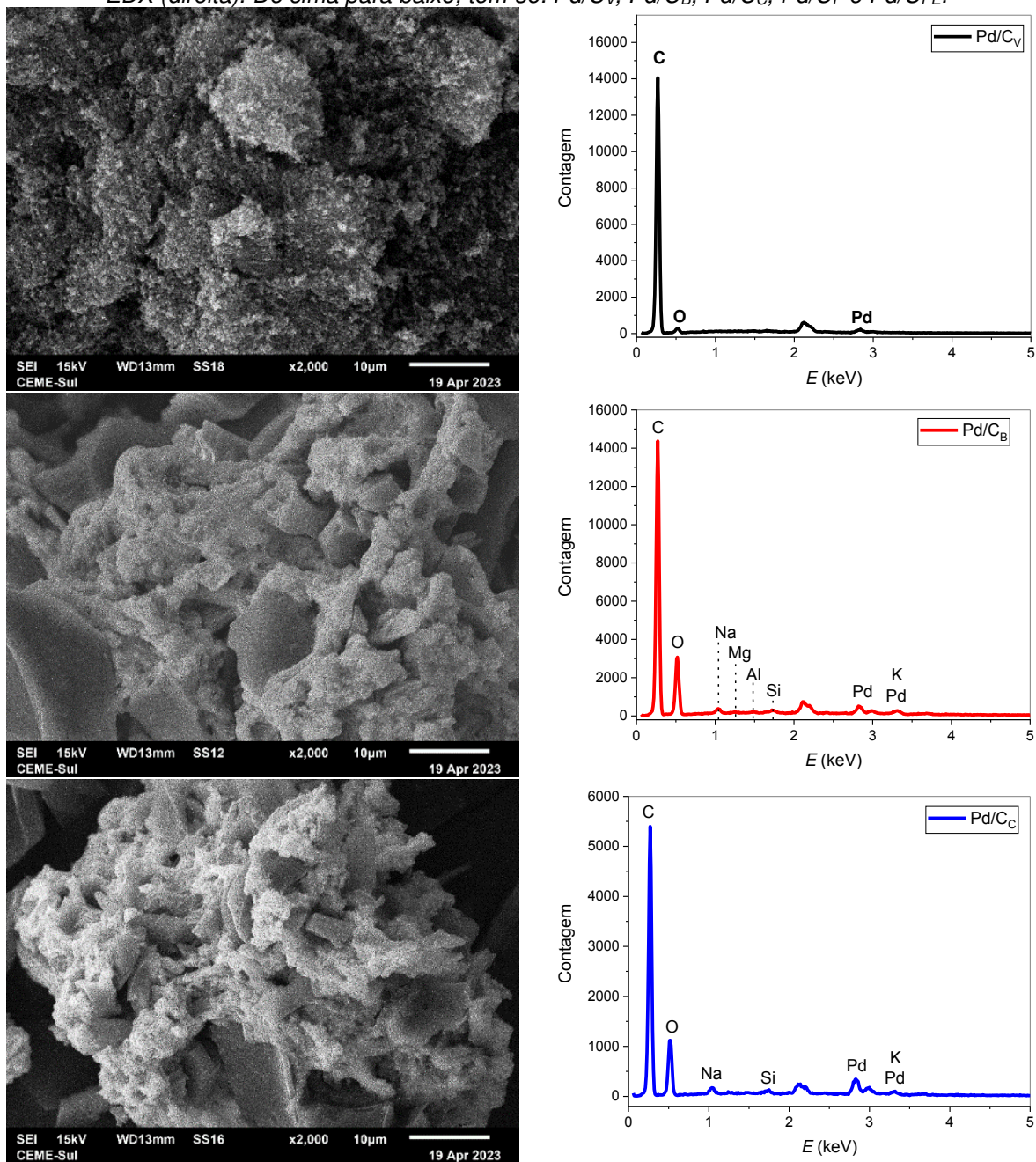
A partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 47), observa-se que a morfologia aparente do catalisador Pd/C_V consiste em uma superfície porosa, com estruturas consideravelmente menores quando comparada com a dos demais catalisadores. Além disso, para os catalisadores em que o suporte é um carvão derivado de biomassa, observa-se regiões lisas, que remontam às estruturas vegetais, das quais foram obtidos.

A composição semiquantitativa dos catalisadores foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Os espectros obtidos também são apresentados na Figura 50, enquanto as composições semiquantitativas, dadas na forma de porcentagem em massa, são apresentadas na Tabela 16.

Conforme é possível observar na Tabela 16, os dados de EDX para os catalisadores sugere que a composição de Pd/C_V consiste basicamente em carbono (C), oxigênio (O) e paládio (Pd), o que condiz com o esperado, uma vez que o material de partida carbono Vulcan XC-72R é composto basicamente por C, enquanto a fração de O se deve à formação de grupos funcionais oxigenados a partir do tratamento ácido. Em contrapartida, para todos os demais catalisadores observa-se uma composição muito mais rica em O, quando comparado a Pd/C_V, além da presença de

outros elementos em pequenas proporções, como sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), entre outros, que podem estar relacionados à composição dos materiais de partida (resíduos de biomassa) e que não foram removidos pelos processos de obtenção dos carvões, lavagens e síntese dos catalisadores.

Figura 50. Micrografias obtidas por MEV (esquerda) dos catalisadores Pd/C_x e respectivos espectros EDX (direita). De cima para baixo, tem-se: Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C, Pd/C_P e Pd/C_{PE}.



(continua)

Figura 50. Micrografias obtidas por MEV (esquerda) dos catalisadores Pd/C_x e respectivos espectros EDX (direita). (continuação)

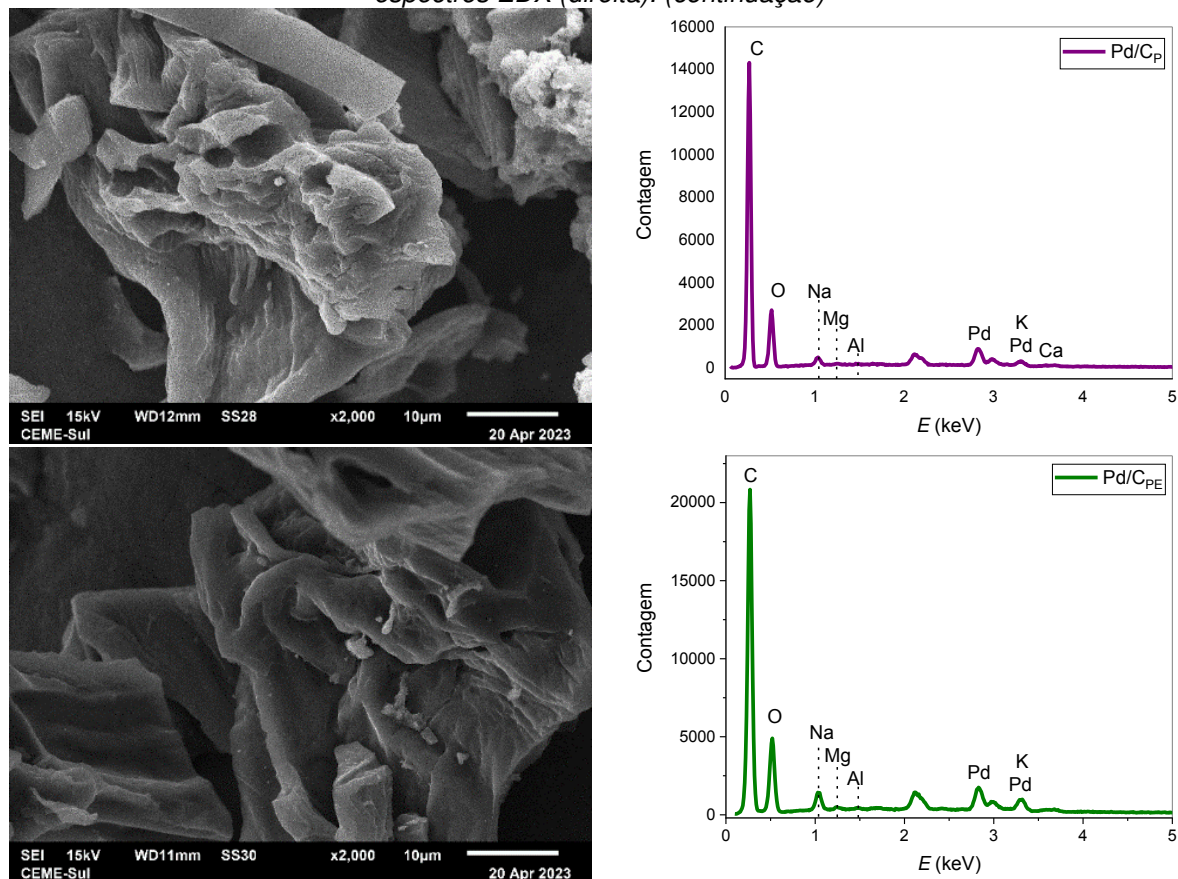


Tabela 16. Composição semiquantitativa dos catalisadores Pd/C_x, obtidas por EDX.

	Pd/C _v	Pd/C _B	Pd/C _C	Pd/C _P	Pd/C _{PE}
C (%)	79,77±2,89	43,60±0,90	38,57±2,95	38,35±0,79	39,59±0,52
O (%)	9,76±1,79	43,29±0,85	41,67±1,35	39,40±0,83	39,09±0,54
Pd (%)	10,47±1,40	7,81±0,76	15,11±1,36	17,04±0,55	13,92±0,55
Na (%)	-	1,66±0,12	2,03±0,28	2,26±0,19	3,55±0,09
Mg (%)	-	0,29±0,09	-	0,25±0,10	0,33±0,06
Al (%)	-	0,17±0,08	-	0,08±0,08	0,12±0,05
Si (%)	-	1,07±0,14	0,94±0,21	-	-
K (%)	-	2,11±0,28	1,69±0,43	1,96±0,29	3,40±0,26
Ca (%)	-	-	-	0,67±0,14	-

Com base nos dados semiquantitativos da composição elementar obtidos por EDX, é possível compará-los aos obtidos pela análise elementar CHN, que estão em concordância com o teor de carbono nos materiais C_x. Primeiramente, C_v, como esperado, é um material com a sua composição rica em carbono, enquanto o teor de

oxigênio observado é fruto do tratamento com HNO_3 . Já para os carvões obtidos a partir das biomassas, nota-se um teor maior de oxigênio, o que pode estar relacionado à composição na forma de polímeros vegetais, como celulose, hemicelulose e lignina. Esse fator também pode estar relacionado a uma maior hidrofiliabilidade, quando comparados ao C_V (de caráter hidrofóbico), o que auxilia na interação com o eletrólito e consequente atividade eletrocatalítica.

Além disso, nota-se uma variação considerável do valor teórico de 10% do teor em massa de Pd nos materiais Pd/ C_X contendo carvões de resíduos de biomassa, que pode ser decorrente de possíveis aglomerações de NPs de Pd e uma distribuição menos homogênea nestes suportes, de modo que análises quantitativas adicionais são necessárias para estimá-lo de modo mais preciso. Entre as medidas possíveis, pode-se citar como exemplo: termogravimetria (TG), espectroscopia de emissão óptica ou espectroscopia de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES ou ICP-MS, respectivamente); ou espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS), entre outros, que devem ser objeto de trabalhos complementares futuros.

A partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figuras 51 e 52) foi possível analisar a morfologia dos catalisadores Pd/ C_X , que revelam a presença de nanopartículas metálicas predominantemente esféricas (pontos escuros), dispersas nos materiais de suporte (regiões em cinza) em cada um deles. Para Pd/ C_V observa-se a dispersão relativamente uniforme das nanopartículas (NPs) de Pd na estrutura do suporte carbono Vulcan XC-72R. Além disso, a estrutura de C_V observada consiste em partículas esféricas aglomeradas, também em escala nanométrica. Enquanto isso, para os demais catalisadores Pd/ C_X observa-se uma dispersão um pouco menos uniforme das NPs de Pd, em comparação a Pd/ C_V , nas estruturas dos respectivos suportes, que por sua vez se apresentam na forma de partículas comparativamente maiores que C_V , com formatos irregulares.

Para os catalisadores Pd/ C_V e Pd/ C_B , foi possível avaliar as distribuições de diâmetro (d) das nanopartículas de Pd, a partir da análise de cerca de 200 NPs para cada amostra em diversas micrografias de MET, utilizando-se o *software* ImageJ, que são apresentadas na forma de histogramas e curvas de distribuição (Figura 51). A partir disso, estima-se os valores de d em $3,0 \pm 0,7$ nm e $4,0 \pm 2,0$ nm para Pd/ C_V e Pd/ C_B , respectivamente, em concordância com os dados obtidos por DRX.

Figura 51. Micrografias obtidas por MET (esquerda) e histogramas de distribuição do diâmetro de partículas metálicas (direita) dos catalisadores Pd/C_V (superior) e Pd/C_B (inferior). Ampliação de x300k.

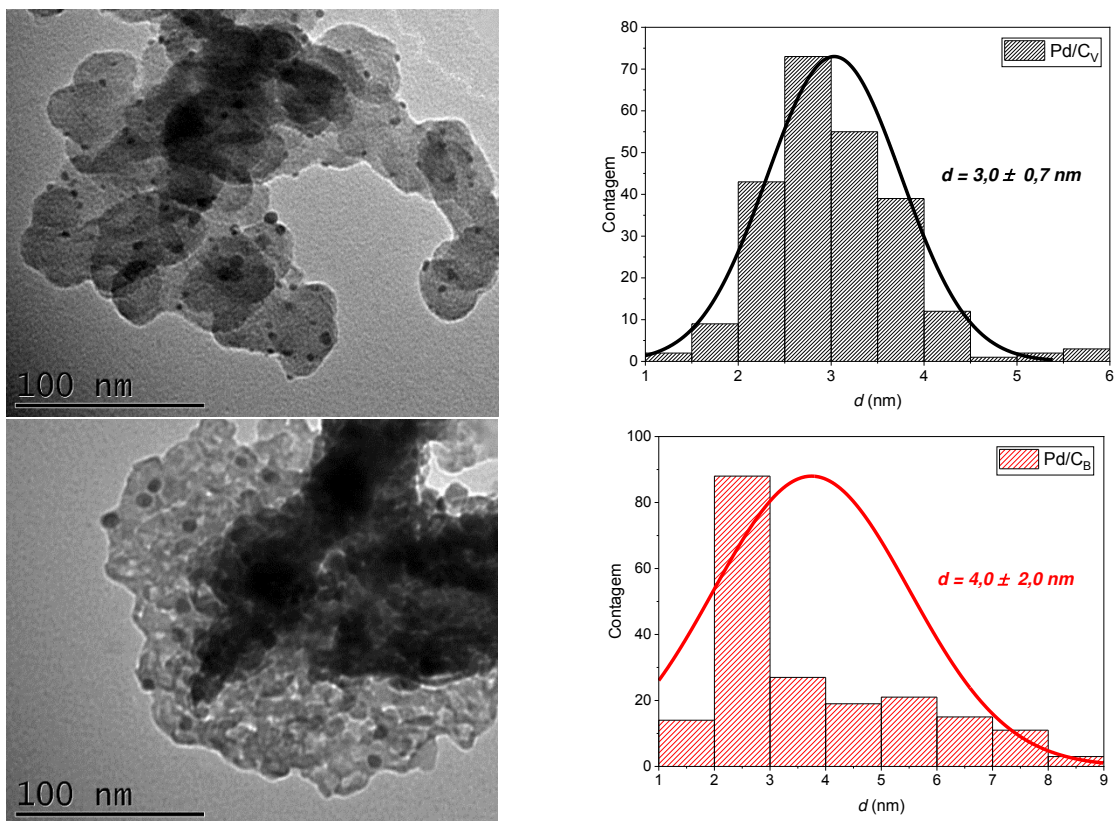
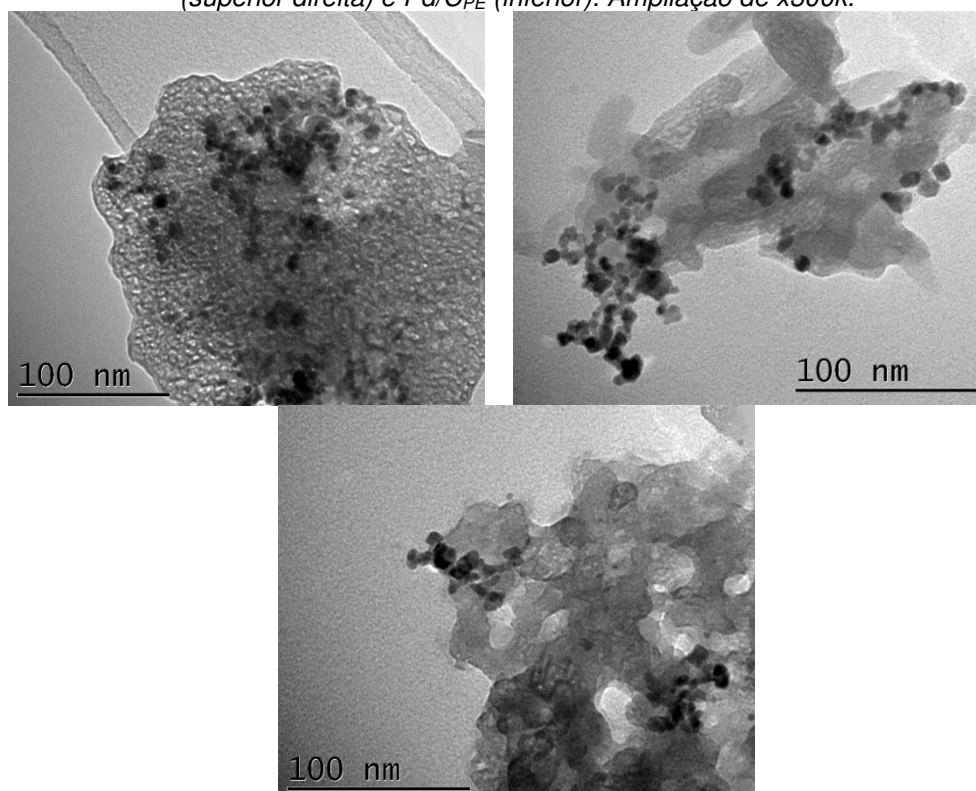


Figura 52. Micrografias obtidas por MET dos catalisadores Pd/C_C (superior esquerda), Pd/C_P (superior direita) e Pd/C_{PE} (inferior). Ampliação de x300k.



Para os demais catalisadores, devido a uma dispersão menos uniforme ou aglomeração das NPs, não foi possível obter a distribuição de d que pudesse ser expressa de forma significativa. Contudo, nas micrografias apresentadas (Figura 52), o diâmetro das NPs de Pd também estão em torno de 3,0 nm, conforme análise pelo *software* ImageJ.

Capacitância de dupla camada dos materiais Pd/C_x

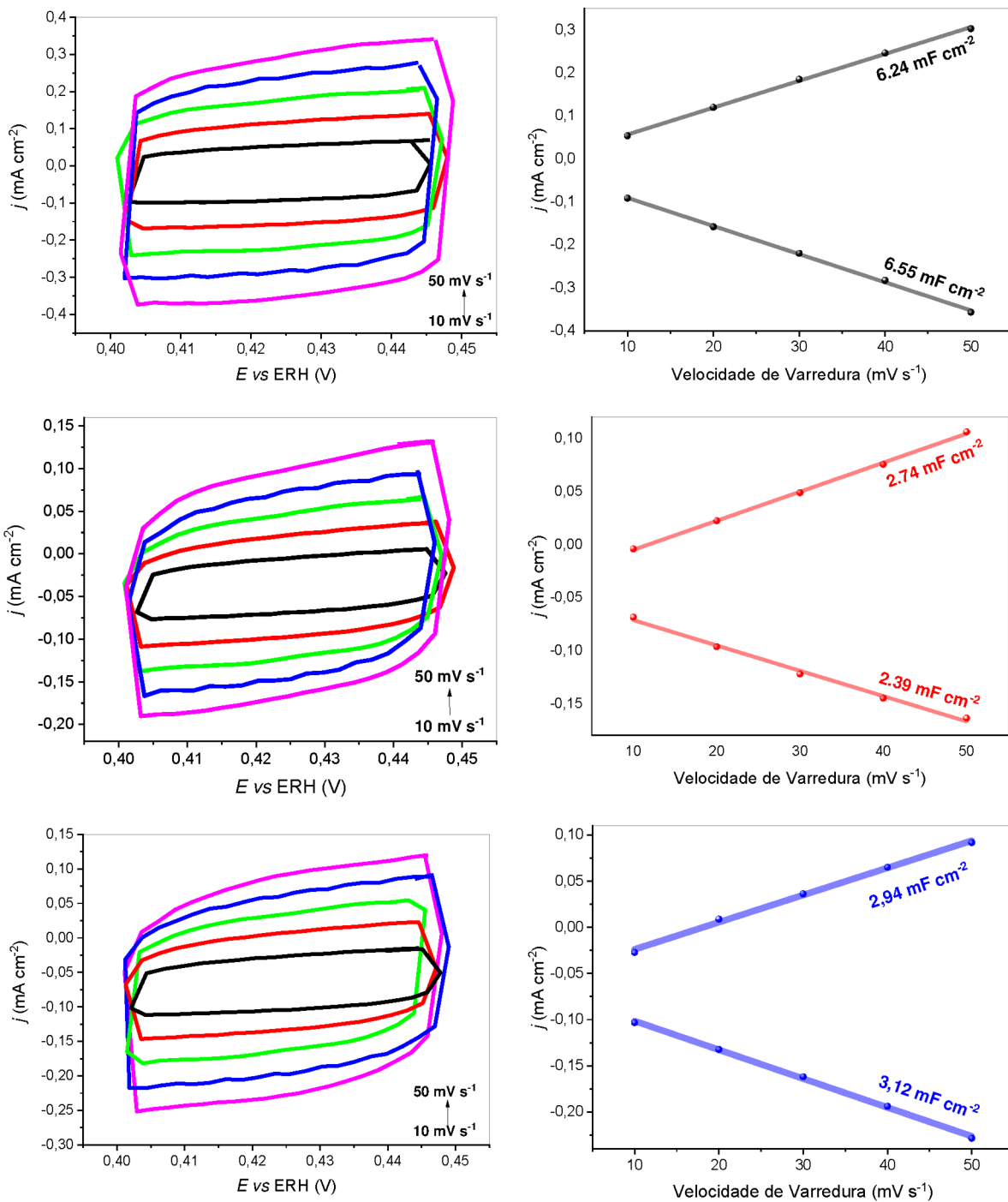
A capacitância de dupla camada (C_{dl}) dos materiais Pd/C_x foi avaliada por meio de voltametrias cíclicas em uma região capacitiva (não faradaica), em eletrólito desaerado, com diferentes velocidades de varredura. Ao analisar-se as densidades de correntes (j) capacitivas em um dado potencial, nesse caso, +0,425 V vs ERH, em função das velocidades de varredura, nos sentidos catódico e anódico, obteve-se retas com diferentes inclinações, que correspondem à C_{dl} (SANTOS *et al.*, 2020). A estimativa do parâmetro C_{dl} é útil, uma vez que é proporcional à área superficial eletroquímica (ECSA), conforme demonstrado na Equação 56, em que C_s corresponde à capacitância específica do material.

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (56)$$

Desse modo, considerando que C_s tenha valor igual para todos os materiais Pd/C_x, mesmo que não especificado, permite-se avaliar a ECSA em termos de C_{dl} . Os voltamogramas cíclicos e as retas obtidas são apresentados na Figura 53, enquanto os valores de C_{dl} de cada eletrodo, nos sentidos anódico e catódico, são apresentados na Tabela 17. Os perfis voltamétricos são apresentados no Apêndice 1.

Os dados obtidos, nesse sentido, sugerem que os materiais em que o suporte é um carvão derivado de resíduo de biomassa apresentam uma ECSA (superfície eletroquímica ativa do carvão + Pd) que corresponde em torno de 40 a 50% da ECSA do material Pd/C_v, o que pode estar associado a fatores observados por MEV e MET, uma vez que C_v possui partículas consideravelmente menores que os demais carvões e Pd/C_v tem uma melhor dispersão das nanopartículas no material suporte.

Figura 53. Voltamogramas cíclicos em região capacitiva para os eletrodos Pd/C_X, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ desaerado, em diferentes velocidades de varredura (esquerda) e relação das densidades de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura (direita). De cima para baixo, tem-se: Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C, Pd/C_P e Pd/C_{PE}.



(continua)

Figura 53. Voltamogramas cíclicos em região capacitiva para os eletrodos Pd/C_x, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ desaerado, em diferentes velocidades de varredura (esquerda) e relação das densidades de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura (direita). (continuação)

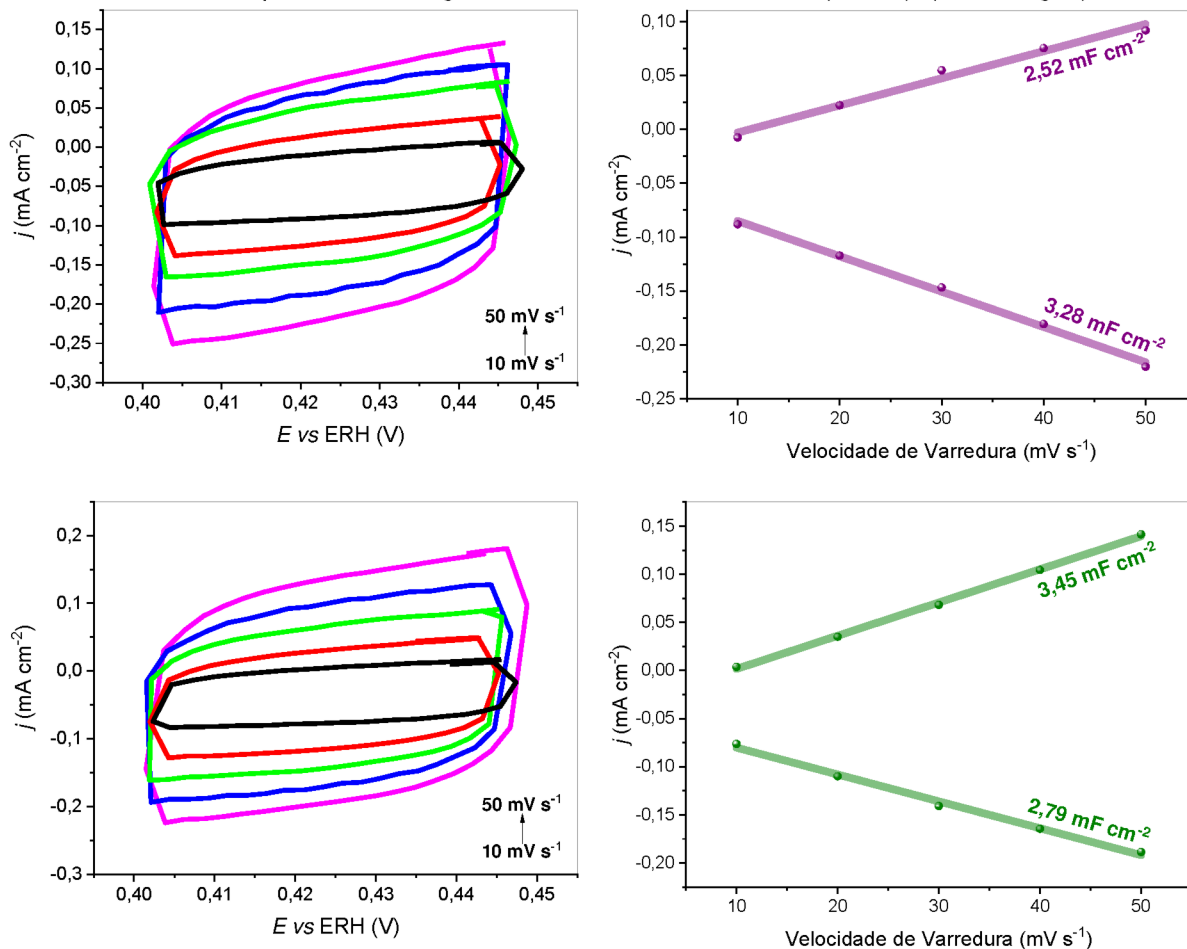


Tabela 17. Valores calculados de C_{dl} para os eletrodos Pd/C_x.

Eletrodo	C_{dl} (mF cm ⁻²)	
	Sentido catódico	Sentido anódico
Pd/C _v	6,55	6,24
Pd/C _B	2,39	2,74
Pd/C _C	3,12	2,94
Pd/C _P	3,28	2,52
Pd/C _{PE}	2,79	3,45

Em complemento às análises de BET dos materiais C_v, C_B e C_C, que sugerem uma área superficial de C_B e C_C correspondente a menos de 1% da área superficial de C_v, nota-se que a adsorção das nanopartículas de Pd nos suportes, a partir do que os dados de C_{dl} para os materiais Pd/C_x sugerem, eleva a ECSA total (Pd + C_x), de

modo que, ao menos em Pd/C_B e Pd/C_C, o aumento está relacionado predominantemente à ECSA de Pd, visto que os valores de C_{dl} para os carvões de biomassa correspondem a cerca de 40-50% do valor para C_V.

5.2 Reação de evolução de hidrogênio (HER)

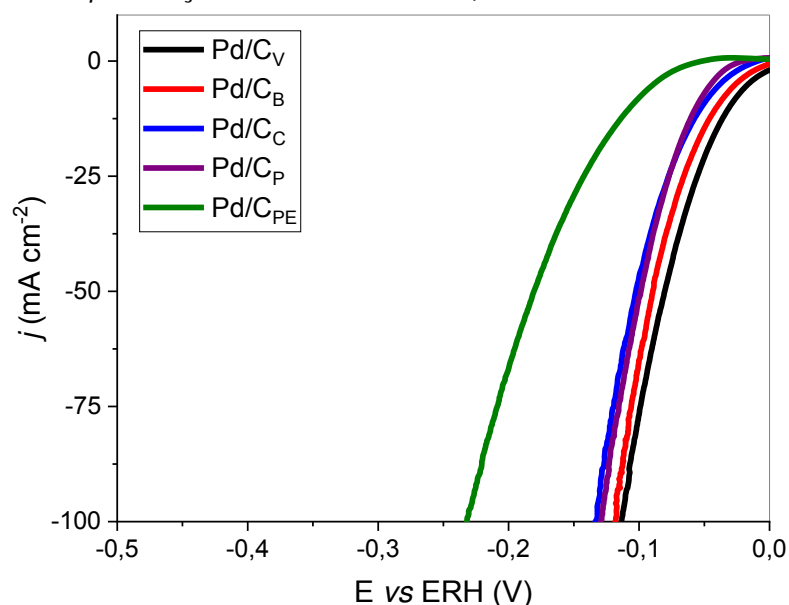
Nesta seção são apresentados os dados obtidos referentes à atividade catalítica, à estabilidade e à eficiência faradaica dos materiais Pd/C_X na reação de evolução de hidrogênio (HER), por meio das técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria.

Atividade catalítica

A atividade dos materiais sintetizados na eletrocatalise da reação de evolução de hidrogênio (HER), em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, foi avaliada inicialmente por meio das curvas de polarização (Figura 54), obtidas a partir de voltametria linear a 1 mV s⁻¹. Para desconsiderar os efeitos de queda ôhmica, que corresponde à queda de potencial ocasionada pela resistência de elementos como o eletrólito, cabos e contatos elétricos, as curvas de polarização foram corrigidas a partir dos valores de resistência em série (*R_s*), obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (ANANTHARAJ; NODA, 2022). Desse modo, o potencial da HER (*E_{HER}*) foi considerado como a diferença entre o potencial aplicado (*E_{apl}*) e o potencial de queda ôhmica, que corresponde ao produto da densidade de corrente (*j*) e *R_s*, conforme indicado na Equação 57.

$$E_{HER} = \eta = E_{apl} - jR_s \quad (57)$$

Figura 54. Curvas de polarização dos eletrodos Pd/C_x, obtidas a 1 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹.



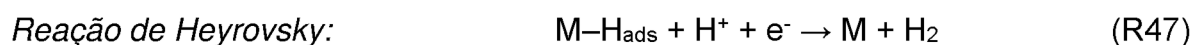
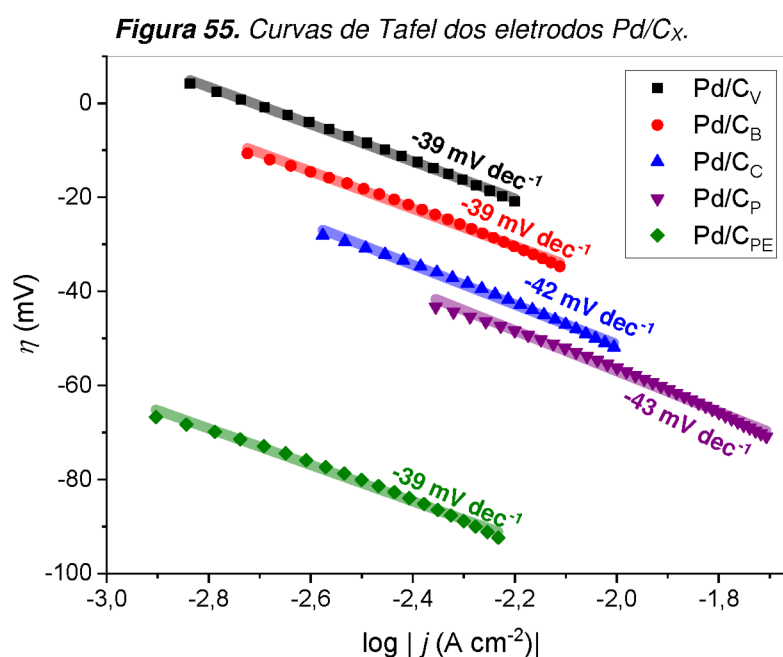
Em termos gerais, uma melhor atividade eletrocatalítica consiste na obtenção de uma maior densidade de corrente (j) (em módulo) a partir da aplicação de menores sobrepotenciais. Desse modo, observa-se por meio das curvas de polarização dos eletrodos, apresentadas na Figura 54, que os materiais apresentam atividades catalíticas semelhantes, com exceção do eletrodo com catalisador Pd/C_{PE}, cujo suporte é o carvão obtido a partir de cascas de pequi, que apresentou atividade catalítica inferior.

Para uma melhor comparação entre os materiais, os valores de η_{10} e η_{100} , que são os sobrepotenciais necessários para obter j igual a -10 e -100 mA cm⁻², respectivamente, são listados na Tabela 18. De um modo geral, com base nesses valores e na análise das curvas de polarização, constata-se que a atividade catalítica na HER segue a ordem Pd/C_V > Pd/C_B > Pd/C_C \approx Pd/C_P > Pd/C_{PE}.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de polarização e respectivas curvas de Tafel para os eletrodos Pd/C_x.

Eletrodo	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)	b (mV dec ⁻¹)	j_0 (A cm ⁻²)	r^2
Pd/C _V	-31	-113	-39	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,99768
Pd/C _B	-41	-119	-39	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,99524
Pd/C _C	-52	-134	-42	$6,09 \cdot 10^{-4}$	0,99452
Pd/C _P	-56	-129	-43	$4,82 \cdot 10^{-4}$	0,99270
Pd/C _{PE}	-107	-232	-39	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,99169

A partir das curvas de polarização, obteve-se as curvas de Tafel (Figura 55), que consistem na análise por regressão linear do sobrepotencial (η) em função de j (em escala logarítmica). Conforme observa-se nas curvas de Tafel apresentadas na Figura 52, a inclinação da reta obtida para cada uma delas, chamada de coeficiente de Tafel (b), se aproxima de -39 mV dec^{-1} ($-4,6RT/3F$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), o que sugere que o mecanismo de reação para todos os catalisadores é predominantemente do tipo Volmer-Heyrovsky (Equações R46 e R47), em que a dessorção eletroquímica (etapa de Heyrovsky) é lenta e determinante da velocidade da reação.



Ainda, com base na equação de Tafel (Equação 58) é possível estimar a densidade de corrente de troca (j_0) para cada catalisador na HER, nas condições estudadas, a partir do valor em que a reta intercepta o eixo das ordenadas.

$$\eta = b \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (58)$$

Como é possível constatar com base na equação de Tafel, valores menores para o coeficiente de Tafel (b) e valores maiores para a densidade de corrente de

troca (j_0) configuram um menor sobrepotencial (η) para uma dada densidade de corrente (j). Desse modo, quanto maior j_0 maior a atividade eletrocatalítica. Os parâmetros obtidos a partir da análise de Tafel também são mostradas na Tabela 18.

A partir da análise dos dados da Tabela 18, é possível observar que para os eletrodos Pd/C_V e Pd/C_B os valores de η_{10} e η_{100} diferem em cerca de apenas 10 mV ou menos, indicando atividades muito semelhantes na geração de densidade de corrente a sobrepotenciais constantes, assim como os valores de j_0 apresentam a mesma ordem de grandeza (mA cm⁻²), sugerindo também, desse modo, uma cinética da HER muito semelhante entre ambos os catalisadores.

Com a finalidade de investigar os processos ocorrendo na interface eletrodo-eletrólito durante a HER, foram conduzidas também medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em $E = -50$ mV vs ERH. O potencial aplicado foi tal que a possível interferência na obtenção de dados na faixa de frequências mais baixas, causada pelas bolhas de gás formadas na superfície do eletrodo, fosse evitada ou amenizada.

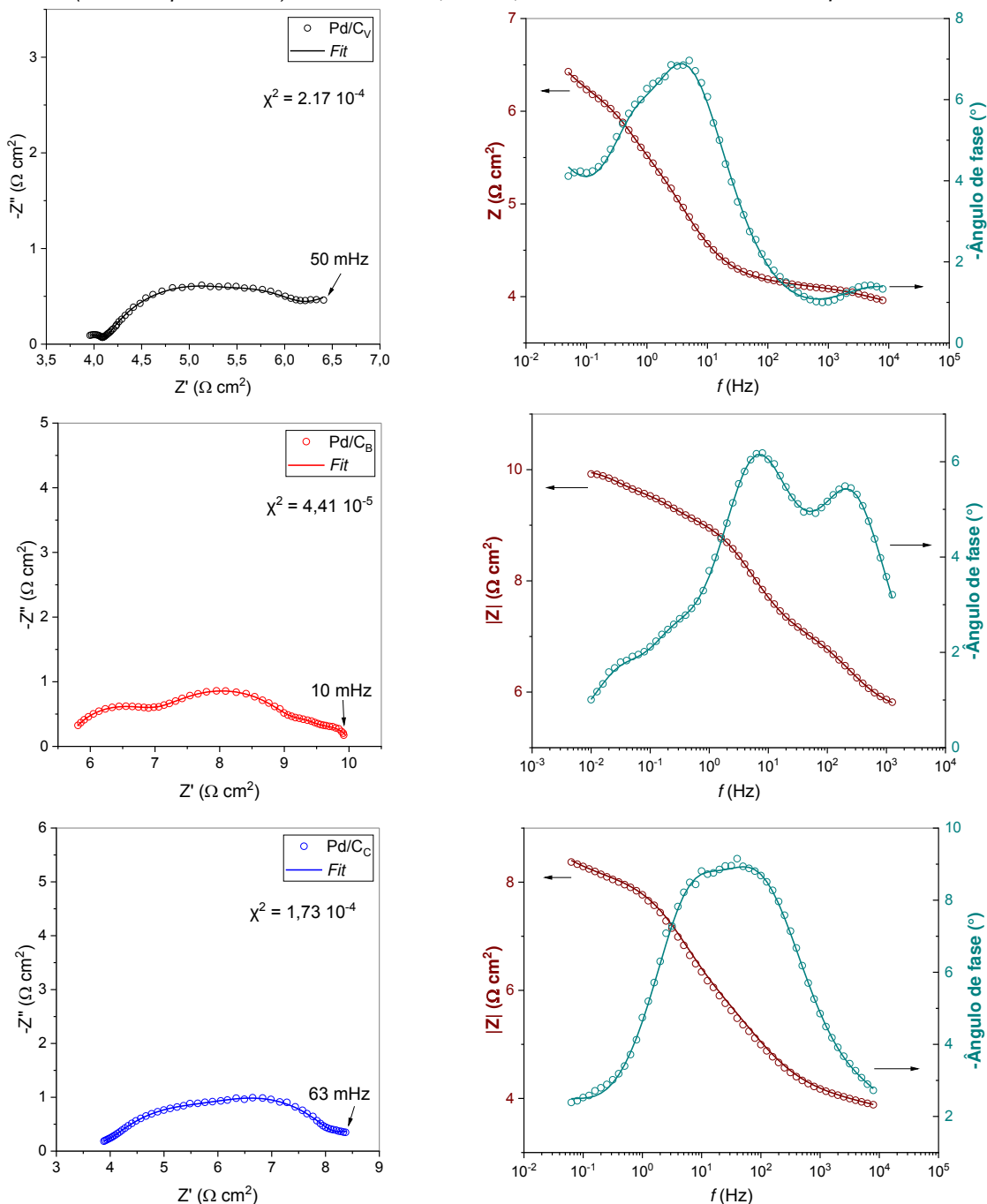
A partir da observação dos diagramas de Nyquist e de Bode obtidos (Figura 56), observa-se para os eletrodos Pd/C_V, Pd/C_B e Pd/C_C a contribuição de quatro constantes de tempo (τ), que se manifestam aproximadamente na forma de quatro semicírculos, enquanto para os eletrodos Pd/C_P e Pd/C_{PE} observa-se a contribuição de três constantes de tempo.

De um modo geral, cada constante de tempo (τ) corresponde a uma característica ou processo faradaico do sistema eletroquímico, ocorrendo simultaneamente e em velocidades diferentes, que mimetizam o comportamento de um resistor (R) e um capacitor (C), associados em paralelo. Desse modo, é possível interpretar os dados obtidos por EIE a partir da simulação de circuitos elétricos equivalentes (CEE), como os demonstrados na Figura 57, que consistem na associação teórica de elementos elétricos em paralelo e/ou em série, que sejam coerentes com o sistema analisado e que apresentariam comportamento semelhante em termos de impedância.

Assim, os CEEs são elaborados levando em consideração que transferências de carga (processos faradaicos) se comportam de forma semelhante a resistores (R), enquanto processos como a formação de dupla camada se comportam de forma semelhante a um capacitor (C). Mais precisamente, é comum utilizar-se de um elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*) no lugar de um

capacitor, devido ao desvio do comportamento ideal. Com base nas simulações realizadas por meio do *software* Nova 2.1.6 (Metrohm Autolab), os CEEs que mais se adequaram aos sistemas eletroquímicos nas condições estudadas são apresentados na Figura 57.

Figura 56. Diagramas de Nyquist (esquerda) e respectivos diagramas de Bode (direita), para os eletrodos (de cima para baixo): Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C, Pd/C_P e Pd/C_{PE}, obtidos em $\eta = -50$ mV.



(continua)

Figura 56. Diagramas de Nyquist (esquerda) e respectivos diagramas de Bode (direita), para os eletrodos (de cima para baixo): Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C, Pd/C_P e Pd/C_{PE}, obtidos em $\eta = -50$ mV. (continuação)

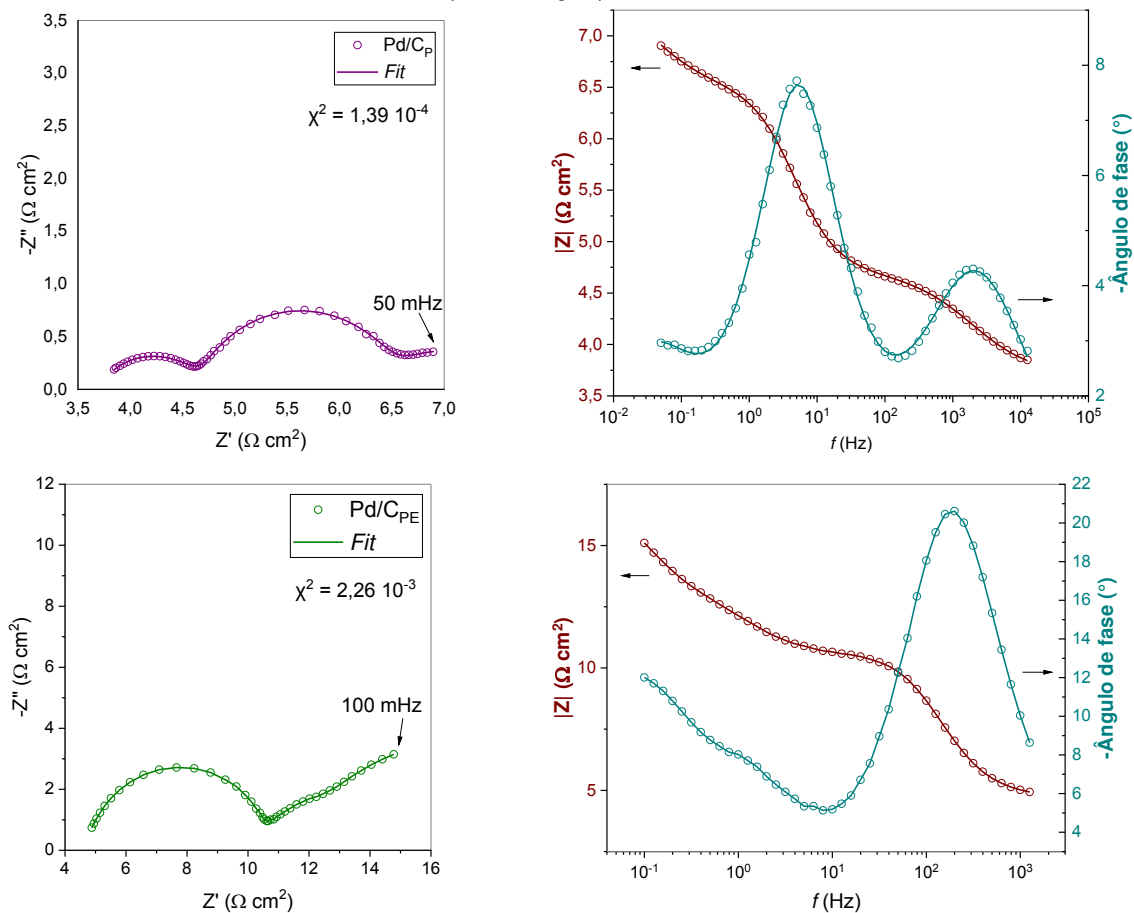
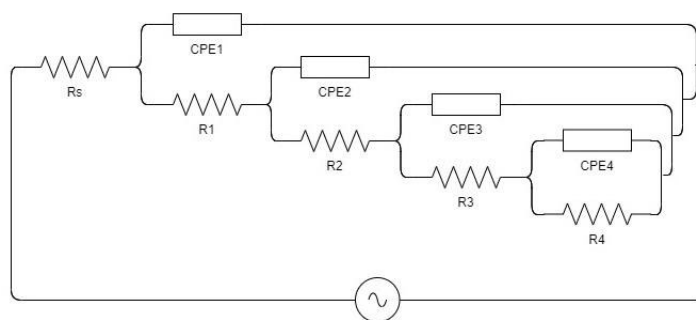
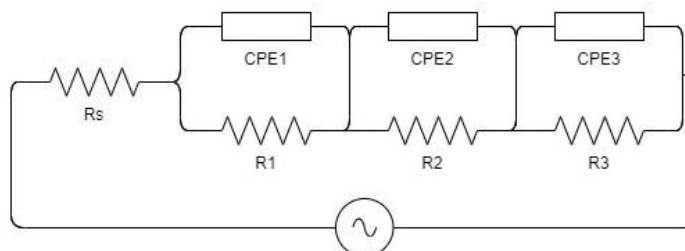


Figura 57. Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para a simulação e ajuste dos dados de EIE.

a)



b)



Para todos os eletrodos, com exceção daquele contendo o catalisador Pd/C_P, o CEE utilizado (Figura 57a) consiste em um resistor em série (R_s), conectado a quatro associações em paralelo de resistores (R_x, 1 ≤ x ≤ 4) e CPEs (CPE_x, 1 ≤ x ≤ 4) em um modelo integrado. Enquanto isso, para o eletrodo Pd/C_P, o CEE utilizado (Figura 57b) consiste em um R_s e três associações de R (R_x, 1 ≤ x ≤ 3) e CPE (CPE_x, 1 ≤ x ≤ 3) em paralelo, conectados em série.

O R_s corresponde à resistência atribuída ao eletrólito e demais componentes elétricos como cabos e contatos elétricos, pelos quais toda a corrente elétrica resultante do sistema deve percorrer, independente dos demais processos que estão ocorrendo. Assim, os valores de resistência obtidos para R_s foram utilizados para correção das curvas de polarização, conforme mencionado anteriormente, a fim de desconsiderar-se os efeitos de queda ôhmica no potencial medido.

Uma vez que a impedância de um capacitor/CPE (Z_C ou Z_{CPE}) é inversamente proporcional à frequência (*f*), ao passo que *f* tende ao infinito, Z_C/Z_{CPE} tende a zero, ou seja, esses elementos elétricos se comportam como curtos-circuitos em valores altos de *f*, de modo que a única resistência à passagem de corrente é R_s. Do ponto de vista gráfico, o valor de R_s, nesse contexto, corresponde ao valor que o espectro interceptaria o eixo dos números reais (Z'), ou ainda, o deslocamento do espectro em relação à origem (ponto 0,0) do plano complexo (diagrama de Nyquist).

A partir dos dados experimentais, CEEs e simulações realizadas, calculou-se os parâmetros dos elementos R_x e CPE_x para cada um dos eletrodos, que são apresentados na Tabela 19. O fator χ^2 (chi quadrado) corresponde ao parâmetro estatístico que estabelece a relação entre os valores experimentais do espectro e os valores calculados pela simulação, de modo que quanto mais próximo de zero, maior a concordância entre o modelo e os dados medidos. Para os elementos CPE_x, foram calculados os parâmetros Y₀ e *n*, dado que Z_{CPE} é calculada conforme Equação 59.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^n Y_0} \quad (59)$$

Em que *i*, nessa equação, representa a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$); ω representa a frequência angular do sinal ($2\pi f$, *f* dado em Hz); *n* representa o fator exponencial, que em geral varia de 0 a 1, tal que *n*=1 equivale ao comportamento ideal de um capacitor; e Y₀ corresponde ao valor de admitância associada ao CPE.

Tabela 19. Parâmetros obtidos a partir de ajuste e simulação dos dados de EIE para os eletrodos Pd/C_x.

	Pd/C _V	Pd/C _B	Pd/C _C	Pd/C _P	Pd/C _{PE}	
CEE	a	a	a	b	a	
R_s (Ω cm²)	3,80	5,61	3,64	3,69	4,69	
R₁ (Ω cm²)	0,34	1,60	0,47	1,00	6,10	
CPE₁	Y₀ (mS sⁿ)	2,80	1,91	0,81	1,57	0,37
	n	0,65	0,79	0,71	0,69	0,92
	C₁ (μF cm⁻²)	67,9	436	46,3	85,3	211,93
τ₁ (μs)	22,9	701	43	85,6	1.293	
R₂ (Ω cm²)	1,82	2,06	2,59	1,82	2,92	
CPE₂	Y₀ (mS sⁿ)	59,3	31,5	7,89	34,1	54,1
	n	0,73	0,78	0,64	0,84	0,96
	C₂ (mF cm⁻²)	26,2	14,5	0,86	19,98	50,39
τ₂ (ms)	47,8	29,8	2,23	36,3	147,2	
R₃ (Ω cm²)	0,36	0,42	1,52	1,09	9,20	
CPE₃	Y₀ (S sⁿ)	0,59	1,71	0,036	3,04	0,311
	n	1,1	1,01	0,80	0,70	0,83
	C₃ (mF cm⁻²)	685	1.718	17,4	5.080	384,55
τ₃ (s)	0,24	0,720	0,026	5,56	3,54	
R₄ (Ω cm²)	1,44	0,33	0,79	-	-	
CPE₄	Y₀ (S sⁿ)	5,00	14,2	4,15	-	-
	n	0,76	0,93	0,77	-	-
	C₄ (F cm⁻²)	9,06	16,03	5,93	-	-
τ₄ (s)	13,1	5,32	4,71	-	-	
χ² (10⁻⁴)	2,17	0,441	1,73	1,39	22,6	

A partir destes parâmetros, é possível estimar os valores das constantes de tempo (τ_x) e converter os CPEs em pseudocapacitâncias (C_x , $1 \leq x \leq 4$), a partir das Equações 60 e 61 (BARD; FAULKNER, 2001; LIMA *et al.*, 2017).

$$\tau_x = (R_x Y_0)^n \quad (60)$$

$$C_x = \frac{(R_x Y_0)^n}{R_x} \quad (61)$$

Uma vez que as transferências de carga se comportam de modo semelhante a um resistor, os processos serão analisados em perspectiva dos valores de resistência. Os valores de R_1 foram atribuídos à porosidade dos materiais, com base em Santos *et al.* (2020), que utilizou EIE para a análise de materiais na eletrocatalise da HER. Os valores de R_2 e R_3 , por sua vez, foram atribuídos às transferências de carga nas reações de Heyrovsky e Volmer, respectivamente, para todos os eletrodos, com exceção de Pd/C_{PE}, em que se considerou a ordem contrária.

Ao analisar-se os valores de resistência associados à reação de adsorção do átomo de hidrogênio (etapa de Volmer), e considerando que quanto menor a resistência maior a atividade catalítica, observa-se a ordem decrescente de atividade: Pd/C_V \approx Pd/C_B > Pd/C_P > Pd/C_C > Pd/C_{PE}. Já para os valores atribuídos à dessorção eletroquímica (etapa de Heyrovsky), a ordem decrescente de atividade observada é de: Pd/C_V = Pd/C_P \approx Pd/C_B > Pd/C_C \gg Pd/C_{PE}. Com base no observado, nota-se que os eletrodos com melhor atividade em ambos os processos são Pd/C_V, Pd/C_B e Pd/C_C, assim como Pd/C_{PE} é o eletrodo com menor atividade em ambos, em concordância com o já observado previamente pelas curvas de polarização.

Além disso, embora Pd/C_P tenha apresentado o mesmo valor de resistência à transferência de carga de Pd/C_V na reação de Heyrovsky (1,82 Ω cm²), a atividade catalítica geral acaba sendo menor quando comparada à de Pd/C_B, devido a uma maior resistência na adsorção do átomo de hidrogênio (reação de Volmer), 1,09 Ω cm² (Pd/C_P) *versus* 0,42 Ω cm² (Pd/C_B), também em concordância com o já observado pelas curvas de polarização. Ainda, considerando-se a soma das resistências de transferência de carga ($R_2 + R_3$), Pd/C_V e Pd/C_B apresentam os menores valores: 2,18 Ω cm² (0,32 Ω cm² + 1,82 Ω cm²) e 2,48 Ω cm² (0,42 Ω cm² + 2,06 Ω cm²), respectivamente, que são próximos entre si e que tem como reflexo as densidades de correntes de troca (j_0) de mesma ordem e comparativamente maiores entre todos os eletrodos, calculadas a partir das curvas de Tafel. Ainda, para os eletrodos Pd/C_V, Pd/C_B e Pd/C_C uma quarta constante de tempo (τ_4) é observada, de modo que R_4 pode ser atribuída à oclusão da estrutura porosa dos materiais que compõem o eletrodo por bolhas de H₂ formadas (LIMA *et al.*, 2017).

Em suma, os dados obtidos por EIE estão em concordância com aqueles obtidos por VL (curvas de polarização e curvas de Tafel), corroborando o acontecimento simultâneo das reações de Volmer e Heyrovsky, assim como a atividade na eletrocatalise da HER para todos os materiais. Com base nos dados apresentados até o momento, o eletrodo Pd/C_B, que contém o catalisador cujo suporte foi obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, apresentou atividade catalítica muito próxima à do eletrodo Pd/C_V, cujo catalisador tem como suporte o carbono Vulcan XC-72R, sugerindo, assim, que o carvão C_B é um material promissor como suporte de nanopartículas de paládio na eletrocatalise da HER em meio ácido, com base na atividade semelhante ao C_V.

A atividade observada dos materiais Pd/C_X na eletrocatalise da HER pode ser associada aos dados de caracterização dos materiais. Primeiramente, considerando os valores de capacitância de dupla camada (C_{dl}), que é proporcional à área superficial eletroquímica (ECSA), que compreende a área eletroquimicamente ativa de carbono/carvão e de nanopartículas metálicas, constata-se que os valores para os catalisadores, cujo suporte consiste nos carvões de biomassa, correspondem entre cerca de 40 e 50% dos valores de C_{dl} para o catalisador Pd/C_V, sugerindo uma ECSA proporcionalmente menor para esses materiais.

Tal observação está em concordância com o esperado, a partir da análise das micrografias obtidas por MEV, em que se observa a morfologia de Pd/C_V como uma superfície porosa, com partículas significativamente menores que as dos demais catalisadores, que por sua vez apresentam regiões lisas na superfície, que remetem à estrutura vegetal da qual o resíduo de biomassa é proveniente. Desse modo, é esperado que, levando em consideração a ECSA comparativamente elevada, o catalisador Pd/C_V tenha maior atividade na eletrocatalise da HER, quando comparado aos demais catalisadores estudados.

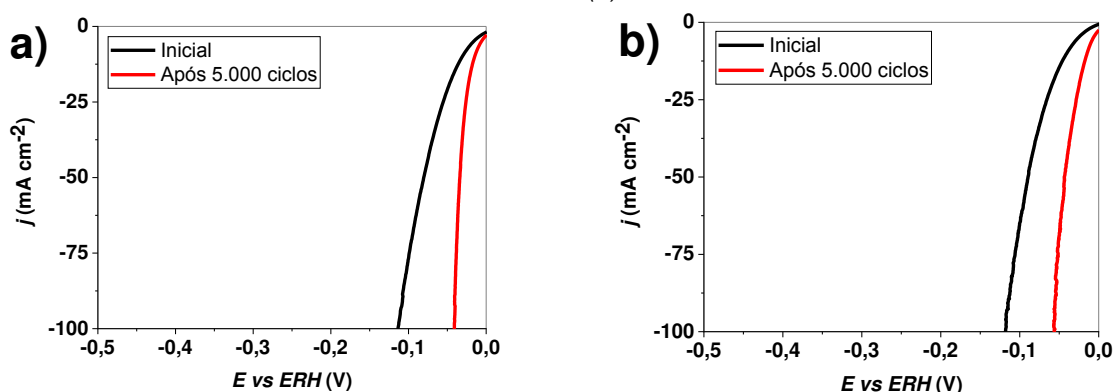
Entretanto, observa-se uma atividade bastante semelhante entre os eletrodos Pd/C_V e Pd/C_B na eletrocatalise da HER em meio ácido, mesmo que o último apresente ECSA consideravelmente menor. Esse comportamento, por sua vez, pode ser consequência do grau de grafitação de C_B, que apresentou a menor relação I_D/I_G de todos os suportes (C_X) analisados por espectroscopia Raman. Nesse sentido, uma maior grafitação em C_B reflete em uma boa condutividade eletrônica, devido à deslocalização de elétrons no sistema π da estrutura de carbonos sp², suficiente a ponto de apresentar atividade comparável a C_V como suporte de nanopartículas de

Pd na eletrocatalise da HER (YU *et al.*, 2019). Do mesmo modo, a menor atividade de Pd/C_{PE} pode estar associada ao menor grau de grafitação de C_{PE}, evidenciado pelo maior índice I_D/I_G, comprometendo a condutividade eletrônica. Assim, em vista da atividade de Pd/C_B, decidiu-se avaliar e comparar também a estabilidade e a eficiência faradaica dos eletrodos Pd/C_V e Pd/C_B.

Estabilidade dos eletrodos

A estabilidade dos eletrodos Pd/C_V (Figura 58a) e Pd/C_B (Figura 58b) foi avaliada por meio da comparação das curvas de polarização, antes e após 5.000 ciclos voltamétricos ($E = -1,0$ a $+0,2$ V vs ERH), que tiveram como objetivo a simulação do envelhecimento do eletrodo em uma janela variável de potencial.

Figura 58. Curvas de polarização antes e após 5.000 ciclos voltamétricos para os eletrodos Pd/C_V (a) e Pd/C_B (b).



Como é possível observar, ambos os eletrodos não somente se demonstraram estáveis como tiveram um aumento expressivo na atividade eletrocatalítica da HER após os 5.000 ciclos voltamétricos, evidenciadas pela diminuição dos sobrepotenciais necessários para atingir as mesmas densidades de corrente.

Os fatores que podem ter influenciado no aumento da atividade são variados, dos quais é possível citar: i) uma vez que o suporte, à base de carbono, possui comportamento hidrofóbico, o tempo de contato com o eletrólito durante os ciclos voltamétricos, de cerca de 17 h, pode ter causado uma melhor interação entre os eletrocatalisadores e o eletrólito, assim como o substrato utilizado (tecido de carbono); ii) a polarização catódica dos eletrodos pode ter ocasionado a redução de óxido de paládio (PdO) (se formado) a Pd nos eletrocatalisadores, de modo a aumentar a

superfície de sítios catalíticos ativos; ou ainda iii) a polarização anódica do contraeletrodo, em meio H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, pode ter ocasionado a dissolução de íons de Pt no eletrólito e que, conseqüentemente, podem ter reduzido na superfície do eletrodo de trabalho polarizado catodicamente, aumentando assim a atividade electrocatalítica do eletrodo na HER.

Nesse sentido, a avaliação e a determinação do(s) fator(es) que pode(m) ter ocasionado o aumento observado de atividade electrocatalítica na HER dos eletrodos será objeto de trabalhos futuros, envolvendo técnicas como a espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) e a espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*).

Eficiência faradaica

A eficiência faradaica (ϵ) dos eletrodos Pd/C_V e Pd/C_B foi verificada por meio da condução de eletrólise contínua via cronopotenciometria, por tempo determinado (300 segundos), em uma célula de Hofmann, em que foi possível medir o volume real de H_2 produzido. Nas condições utilizadas, o volume teórico calculado (V_T) de H_2 é de aproximadamente 3,80 mL. Os valores de volume real (V_R) e ϵ são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Dados de eficiência faradaica dos eletrodos Pd/C_V e Pd/C_B.

	V_R (mL)	ϵ (%)
Pd/C_V	3,60	94,7
Pd/C_B	3,55	93,4

Desse modo, com base nos dados obtidos, é possível constatar que os catalisadores Pd/C_V e Pd/C_B apresentam eficiências faradaicas similares entre si, 94,7% e 93,4%, respectivamente, e que se aproximam de 100%.

Além dos processos de produção de H_2 , a viabilização do seu uso como vetor energético também está relacionada a alguns outros desafios como: a sua conversão em energia, por meio de dispositivos como células a combustível (FC); e o seu transporte e armazenamento, uma vez que uma massa pequena de H_2 ocupa um volume expressivo em condições normais de temperatura e pressão (IDRISS, 2020;

WAPPLER *et al.*, 2022). Nesse sentido, considerando que as FCs também envolvem reações que necessitam ser eletrocatalisadas – a reação de redução do oxigênio (ORR, do inglês *oxygen reduction reaction*) e a reação de oxidação do hidrogênio (HOR, do inglês *hydrogen oxidation reaction*) – eletrocatalisadores para ambas as reações são fundamentais. Desse modo, a aplicação dos materiais Pd/C_x, apresentados neste trabalho, também foi investigada para a ORR, considerando que a sua cinética eletroquímica normalmente apresenta altos sobrepotenciais (η) (CASTEGNARO *et al.*, 2017).

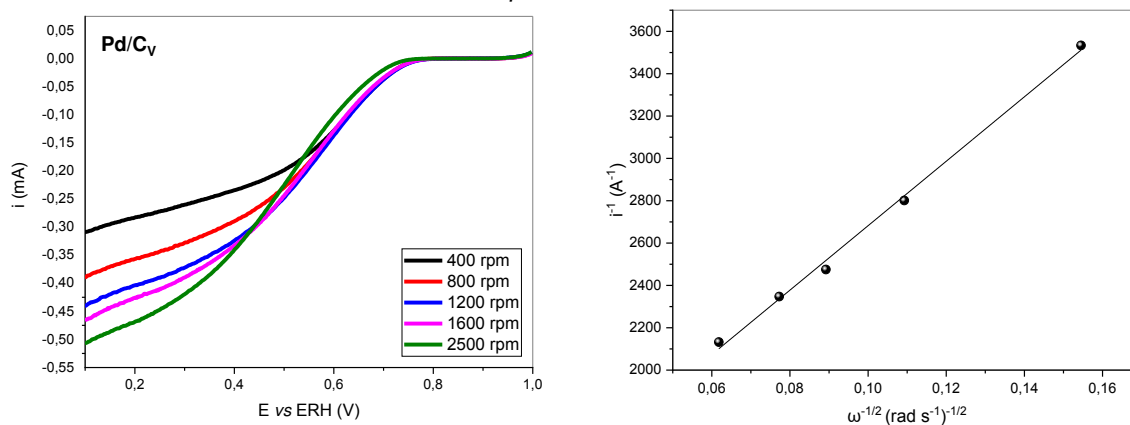
5.3 Reação de redução de oxigênio (ORR)

Os materiais Pd/C_x foram aplicados no cátodo para a ORR, em meio ácido, e suas atividades como eletrocatalisadores foram avaliadas a partir de medidas em: meia-célula, por meio de voltametria hidrodinâmica; e em célula a combustível unitária, do tipo PEMFC, por meio de voltametria linear.

5.3.1 Medidas em meia-célula

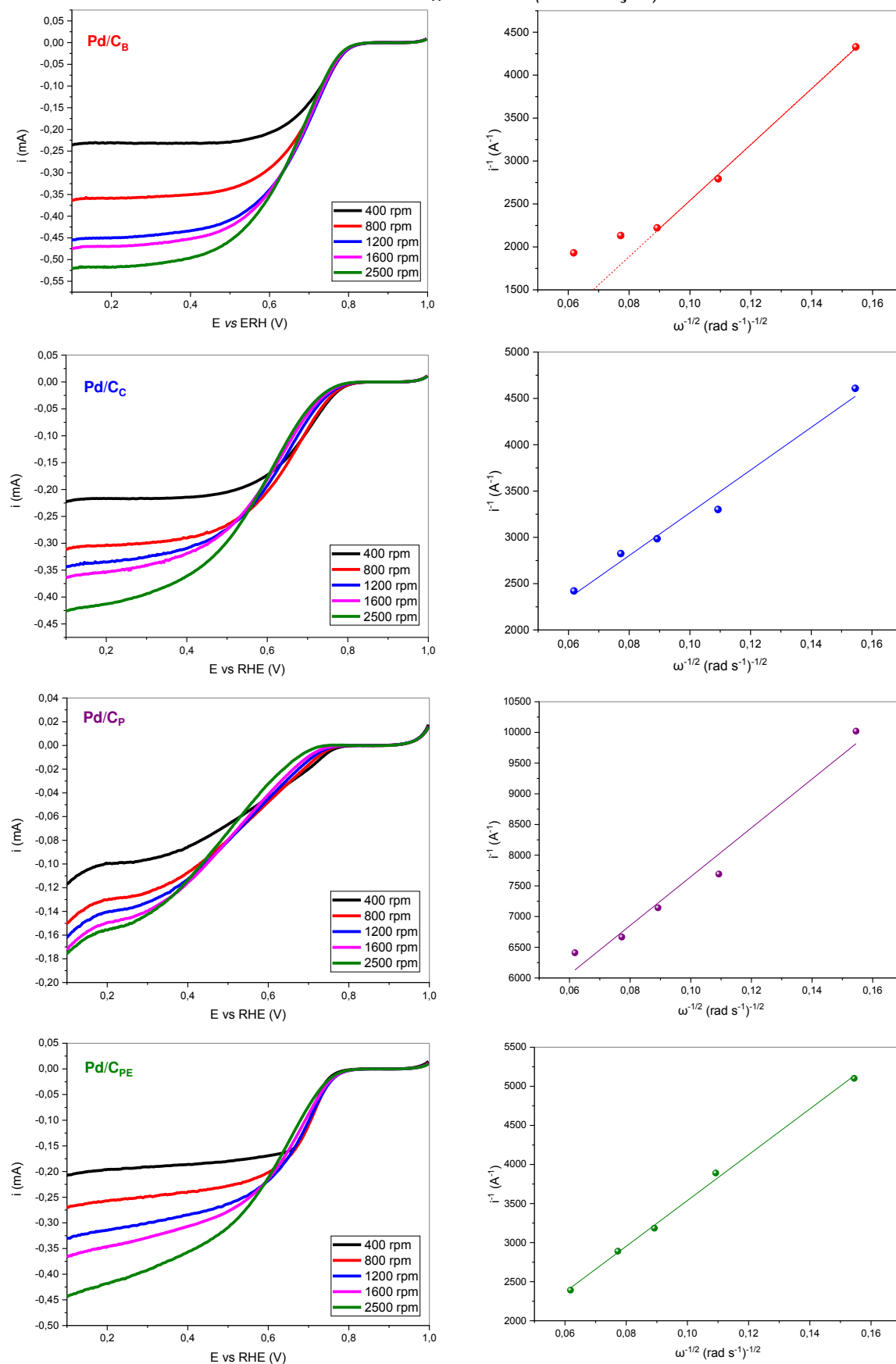
A atividade dos eletrocatalisadores Pd/C_x na ORR em meio ácido, assim como os possíveis mecanismos de reação, foram avaliados por meio de voltametria hidrodinâmica. Para isso, os dados experimentais obtidos foram analisados por meio de regressões lineares e da equação de Koutecký-Levich. Os voltamogramas obtidos e os gráficos de Koutecký-Levich são apresentados na Figura 59.

Figura 59. Voltamogramas hidrodinâmicos (esquerda) e gráficos de Koutecký-Levich (direita) dos catalisadores Pd/C_x na ORR. De cima para baixo: Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C, Pd/C_P e Pd/C_{PE}.



(continua)

Figura 59. Voltamogramas hidrodinâmicos (esquerda) e gráficos de Koutecký-Levich (direita) dos catalisadores Pd/C_x na ORR. (continuação)



A partir da inclinação das retas obtidas nos gráficos de Koutecký-Levich e dos valores dos coeficientes D , ν e C para o O_2 em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, n foi calculado para cada um dos eletrodos. Além disso, aplicando a correção de transporte de massa nos voltamogramas, obteve-se curvas de Tafel, apresentados na Figura 60, a partir dos quais também foi possível estimar os valores de b em regiões de densidades de corrente baixa (dcb) e alta (dca). Os dados são apresentados na Tabela 21.

Figura 60. Curvas de Tafel, com correção de transporte de massa, para os eletrodos Pd/C_X na ORR.

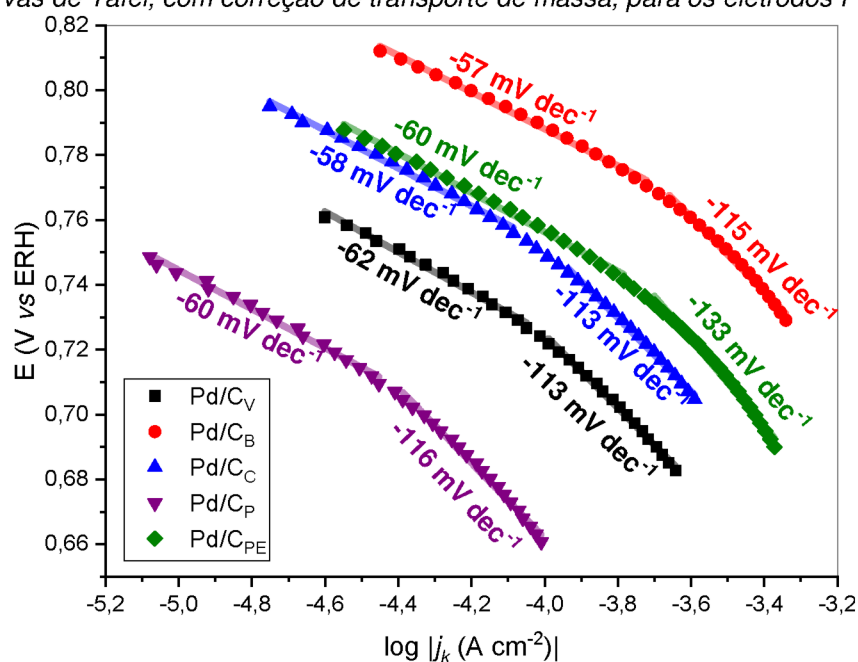


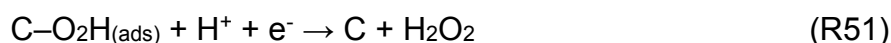
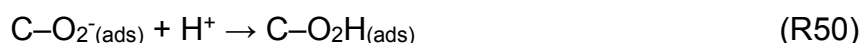
Tabela 21. Parâmetros cinéticos dos eletrodos Pd/C_X na ORR, em meio ácido.

Eletrodo	n	b (mV dec ⁻¹)	
		dcb	dca
Pd/C _V	4,11	-62	-113
Pd/C _B	1,92	-57	-115
Pd/C _C	2,69	-58	-113
Pd/C _P	1,57	-60	-116
Pd/C _{PE}	2,13	-60	-133

A partir da análise dos gráficos e dos dados da Tabela 21, algumas considerações podem ser levantadas. Primeiramente, os valores de n sugerem que: para o eletrodo Pd/C_V, cujo suporte é o carbono Vulcan XC-72R, a rota de redução do O_2 é predominantemente aquela que envolve 4 elétrons, de acordo com o valor

aproximado de 4,11; enquanto para os demais, todos os valores se aproximam de 2, sugerindo uma rota de redução predominantemente envolvendo 2 elétrons, com a formação de H₂O₂.

Nesse sentido, pode inferir-se que nos eletrodos contendo suporte de carvão de biomassa, a atividade eletrocatalítica observada possa estar relacionada predominantemente ao carbono/carvão, uma vez que conhecidamente, em materiais a base de carbono, a rota de redução envolve 2 elétrons, com a formação da espécie adsorvida hidroperóxido (O₂H) (SI *et al.*, 2014), conforme Reações R48 – R51.



Já com base nos parâmetros cinéticos, obtidos a partir da análise de Tafel com $\omega = 1600$ rpm, observa-se que, para todos os eletrodos, os valores de b se aproximam dos valores comumente esperados de ~ 60 mV dec⁻¹ em sobrepotenciais menores e de ~ 120 mV dec⁻¹ em sobrepotenciais maiores, sugerindo que a etapa lenta e determinante da velocidade de reação em ambas as regiões de η é a mesma para todos os eletrodos, a decomposição da espécie OOH_(ads) e a adsorção do O₂ com a transferência do primeiro elétron, respectivamente (HOLEWINSKI; LINIC, 2012; SI *et al.*, 2014).

No caso do voltamograma do eletrodo Pd/C_P, nota-se duas regiões distintas, uma em torno de +0,7 e outra em torno de +0,2 V vs ERH. Tal distinção pode estar associada à microporosidade do material, conforme já observado por Gabe *et al.* (2019), de modo que na região de +0,7 V, microporos mais largos tem maior atividade na adsorção e redução do O₂ para O₂H_(ads); enquanto na região de +0,2 V, microporos mais estreitos têm maior atividade na redução da espécie O₂H_(ads) (GABE *et al.*, 2019), corroborando neste caso específico a participação do carvão/carbono na eletrocatalise.

Com isso, em termos de cinética eletroquímica, Pd/C_B, assim como para a HER, se mostra como um material com atividade eletrocatalítica comparável ou até mesmo superior ao Pd/C_V para a ORR, mas que, devido à rota de redução predominantemente por meio de 2 elétrons e consequente formação de H₂O₂, o

tornaria um eletrocatalisador limitado para sua aplicação em uma PEMFC para a redução eletroquímica eficiente do O_2 a H_2O .

Desse modo, a atividade dos materiais Pd/C_x, com exceção de Pd/C_P, que apresentou o pior desempenho e o menor valor de n entre os materiais testados em meia-célula, foram avaliados em uma PEMFC unitária, cujos resultados são apresentados na sequência.

5.3.2 Medidas em célula a combustível unitária

A partir do desempenho dos materiais Pd/C_x em meia-célula, os eletrocatalisadores Pd/C_V, Pd/C_B, Pd/C_C e Pd/C_{PE} foram selecionados para avaliação da atividade como cátodo em uma célula a combustível unitária do tipo PEMFC, com ânodo de Pt/C. Para isso, foram obtidas curvas de polarização em temperatura ambiente, a 1 mV s^{-1} , por meio de voltametrias lineares. Com isso, foram obtidas também as curvas de densidade de potência (produto $E \times j$) para cada eletrodo Pd/C_x. As curvas de polarização e de densidade de potência são apresentadas na Figura 61.

A partir da análise das curvas da Figura 58 é possível observar que os valores de j são expressivamente superiores para Pd/C_V, comparados com os demais eletrodos, que possuem carvões de biomassa como suporte e que apresentaram atividades semelhantes entre si. Tal comportamento já era esperado com base nas atividades para a ORR em meia-célula, que seguem a mesma tendência. Para uma melhor análise comparativa, são apresentados os valores de j nos potenciais de 600 e 300 mV, j_{600} e j_{300} , respectivamente, assim como os valores de potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) na Tabela 22.

A partir dos valores da Tabela 22, é possível observar que os eletrodos contendo carvões de biomassa apresentam atividades bastante similares entre si, e que seus valores de $P_{m\acute{a}x}$ representam cerca de 20-24% do valor para Pd/C_V. Além disso, entre eles, aquele com maior atividade, mesmo que ligeiramente, é o Pd/C_C, com $j_{600} = 26 \text{ mA cm}^{-2}$, $j_{300} = 79 \text{ mA cm}^{-2}$ e $P_{m\acute{a}x} = 25 \text{ mW cm}^{-2}$. Retomando os valores da Tabela 21, que apresenta os dados de medida em meia-célula, pode-se atribuir este comportamento ao valor estimado de n para Pd/C_C (2,69), que é o maior entre os materiais Pd/C_x contendo carvões de biomassa.

Figura 61. Curvas de polarização e de densidade de potência para a PEMFC unitária, utilizando os materiais Pd/C_x no cátodo e Pt/C no ânodo. Voltametrias lineares obtidas em temperatura ambiente, a 1 mV s⁻¹.

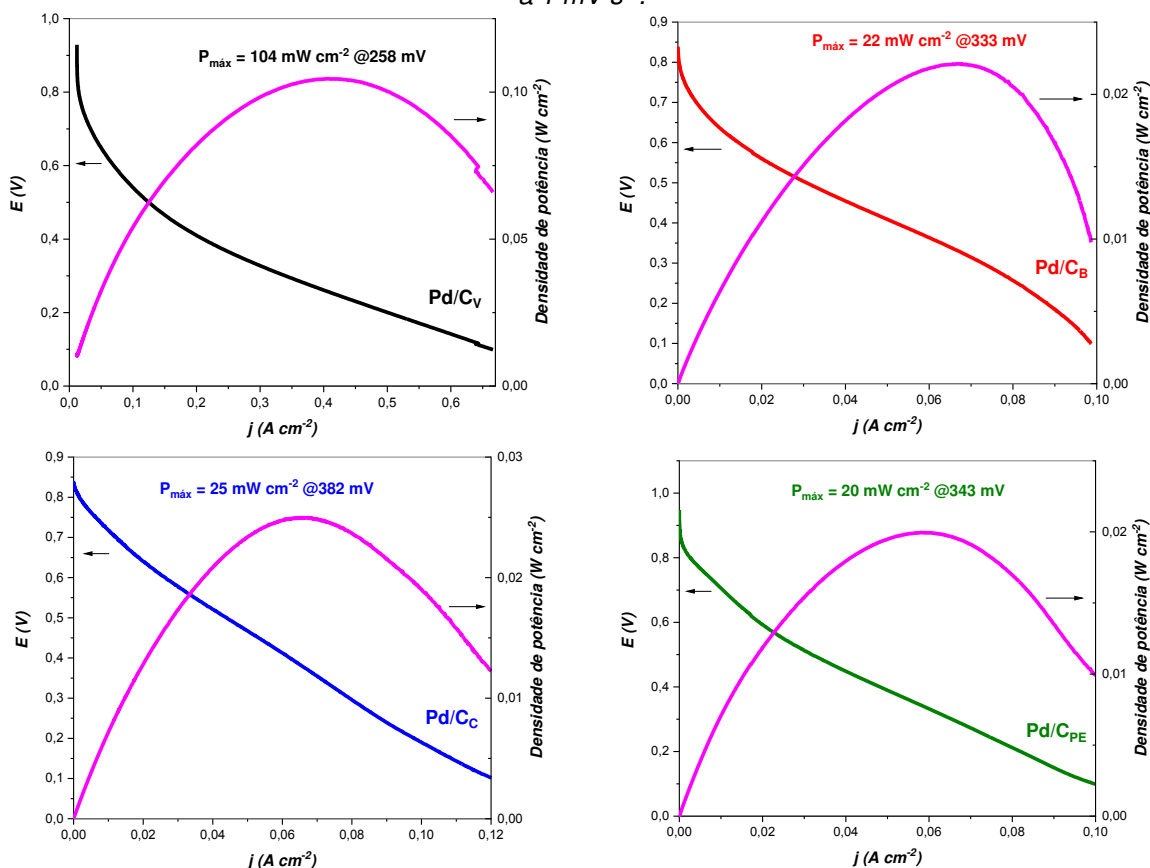


Tabela 22. Dados de atividade da PEMFC, contendo os materiais Pd/C_x no cátodo e Pt/C no ânodo.

Cátodo	$j_{600 \text{ mV}}$ (mA cm ⁻²)	$j_{300 \text{ mV}}$ (mA cm ⁻²)	$P_{\text{máx}}$ (mW cm ⁻²)
Pd/C _v	70	340	104
Pd/C _B	14	73	22
Pd/C _c	26	79	25
Pd/C _{PE}	19	66	20

Além disso, as diferenças observadas entre a tendência de atividade dos electrocatalisadores quando avaliadas em GC-RDE e em uma PEMFC unitária também podem ser justificadas pela ocorrência de diferentes fenômenos de transporte de massa em cada um dos sistemas, sendo a difusão controlada pela rotação do eletrodo, no caso do GC-RDE, e a difusão da espécie eletroativa na GDL, no caso da PEMFC.

6. CONCLUSÃO

Os carvões foram efetivamente obtidos a partir de resíduos de biomassa, mais especificamente de bagaço (C_B) e casca (C_C) de cana-de-açúcar, casca de pinhão (C_P) e casca de pequi (C_{PE}), por meio de um processo simples, em temperaturas brandas e sob atmosfera de ar, e foram utilizados como suporte catalítico para nanopartículas de paládio (Pd). Os catalisadores obtidos, Pd/ C_X , foram todos empregados no preparo de eletrodos para a eletrocatalise da HER e da ORR, em meio ácido, de modo que todos apresentaram atividade na produção de H_2 e na redução do O_2 .

As caracterizações dos materiais revelam a obtenção de nanopartículas (NPs) com estrutura cúbica de face centrada, característica do Pd, em todos os catalisadores Pd/ C_X , com diâmetro médio em torno de 3,0 nm. Além disso, a morfologia dos carvões derivados de biomassa, em comparação à do carbono Vulcan XC-72R (C_V), consiste em partículas maiores, com regiões lisas e estrutura relativamente lamelar, que remetem à estrutura vegetal de cada respectivo resíduo, o que refletiu em uma área superficial eletroquímica (ECSA) correspondente a cerca de 40 a 50% da ECSA de Pd/ C_V . O grau de grafitação dos materiais C_X , avaliado por espectroscopia Raman, sugere que C_B tenha uma boa condutividade eletrônica em comparação aos demais, o que pode ser responsável pela atividade na HER observada, mesmo que com ECSA comparativamente menor.

A atividade eletrocatalítica dos materiais na HER foi avaliada por métodos voltamétricos e complementados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Com base nos resultados obtidos, o catalisador Pd/ C_B , entre todos os materiais sintetizados a partir dos carvões derivados de biomassa, foi o que apresentou a maior atividade na eletrocatalise da HER, comparável ao catalisador com suporte de carbono Vulcan XC-72R (Pd/ C_V), além de alta e semelhante estabilidade e eficiência faradaica, o que configura o carvão obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar (C_B) como um material promissor na aplicação em eletrocatalise da HER, em meio ácido, conciliando não somente a sustentabilidade do processo de eletrólise, do ponto de vista dos materiais utilizados, assim como a valorização e ressignificação do resíduo de biomassa, por meio de uma aplicação química e tecnológica.

A atividade eletrocatalítica dos materiais Pd/C_x na ORR em meia-célula, por sua vez, foi avaliada por método hidrodinâmico, de modo que os dados experimentais foram analisados pelas equações de Koutecký-Levich e Tafel. Com base nas informações apresentadas, em termos de cinética eletroquímica, os eletrodos Pd/C_{PE} e Pd/C_B apresentaram atividade superior a Pd/C_V, por meio dos valores de b e j_0 , em sobrepotenciais baixos e altos.

Contudo, embora tenham apresentado tal comportamento, a análise por Koutecký-Levich sugere, a partir dos valores de n , que a rota de redução do oxigênio predominante é aquela que envolve 2 elétrons para tais eletrodos, com consequente formação de H₂O₂, característica da eletrocatalise desempenhada por materiais à base de carbono, de modo que suas aplicações como cátodos em células a combustível do tipo PEMFC são limitadas, especialmente quando comparadas a Pd/C_V, cuja rota predominante de redução é a de 4 elétrons. Isso de fato foi observado a partir da aplicação dos materiais Pd/C_x no cátodo de uma PEMFC unitária, em que Pd/C_V apresentou atividade expressivamente maior, conforme curvas de polarização e de densidade de potência.

Por fim, reitera-se a potencialidade do uso do carvão de bagaço de cana-de-açúcar (C_B) como suporte para NPs de Pd na eletrocatalise da HER, para a produção de H₂ via eletrólise ácida da água, e ainda salienta-se a possibilidade de estudos futuros, como: i) otimizações dos materiais C_x como suporte eletrocatalítico para a ORR, em meio ácido, em vista dos parâmetros cinéticos eletroquímicos apresentados, a partir da busca de maneiras em que possam atuar por meio da rota de redução direta por 4 elétrons, para viabilizar sua aplicação no cátodo de uma PEMFC; e ii) investigação dos materiais C_x como eletrocatalisadores sem metais, ou com metais diferentes, em outros tipos de eletrólitos para as reações da tecnologia do hidrogênio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, N. K. *et al.* Exploring the Valorization Potential of Sugarcane Bagasse Pith: a Review. **BioEnergy Research**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 1280–1295, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s12155-023-10632-4>.

ALVARENGA, G. *et al.* Methylene blue adsorption by timbaúva (*Enterolobium contortisiliquum*)-derived materials. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 22, p. 27893–27903, 2020.

ANANTHARAJ, S.; NODA, S. Appropriate Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Water Splitting Electrocatalysis. **ChemElectroChem**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 2297–2308, 2020.

ANANTHARAJ, S.; NODA, S. iR drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know!. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 10, n. 17, p. 9348–9354, 2022.

ANASTASIJEVIĆ, N. A.; VESOVIĆ, V.; ADŽIĆ, R. R. Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, [s. l.], v. 229, n. 1–2, p. 305–316, 1987. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072887851483>.

BABEL, S. *et al.* Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Transesterification, with the KOH on Carbon Support from Waste Material and Egg Shell, as the Catalyst. **The Environment and Natural Resources Journal**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 60–68, 2016.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BART, S. C. What is the “Lanthanide Contraction”? **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 62, n. 9, p. 3713–3714, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.3c00440>.

BASCHUK, J. J.; LI, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 695–713, 2001. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.713>.

BIATA, A. **Pinhão: saiba mais sobre a semente de árvore típica da região Sul**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://digital.agrishow.com.br/colunistas/pinhao-saiba-mais-sobre-semente-de-arvore-tipica-da-regiao-sul>. Acesso em: 8 fev. 2024.

BRAGA, C. **Araucária - Araucaria angustifolia**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.floresefolhagens.com.br/araucaria-araucaria-angustifolia/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 355, n. 1–2, p. 132–138, 2009.

CASAS HIDALGO, A. I. *et al.* Sustainable application of pecan nutshell waste: Greener synthesis of Pd-based nanocatalysts for electro-oxidation of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 48, p. 23329–23335, 2016.

CASTEGNARO, M. V. *et al.* Pd-M/C (M = Pd, Cu, Pt) Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium: Correlating the Electronic Structure with Activity. **Langmuir**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 2734–2743, 2017.

CEAGESP. **Pinhão**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: fonte: <https://ceagesp.gov.br/hortiescolha/hortipedia/pinhao/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

CHANDRASEKARAN, P.; EDISON, T. N. J. I.; SETHURAMAN, M. G. Electrocatalytic performance of carbon dots/palladium nanoparticles composite towards hydrogen evolution reaction in acid medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 53, p. 28800–28811, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.262>.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. London: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978-. ISSN 03207102.

FAO. **The state of food and agriculture: moving forward on food loss and waste reduction**. Rome: United Nations, 2019.

FIEGENBAUM, F. *et al.* Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 280, p. 12–17, 2015.

FIEGENBAUM, F. *et al.* Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium- sulfonic acid ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 243, p. 822–825, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.077>.

FONSECA, C. S. *et al.* Sewage Sludge in Phenol and Methylene Blue Adsorption: A Miniproject for Teaching Sustainability. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 97, n. 4, p. 1087–1092, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.9b01118>.

GABE, A. *et al.* Modeling of oxygen reduction reaction in porous carbon materials in alkaline medium. Effect of microporosity. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 412, n. July 2018, p. 451–464, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.075>.

GÓMEZ-MARÍN, A. M.; FELIU, J. M. Oxygen reduction on platinum single crystal electrodes. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry**, [s. l.], n. 1, p. 820–830, 2018.

GOOGLE FINANÇAS. **Contrato contínuo de Palladium**. [S. l.], 2024. Disponível em:
<https://www.google.com/finance/quote/PAW00:NYMEX?sa=X&ved=2ahUKEwjE6Z77la6EAXVkq5UCHSufBV4Q3ecFegQIDRAX&comparison=NYMEX%3APLW00&window=MAX>. Acesso em: 8 fev. 2024.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. **IAT libera a colheita e venda do pinhão, mas reforça condição de maturação**. [S. l.], 2023. Disponível em:
<https://www.aen.pr.gov.br/Noticia/IAT-libera-colheita-e-venda-do-pinhao-mas-reforca-condicao-de-maturacao>. Acesso em: 8 fev. 2024.

GRANDINI, C. P. *et al.* New sustainable and robust catalytic supports for palladium nanoparticles generated from chitosan/cellulose film and corn stem biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 6068–6079, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22616-6>.

GREW, K. N.; REN, X.; CHU, D. Effect of CO₂ on the Alkaline Membrane Fuel Cell. **ECS Transactions**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 1979–1985, 2011. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3635727>.

HAJIZADEH, A. *et al.* Hydrogen production from biomass through integration of anaerobic digestion and biogas dry reforming. **Applied Energy**, [s. l.], v. 309, n. September 2021, p. 118442, 2022. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118442>.

HOLEWINSKI, A.; LINIC, S. Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 159, n. 11, p. H864–H870, 2012.

HOMEL, M. *et al.* Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 195, n. 19, p. 6367–6372, 2010. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310006464>.

IBGE. **Censo agropecuário 2017: resultados definitivos**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2019-. ISSN 01036157.v. 8 Disponível em:
https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/3096/agro_2017_resultados_definitivos.pdf.

IBGE. **Produção de cana-de-açúcar**. [S. l.], 2022. Disponível em:
<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cana-de-acucar/br>. Acesso em: 8 fev. 2024.

IDRISS, H. Hydrogen production from water: past and present. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 29, p. 74–82, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.05.009>.

IEA. **The Future of Hydrogen**. Japan: IEA, 2019.

ISHAK, N. A. I. M. *et al.* Biogenic platinum from agricultural wastes extract for improved methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell. **Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 28, p. 63–75, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.06.025>.

KHADKE, P. *et al.* A simple and effective method for the accurate extraction of kinetic parameters using differential Tafel plots. **Scientific reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 8974, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87951-z>.

KHODABAKHSHI, S.; FULVIO, P. F.; ANDREOLI, E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. **Carbon**, [s. l.], v. 162, p. 604–649, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320302049>.

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. Netherlands: Elsevier Science, 2011.

LIMA, D. W. *et al.* PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 5676–5683, 2017.

LIN, D.; LASIA, A. Electrochemical impedance study of the kinetics of hydrogen evolution at a rough palladium electrode in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 785, p. 190–195, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.037>.

LOPES, T. J. *et al.* Obtenção De Carvão Adsorvente Oriundo Da Casca De Pequi (Caryocar Brasiliense) E Sua Aplicação No Tratamento De Efluentes Da Indústria Têxtil Através Do Processo De Adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s. l.], p. 1482–1492, 2015.

MD ISHAK, N. A. I. *et al.* Enhanced performance of methanol oxidation reaction via green synthesis of platinum electro-catalyst from sugar cane bagasse. **International Journal of Energy Research**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 7380–7403, 2021.

MERLEN, A.; BUIJNSTERS, J. G.; PARDANAUD, C. A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons. **Coatings**, [s. l.], v. 7, n. 10, 2017.

MERLIN, R. **Pequi, o verdadeiro ouro do cerrado**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://mixologynews.com.br/12/2023/mixologia/pequi-ouro-do-cerrado/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00395>.

MILLET, P.; GRIGORIEV, S. Water Electrolysis Technologies. *In*: RENEWABLE HYDROGEN TECHNOLOGIES: PRODUCTION, PURIFICATION, STORAGE, APPLICATIONS AND SAFETY. [S. l.: s. n.], 2013. p. 19–41.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 2 fev. 2024.

NOLAN, S. P.; NAVARRO, O. **C-C bond formation by cross-coupling**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2007. v. 11 *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.03966-4>.

ODA, M. **Fruto típico do Cerrado, pequi pode ajudar a prevenir diabetes, reduzir colesterol e combater obesidade, aponta pesquisa**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/mg/grande-minas/noticia/2020/02/03/fruto-tipico-do-cerrado-pequi-pode-ajudar-a-prevenir-diabetes-reduzir-colesterol-e-combater-obesidade-aponta-pesquisa.ghtml>. Acesso em: 8 fev. 2024.

OLIVEIRA, R. C. de. Panorama do hidrogênio no Brasil. **Texto para Discussão**, [s. l.], p. 1–59, 2022. Disponível em: https://portalantigo.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/2787_218762_td_2787_web.pdf.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications**. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1993.

PLETCHER, D. *et al.* **Instrumental methods in electrochemistry**. Cambridge: [s. n.], 2011.

RAMAN, R. *et al.* Green-hydrogen research: What have we achieved, and where are we going? Bibliometrics analysis. **Energy Reports**, [s. l.], v. 8, p. 9242–9260, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.07.058>.

RASHID, M. M. *et al.* Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, [s. l.], n. 3, p. 2249–8958, 2015.

REDAÇÃO CICLOVIVO. **Pesquisadores brasileiros usam o bagaço da cana para descontaminação ambiental**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://ciclovivo.com.br/planeta/desenvolvimento/pesquisadores-brasileiros-usam-o-bagaco-da-cana-para-descontaminacao-ambiental/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

REHAGRO BLOG. **Cana-de-açúcar: uma cultura de fácil condução**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://rehagro.com.br/blog/cana-de-acucar-cultura-de-facil-conducao/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

ROSA, C. H. *et al.* Sewage Sludge Activated Carbon as an Adsorbent and Catalytic Support: Evaluation of Nitrate Removal and Suzuki-Miyaura Cross-Coupling. **CLEAN – Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 2100399, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/clen.202100399>.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods. **Eletica Quimica**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 77–85, 2003.

SANTOS, H. L. S. *et al.* NiMo-NiCu Inexpensive Composite with High Activity for Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 15, p. 17492–17501, 2020.

SANTOS, A. F. dos *et al.* Physical-chemical evaluation of pequi pulp crude oil. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 111, 2010. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa/article/view/3331>.

SANTOS, C. H. K. *et al.* Systematic study on the extraction of antioxidants from pinhão (*araucaria angustifolia* (bertol.) Kuntze) coat. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 261, n. February, p. 216–223, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.057>.

SARAVANAN, K. R. A. *et al.* Nitrogen-self doped activated carbon nanosheets derived from peanut shells for enhanced hydrogen evolution reaction. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 489, n. May, p. 725–733, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.040>.

SARKAR, S.; PETER, S. C. An overview on Pd-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 2060–2080, 2018.

SCHMIDBAUR, H.; CIHONSKI, J. L. Noble Metals (Chemistry). **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, [s. l.], p. 463–492, 2003.

SECCON, A. *et al.* Antioxidant activity and low cytotoxicity of extracts and isolated compounds from *Araucaria angustifolia* dead bark. **Redox Report**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 234–242, 2010.

SETHURAMAN, V. A. *et al.* Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode: Effect of Humidity and Temperature. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 155, n. 1, p. B50–B57, 2008.

SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, [s. l.], v. 8, p. 13793–13813, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.

SI, F. *et al.* **Electrochemical Oxygen Reduction Reaction**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2014. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. [S. l.: s. n.], 2003.

SONG, K. T. *et al.* Combining impedance and hydrodynamic methods in electrocatalysis. Characterization of Pt(pc), Pt5Gd, and nanostructured Pd for the hydrogen evolution reaction. **JPhys Energy**, [s. l.], v. 5, n. 1, 2023.

SPADOTTO, C.; RIBEIRO, W. **Gestão de Resíduos na Agricultura e Agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006. v. 21

SYNGENTA DIGITAL; FERREIRA, O. **Bagaçõ de cana: saiba como reaproveitar a palha**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://blog.syngentadigital.ag/como-reaproveitar-o-bagaco-da-palha-de-cana/>. Acesso em: 8 fev. 2024.

SZEKERES, K. J. *et al.* **Methods for the Determination of Valid Impedance Spectra in Non-stationary Electrochemical Systems: Concepts and Techniques of Practical Importance**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202100093>.

TAO, H. C. *et al.* Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 192, p. 611–617, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.006>.

THUSHARI, P. G. I.; BABEL, S. Biodiesel Production from Waste Palm Oil Using Palm Empty Fruit Bunch-Derived Novel Carbon Acid Catalyst. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, [s. l.], v. 140, n. 3, p. 1–10, 2018.

THUSHARI, I.; BABEL, S. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 248, p. 199–203, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.106>.

TIAN, K. *et al.* One-pot synthesis of a carbon supported bimetallic Cu-Ag NPs catalyst for robust catalytic hydroxylation of benzene to phenol by fast pyrolysis of biomass waste. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 20, p. 5643–5650, 2016.

UNFCCC; MCTIC. **Acordo de Paris (traduzido)**. Brasília: MCTIC, 2017. *E-book*. Disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf.

WANG, Y. *et al.* Cost-effective preparation of metal-free electrocatalysts by phosphoric acid activation of lignocellulosic materials for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 2811–2822, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.035>.

WANG, M. *et al.* The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 29, p. 573–588, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>.

WANG, S.; LU, A.; ZHONG, C. J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, [s. l.], v. 8, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.

WAPPLER, M. *et al.* Building the green hydrogen market – Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 79, p. 33551–33570, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.253>.

XIAO, F. *et al.* Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 33, n. 50, p. 1–38, 2021.

YANG, C. *et al.* Utilization of biomass waste: Facile synthesis high nitrogen-doped porous carbon from pomelo peel and used as catalyst support for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. **Fuel**, [s. l.], v. 278, p. 118361, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118361>.

YU, H. *et al.* Nitrogen and Sulfur Co-Doped Mesoporous Carbon Embedded with Co₉S₈ Nanoparticles: Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. **ChemPlusChem**, [s. l.], v. 84, n. 10, p. 1604–1609, 2019.

ZHANG, D. *et al.* Catalytic pyrolysis of wood-plastic composite waste over activated carbon catalyst for aromatics production: Effect of preparation process of activated carbon. **Energy**, [s. l.], v. 212, p. 118983, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118983>.

ZHANG, Jianlu *et al.* **PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis**. [S. l.: s. n.], 2013.

ZHU, J. *et al.* Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 2, p. 851–918, 2020.

APÊNDICES

Apêndice 1. Perfis voltamétricos dos eletrodos Pd/C_x em H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ desaerado (saturado com argônio), obtidos em diferentes velocidades de varredura.

