



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EVELYN CHRISTINE GONÇALVES ALEXANDRE

Síntese de eletrocatalisadores de paládio para produção de hidrogênio em eletrolisador ácido-alcalino

GOIÂNIA - GO

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Evelyn Christine Gonçalves Alexandre

3. Título do trabalho

“Síntese de eletrocatalisadores de paládio para produção de hidrogênio em eletrolisador ácido-alcalino”.

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **José Joaquin Linares Leon, Usuário Externo**, em 10/06/2026, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Evelyn Christine Gonçalves Alexandre, Discente**, em 10/06/2026, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6253702** e o código CRC **E38C08E0**.

Referência: Processo nº 23070.015561/2026-22

SEI nº 6253702

EVELYN CHRISTINE GONÇALVES ALEXANDRE

Síntese de eletrocatalisadores de paládio para produção de hidrogênio em eletrolisador ácido-alcalino

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientador(a): Dr. José Joaquín Linares León

Coorientador(a): Dra. Caridad Noda Pérez

GOIÂNIA

2026

Alexandre, Evelyn Christine Gonçalves

Síntese de eletrocatalisadores de paládio para produção de hidrogênio em eletrolisador ácido-alcálico [manuscrito] / Evelyn Christine Gonçalves Alexandre. - 2026.

117 f.: 2026

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León ; co-orientadora: Dra. Caridad Noda Pérez

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2026.

Bibliografia.

Inclui: siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Eletroreformador Ácido-alcálico. 2. Hidrogênio. 3. Ácido Fórmico. 4. Paládio. 5. Etanol.
I. León, José Joaquín Linares, orient. II. Pérez, Caridad Noda, co-orient. III. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata Nº 1 da sessão de Defesa de Dissertação de **Evelyn Christine Gonçalves Alexandre** que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento De Processos**.

Aos **trinta dias do mês de abril de dois mil e vinte e seis**, a partir das **10h00m**, no **videoconferência: <https://meet.google.com/jwb-fqgg-ugv>**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada **“Síntese de eletrocatalisadores de paládio para produção de hidrogênio em eletrolisador ácido-alcálico”**. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Prof. Dr. Jose Joaquín Linares Leon (IQ-UnB)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (IQ-UFG)**, **Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva (IQ-UnB)**. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pela **Prof. Dr. Jose Joaquín Linares Leon**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **trinta dias do mês de abril de dois mil e vinte e seis**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **José Joaquín Linares Leon**, **Usuário Externo**, em 04/05/2026, às 09:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Colmati Junior**, **Professor do Magistério Superior**, em 04/05/2026, às 10:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **FÁBIO MOREIRA DA SILVA**, **Usuário Externo**, em 04/05/2026, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6168402** e o código CRC **B1E84B3F**.

Referência: Processo nº 23070.015561/2026-22

SEI nº 6168402

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me conceder força para superar os desafios e trilhar este caminho.

À minha família, meu apoio incondicional, que me incentivou e acreditou no meu potencial em cada etapa desta jornada. Sem o amor e a base que vocês me deram, este trabalho não seria possível.

Aos meus colegas de faculdade e laboratório, Carla, Danyel, Diamantina, Igor, Luana, Luyza, Maria Clara, Myller e Vanessa, pelo aprendizado mútuo, pelas discussões científicas e pelo apoio fundamental nos momentos mais desafiadores. A convivência com vocês tornou este percurso muito mais leve e enriquecedor.

Ao meu orientador, Dr. José Joaquín Linares León, pela paciência, dedicação e por compartilhar seus conhecimentos essenciais ao desenvolvimento deste trabalho. À minha coorientadora, Dr^a. Caridad Noda Pérez, pela atenção, prestatividade e valiosas orientações.

À Universidade Federal de Goiás (UFG) e à Universidade de Brasília (UnB), pela oportunidade e pela estrutura oferecida.

Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro indispensável à realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho surge como um desafio para otimizar o processo de síntese de nanocatalisadores de paládio suportados em negro de fumo Vulcan XC-72R (Pd/C) por meio de redução química com ácido fórmico, a fim de maximizar sua atividade na eletro-oxidação do etanol (EOE) e sua aplicação em um eletroreformador ácido-alcalino para produção de hidrogênio verde. Para isto, investigou-se a influência de parâmetros de síntese, como a concentração do agente redutor, o pH, adição de brometo, o volume e temperatura de reação e, por último, o controle da atmosfera de síntese. Os materiais preparados foram caracterizados físico-quimicamente por meio de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente para confirmar sua composição, Difração de raios X para avaliar a cristalinidade e o tamanho médio do cristalito, e Microscopia Eletrônica de Transmissão para avaliar a distribuição de tamanhos das nanopartículas. Em seguida, os materiais foram testados em célula de vidro de três eletrodos, sendo avaliada sua performance perante a EOE, diretamente relacionada à produção de H₂ verde. Por último, o melhor material foi testado no eletroreformador ácido-alcalino, sendo recolhida uma alíquota para verificação dos produtos formados, em virtude do potencial impacto técnico-econômico no processo.

Os resultados obtidos mostraram que o pH foi a variável fundamental para garantir tamanhos de partículas menores e distribuições mais homogêneas, com valores na faixa de 8-10 nm, tendência que resultou ainda mais reforçada com o uso de uma atmosfera controlada de 90:10 N₂:H₂ (vol.%), que reduziu à metade o tamanho médio de partícula, assim como resultou nas partículas distribuídas mais homogeneamente sobre o suporte. Estas melhores propriedades morfoestruturais resultaram na melhor performance para a EOE, o que se reflete em um máximo de corrente de 280 mA cm⁻² no eletroreformador e, na operação espontânea estimulada pelo gradiente favorável de pH, em uma densidade de potência máxima de 6 mW cm⁻².

Palavras-Chave: Eletroreformador Ácido-Alcalino; Redução Química; Ácido Fórmico; Paládio; Etanol; Hidrogênio.

ABSTRACT

This work aims to optimize the synthesis procedure for palladium nanocatalysts supported on carbon black Vulcan XC-72R (Pd/C) by chemical reduction with sodium formate, to maximize their performance in ethanol electro-oxidation and their application in an acid-alkaline electroreformer to produce green hydrogen. For this purpose, the influence of synthesis parameters, including reducing agent concentration, pH, reaction volume, and, ultimately, the atmosphere used, was investigated. The prepared materials were characterized by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry to confirm their composition, X-Ray Diffraction to assess crystallinity and average crystallite size, and Transmission Electron Microscopy to evaluate the nanoparticle size distribution. Next, the materials were tested for the reaction under study in a three-electrode cell to assess their electrochemical activity, a parameter directly related to green hydrogen production. Finally, the best material was tested in the acid-alkaline electroreformer, and an aliquot was collected to estimate the products formed and their distribution, with a view to their techno-economic impact on the process.

The results demonstrated that pH is a crucial variable for achieving smaller particle sizes and more homogeneous distributions, with particle sizes in the range of 8-10 nm. This trend was further enhanced by using a 90:10 (vol.%) N₂:H₂ atmosphere, which halved the average particle size and notably increased particle size homogeneity on the support. These improved morphostructural properties resulted in the best oxidation performance, reflected in a maximum current density of 280 mA cm⁻². Furthermore, in spontaneous operation, stimulated by the favorable pH gradient, a maximum power density of 6 mW cm⁻².

Keywords: Acid-Alkaline Electroreformer; Chemical Reduction; Formic Acid; Palladium; Ethanol; Hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de combustíveis fósseis (Fonte: https://ourworldindata.org/grapher/global-fossil-fuel-consumption?time=1800..2024 , acessado em 23/01/2026).....	23
Figura 2 - Emissões anuais de dióxido de carbono (CO ₂). (Fonte: https://ourworldindata.org/co2-emissions , acessado em 23/01/2026).....	24
Figura 3 - Participação das fontes renováveis na matriz energética.....	25
Figura 4 - Esquema simplificado das rotas para produção de hidrogênio.....	27
Figura 5 - Esquema simplificado de um eletrolisador alcalino.....	29
Figura 6 - Esquema simplificado de um eletrolisador de membrana polimérica.....	30
Figura 7 - Esquema simplificado de um eletrolisador de óxidos sólidos.....	31
Figura 8 - Esquema simplificado de um eletrolisador ácido-alcalino.....	32
Figura 9 - Célula de vidro utilizada nas análises.....	41
Figura 10 - Potenciostato com gaiola de Faraday.....	42
Figura 11 - Etapas de síntese.....	42
Figura 12 - Sistema de síntese de eletrocatalisadores.....	43
Figura 13 - Célula unitária para eletroreforma de etanol.....	50
Figura 14 - Sistema de eletroreforma do etanol.....	50
Figura 15 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd produzidos sob diferentes condições operacionais..	53
Figura 16 – Difractogramas dos catalisadores de referência.....	55
Figura 17 – Tamanhos médios dos cristalitos para os diferentes catalisadores.....	56
Figura 18 – Relação entre a área superficial e o volume de H ₂ produzido.....	56
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 2 e 9.....	58
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L ⁻¹ dos eletrocatalisadores selecionados.....	61
Figura 21 – (a) Valores da ASEA para os materiais preparados nas diferentes condições de síntese; (b) relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito; e (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores.....	62
Figura 22 – Curvas de oxidação de etanol para os diferentes catalisadores (inset: curvas para determinar o E _{onset} EOE).....	64

Figura 23 – Valores: (a) do potencial <i>onset</i> , (b) da densidade de corrente máxima para os diferentes catalisadores, e (c) representação da dependência entre o tamanho do cristal e a densidade de corrente máxima.....	65
Figura 24 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes razões molares Br^-/Pd	67
Figura 25 – (a) Difractogramas dos catalisadores de referência, e (b) tamanhos dos cristalitos para as diferentes razões molares Br^-/Pd	69
Figura 26 – Relação entre a área superficial e o volume de H_2 produzido.....	70
Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 11.....	70
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrocatalisadores da etapa 2.....	72
Figura 29 – (a) Valores da ASEA para os materiais preparados nas diferentes razões molares Br/Pd ; (b) relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito e (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores.....	72
Figura 30 – Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores em função da razão molar Br^-/Pd	74
Figura 31 – Valores: (a) do potencial <i>onset</i> , (b) da densidade de corrente máxima, e (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores preparados com as diferentes razões molares Br/Pd	75
Figura 32 - Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd produzidos sob diferentes volumes de reação.....	77
Figura 33 – (a) Difractogramas dos catalisadores e (b) tamanhos dos cristalitos para diferentes volumes de reação.....	78
Figura 34 - Relação entre a área superficial e o volume de H_2 produzido.....	79
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrocatalisadores da etapa 3.....	80
Figura 36 – (a) Valores da ASEA em função do volume de reação, (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio..	80
Figura 37 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores da etapa 3.....	82
Figura 38 – Valores: (a) do potencial <i>onset</i> , (b) da densidade de corrente máxima, e (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes volumes.....	82

Figura 39 - Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes temperaturas.....	84
Figura 40 – (a) Difrátogramas dos catalisadores, (b) tamanhos dos cristalitos para a etapa 4 e (c) relação entre a área superficial e o volume de H ₂ produzido.....	85
Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 16 e 17.....	87
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L ⁻¹ dos eletrocatalisadores da etapa 4.....	89
Figura 43 - (a) Valores da ASEA em função da temperatura de reação, (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio.....	89
Figura 44 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores da etapa 4.....	91
Figura 45 - Valores: (a) do potencial <i>onset</i> , (b) da densidade de corrente máxima, e (c) da relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes temperaturas.....	91
Figura 46 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes atmosferas.....	93
Figura 47 – Difrátogramas dos catalisadores Pd/C 17 e 18.....	95
Figura 48 - Relação entre a área superficial e o volume de H ₂ produzido.....	95
Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica do Pd/C 18.....	96
Figura 50 – Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L ⁻¹ dos eletrocatalisadores 17 e 18.....	97
Figura 51 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores 17 e 18.....	98
Figura 52 – Relação entre: (a) densidade de corrente máxima e potencial <i>onset</i> , (b) densidade de corrente máxima e tamanho do cristalito na etapa 5.....	99
Figura 53 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para as réplicas catalisador Pd/C 18.....	100
Figura 54 – (a) Difrátogramas dos catalisadores da etapa 6 e (b) tamanho dos cristalitos.....	101
Figura 55 – Relação entre a área superficial e o volume de H ₂ produzido de Pd/C 18 e suas réplicas.....	102
Figura 56 – Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L ⁻¹ dos eletrocatalisadores selecionados.....	103

Figura 57 – (a) Relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito; e (b) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores.....	103
Figura 58 – Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores Pd/C 18 e réplicas.	105
Figura 59 - Valores: (a) do potencial <i>onset</i> , (b) da densidade de corrente máxima dos catalisadores da etapa 6.....	105
Figura 60 – Curvas de (a) polarização e (b) de densidade de potência comparativas para o eletrolisador montado.....	107
Figura 61 – Cronoamperogramas realizados no eletrolisador ácido-alcalino.....	109
Figura 62 - Identificação dos produtos de oxidação do etanol por comparação de tempos de retenção.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico.....	43
Tabela 2 – Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de dois fatores aplicada à produção de hidrogênio.....	53
Tabela 3 – Agrupamento das diferentes variáveis por influência através do teste de Tukey.....	54
Tabela 4 – Concentração de formiato para as diferentes concentrações totais de ácido fórmico e pH.....	57
Tabela 5 – Porcentagem de Pd presente no catalisador.....	60
Tabela 6 – Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada a razão Br/Pd.....	67
Tabela 7 – Agrupamento das diferentes variáveis por influência através do teste de Tukey.....	67
Tabela 8 – Porcentagem de Pd presente no catalisador.....	71
Tabela 9 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada à produção de hidrogênio para a etapa 3.....	77
Tabela 10 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada à etapa 5.....	84
Tabela 11 - Porcentagem de Pd presente no catalisador.....	88
Tabela 12 – Informações mais relevantes obtidas do teste t-student.....	93
Tabela 13 – Porcentagem de Pd presente no catalisador.....	96
Tabela 14 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator para a etapa 6.....	100
Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos de corrente e potencial médio obtidos para os diferentes eletrolisadores em função da temperatura.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASEA	Área superficial eletroquimicamente ativa
ALD	Deposição de camada atômica (<i>Atomic Layer Deposition</i>)
ANOVA	Análise de variância
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
DRX	Difração de raios X
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
EOE	Eletro-oxidação do etanol
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
HER	Reação de evolução de hidrogênio (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
ICP-OES	Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LSP	Potenciometria de varredura linear (<i>Linear Sweep Potentiometry</i>)
MEA	Conjunto membrana-eletrodo (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
ORR	Reação de redução de oxigênio (<i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
Pd/C	Nanopartículas de paládio suportado em carbono
PEM	Membrana de troca protônica (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PNH2	Programa Nacional do Hidrogênio
PVD	Deposição física de vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
RID	Detector de Índice de Refração (<i>Refractive Index Detector</i>)
SOEC	Célula eletrolisadora de óxido sólido (<i>Solid Oxide Electrolyzer Cell</i>)
USP	Universidade de São Paulo
UV-VIS	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>)
VC	Voltametria cíclica
Via C ₁	Rota de oxidação do etanol via quebra da ligação C–C (<i>C1 pathway</i>)
Via C ₂	Rota de oxidação do etanol sem a quebra da ligação C–C (<i>C2 pathway</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. OBJETIVO GERAL.....	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Panorama Energético.....	23
3.2. O Papel do Hidrogênio.....	25
3.3. Geração de Hidrogênio por Eletrólise.....	28
3.3.1. Eletrolisadores alcalinos.....	29
3.3.2. Eletrolisadores de membrana polimérica.....	29
3.3.3. Eletrolisadores de óxido sólido:	30
3.3.4. A eletroreforma dos álcoois como alternativa.....	30
3.4. Nanocatalisadores de Paládio.....	33
3.5. Síntese de nanocatalisadores.....	35
3.5.1. Sínteses hidrotérmicas e solvotérmicas.....	36
3.5.2. Método Deposição física de vapor (PVD) e pulverização catódica.....	36
3.5.3. Deposição de camada atômica (ALD).....	36
3.5.4. Método de redução química.....	37
3.5.5. Método do ácido fórmico.....	37
3.5.6. Parâmetros de síntese.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1. Reagentes químicos.....	40
4.2. Equipamentos.....	40
4.2.1. Célula de vidro de três eletrodos.....	40
4.3. Síntese.....	40

4.3.1. Síntese pelo método proposto.....	42
4.4. Caracterização dos nanomateriais.....	44
4.4.1. Análise por difração de raios X (DRX).....	44
4.4.2. Voltametria cíclica.....	45
4.4.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP-OES).....	46
4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	46
4.5. Análises estatísticas.....	46
4.6. Eletrolisador ácido-alcálico.....	47
4.6.1. Camadas catalíticas.....	47
4.6.2. Tinta catalítica.....	48
4.6.3. Membrana iônica.....	49
4.6.4. Montagem do eletrolisador.....	49
4.6.5. Potenciometria de Varredura Linear (LSP).....	50
4.6.6. Cronoamperometria.....	51
4.6.7. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1. Etapa 1. Influência da concentração de ácido fórmico e o pH.....	52
5.1.1. Volume de H ₂ produzido.....	52
5.1.2. Difração de raios X.....	54
5.1.3. Imagens de MET.....	58
5.1.4. Confirmação da composição por ICP-OES.....	60
5.1.5. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	60
5.1.6. Curvas de oxidação de etanol.....	63
5.2. Etapa 2. Influência da razão molar brometo/paládio.....	66
5.2.1. Volume de H ₂ produzido.....	66

5.2.2. Difração de raios X.....	68
5.2.3. Imagens de MET.....	68
5.2.4. Confirmação da composição por ICP-OES.....	71
5.2.5. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	71
5.2.6. Curvas de oxidação de etanol.....	71
5.3. Etapa 3. Influência do volume de reação.....	76
5.3.1. Volume de H ₂ produzido.....	76
5.3.2. Difração de raios X.....	77
5.3.3. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	79
5.4. Etapa 4. Influência da temperatura de síntese.....	84
5.4.1. Volume de H ₂ produzido.....	84
5.4.2. Difração de raios X.....	85
5.4.3. Imagens de MET.....	86
5.4.4. Confirmação da composição por ICP-OES.....	88
5.4.5. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	88
5.5. Etapa 5. Influência da atmosfera.....	93
5.5.1. Volume de H ₂ produzido.....	93
5.5.2. Difração de raios X.....	94
5.5.3. Imagens de MET.....	94
5.5.4. Confirmação da composição por ICP-OES.....	96
5.5.5. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	96
5.5.6. Curvas de oxidação de etanol.....	97
5.6. Etapa 6. Réplicas do material selecionado.....	100
5.6.1. Volume de H ₂ produzido.....	100
5.6.2. Difração de raios X.....	101
5.6.3. Voltametria cíclica em meio alcalino.....	102

5.6.4. Curvas de oxidação de etanol.....	104
6. Ensaio no eletrolisador ácido-alcálico.....	106
CONCLUSÃO.....	112
CONSIDERAÇÕES FUTURAS.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

1. INTRODUÇÃO

O cenário energético global é marcado por um grande desafio, inerente à crescente demanda de energia, impulsionada pelo desenvolvimento socioeconômico. Os métodos tradicionais de produção, que se baseiam em combustíveis fósseis, geram graves impactos ambientais e comprometem a segurança energética. A mudança para um sistema energético sustentável exige soluções eficazes para o armazenamento da energia proveniente de fontes renováveis, devido à sua natureza intermitente. O hidrogênio se destaca como um vetor energético promissor, oferecendo alta densidade de energia por massa e flexibilidade no armazenamento.^{1,2}

A eletrólise para produção de hidrogênio verde desempenha um papel de destaque para atender às demandas energéticas de forma mais limpa, eficiente e acessível.

A eletrólise da água, apesar de ser um método promissor para a geração de hidrogênio, apresenta como principal desafio o alto consumo de energia, devido à necessidade de aplicar uma voltagem de 1,6-1,8 V para garantir uma produção viável de hidrogênio.³ Para superar esta limitação, o emprego de álcoois no ânodo em substituição a água é capaz de reduzir os custos do processo, tendo em vista o potencial redox padrão mais baixo para a reação de oxidação de álcool, o qual varia de 0,0 a 0,1 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).^{4,5} O reator em que ocorre este processo é chamado de eletroreformador, onde se decompõem eletroquimicamente compostos hydrogenados, para gerar hidrogênio gasoso. O eletrolisador/eletroreformador alcalino-ácido é um dispositivo inovador que combina a eficiência da oxidação anódica de um combustível, geralmente uma molécula orgânica de baixa massa molar, em meio alcalino com a alta atividade da redução da água em meio ácido. Esse sistema otimiza a eficiência do processo e aproveita a energia liberada pela força eletromotriz de neutralização.⁶

O etanol se destaca como um dos álcoois mais promissores para esta aplicação, podendo ser produzido em grande escala a partir de biomassa, como cana-de-açúcar e milho. No entanto, a cinética lenta da eletro-oxidação de etanol (EOE) exige o uso de eletrocatalisadores altamente eficazes.^{7,8} Tendo em vista que a área superficial do catalisador desempenha um papel crucial em reações heterogêneas, é fundamental utilizar materiais com alta área superficial, como nanopartículas para aumentar a atividade catalítica.⁹

Nesse cenário, o paládio (Pd) tem despertado interesse como nanocatalisador para a EOE, especialmente em meio alcalino. Além de sua maior abundância,¹⁰ e menor custo em comparação à Platina (Pt) (dados obtidos de <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>, acessado em 21/01/2026), o Pd apresenta uma resistência superior ao envenenamento por intermediários carbonáceos, como o monóxido de carbono CO_{ads}.¹¹ Adicionalmente, a reatividade do Pd é fortemente influenciada pela morfologia e pelo tamanho das nanopartículas. Sítios de baixa coordenação, como quinas e arestas em estruturas nanométricas, apresentam uma densidade eletrônica favorável que facilita a quebra da ligação C-C do etanol, etapa que representa a maior barreira energética para a oxidação completa a CO₂ (ou carbonato, em meio alcalino).^{8,12,13} Embora o paládio apresente vantagens intrínsecas, seu desempenho catalítico é frequentemente condicionado pela passivação da superfície e pela tendência à aglomeração das nanopartículas durante o processo reacional, o que resulta na perda de área superficial ativa.¹⁴ Diante dessas limitações, o controle dos métodos de síntese torna-se essencial.

Diante deste cenário, este trabalho investiga como diferentes parâmetros de preparação das nanopartículas de paládio suportadas em carbono (Pd/C) influenciam suas propriedades, visando maximizar a atividade específica e a tolerância ao envenenamento por intermediários. O propósito central é desenvolver catalisadores de alta performance para a eletro-oxidação do etanol, com o objetivo de sua aplicação em um eletroreformador ácido-alcalino. Assim, o trabalho apresenta um enfoque algo diferente do convencional na eletrocatalise, sendo caracterizado, em primeiro lugar, o desempenho dos materiais para a EOE, mais concretamente, o hidrogênio que potencialmente poderia ser produzido no cátodo derivado da EOE na célula de vidro de três eletrodos, obtendo de uma forma mais simples, rápida e econômica. Os materiais foram submetidos a uma caracterização morfoestrutural detalhada. A estrutura cristalina foi avaliada por difração de raios X (DRX), enquanto a carga real de paládio foi confirmada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Adicionalmente, a morfologia e a dispersão das nanopartículas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o perfil eletroquímico por voltametria cíclica (VC). Por fim, o material de melhor

desempenho foi testado em um eletroreformador ácido-alcalino para avaliar sua performance operacional e identificar os produtos derivados da EOE. O objetivo consistiu em validar a geração espontânea e simultânea de hidrogênio e eletricidade, consolidando o potencial desse catalisador para tecnologias de energia limpa.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Otimização do preparo de eletrocatalisadores nanoparticulados de paládio suportados sobre negro de fumo Vulcan XC-72R para maximizar o desempenho de um eletroreformador ácido-alcalino na produção espontânea de hidrogênio e eletricidade a partir da EOE.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o preparo de catalisadores nanoparticulados de paládio suportados em carbono, por meio do estudo da influência de parâmetros de síntese, como o pH, a concentração de fórmico, a temperatura e o volume de reação, a adição de KBr e a atmosfera de síntese.
- Estudar o impacto desses parâmetros no desempenho da reação de EOE.
- Caracterização físico-química dos materiais que apresentam diferenças significativas no desempenho.
- Avaliar o desempenho eletroquímico no eletroreformador ácido-alcalino, avaliando-se a produção de hidrogênio e eletricidade de forma simultânea.
- Estudar a distribuição de produtos obtidos no processo de EOE no eletroreformador.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Panorama Energético

A descoberta e a exploração de recursos como carvão, petróleo e gás natural revolucionaram a sociedade, impulsionando o crescimento econômico e o desenvolvimento tecnológico. Como mostrado na Figura 1, o consumo de combustíveis fósseis ao longo dos séculos apresentou crescimento exponencial.

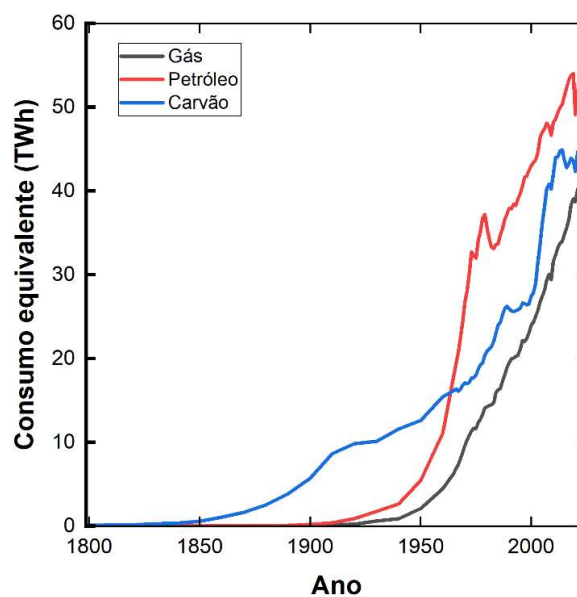


Figura 1 - Consumo de combustíveis fósseis (Fonte: <https://ourworldindata.org/grapher/global-fossil-fuel-consumption?time=1800..2024>, acessado em 23/01/2026).

A exploração extensiva de recursos não renováveis, apesar de sua importância histórica, acarreta um custo ambiental considerável. A queima desses combustíveis é a principal fonte do aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera (Figura 2), contribuindo significativamente para o aquecimento global e diversos problemas de poluição do ar, com sérias implicações para a saúde humana e os ecossistemas. Adicionalmente, a extração e o consumo desses recursos têm resultado em perda substancial de biodiversidade e poluição generalizada, representando uma ameaça à saúde e à estabilidade dos ecossistemas do planeta.¹⁵

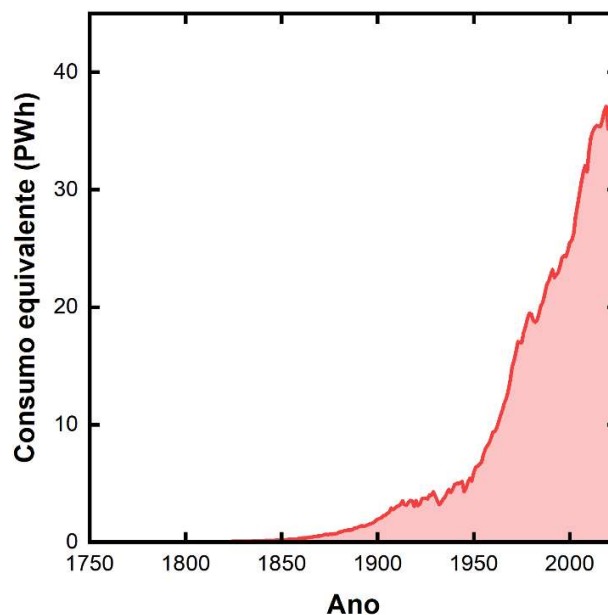


Figura 2 - Emissões anuais de dióxido de carbono (CO₂). (Fonte: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>, acessado em 23/01/2026).

A busca por um futuro sustentável exige a conciliação entre o desenvolvimento econômico e a proteção ambiental. A transição para um modelo energético baseado em fontes renováveis e a implementação de tecnologias limpas são essenciais para atender às demandas energéticas crescentes e mitigar os efeitos das mudanças climáticas.¹⁶ Essa ideia é reconhecida mundialmente, como evidenciado no sétimo Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS 7) da Organização das Nações Unidas (ONU), que estabelece a meta de garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos (<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>, acessado em 23/01/2026). Dessa forma, a disseminação do uso de energias renováveis tornou-se um dos principais objetivos das políticas de sustentabilidade em todo o mundo.

De acordo com a previsão da Agência Internacional de Energia,¹⁷ o uso de energia renovável nos setores de eletricidade, aquecimento e transporte terá um aumento de cerca de 60% entre 2025 e 2030. Cerca de 75% do crescimento total é representado pela geração de eletricidade por fontes renováveis, resultado do apoio a políticas em mais de 130 nações, da redução dos custos dessas tecnologias e do maior uso de eletricidade em veículos elétricos e bombas de calor. Os combustíveis renováveis, como a bioenergia, o hidrogênio e os e-combustíveis, serão responsáveis por quase 15% do crescimento esperado na demanda por energia renovável. Esses

combustíveis terão um crescimento mais rápido em áreas de difícil eletrificação, como na aviação e no transporte marítimo, além de proporcionar acesso à energia em áreas rurais e em indústrias com fácil acesso à biomassa. O restante do crescimento, cerca de 10%, virá de outras energias renováveis, como a geotérmica e a solar térmica.

Neste sentido, nos últimos 20 anos, a presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira tem sido consistente e crescente, atingindo 49,1% da Oferta Interna de Energia em 2023 (Figura 3).¹⁸ O Brasil possui uma vantagem competitiva no cenário energético global, graças à sua rica matriz energética com forte presença de fontes renováveis, especialmente a hidroeletricidade e a biomassa. Essa vantagem competitiva coloca o Brasil em uma posição privilegiada para liderar a transição global rumo a um futuro energético mais limpo e sustentável.

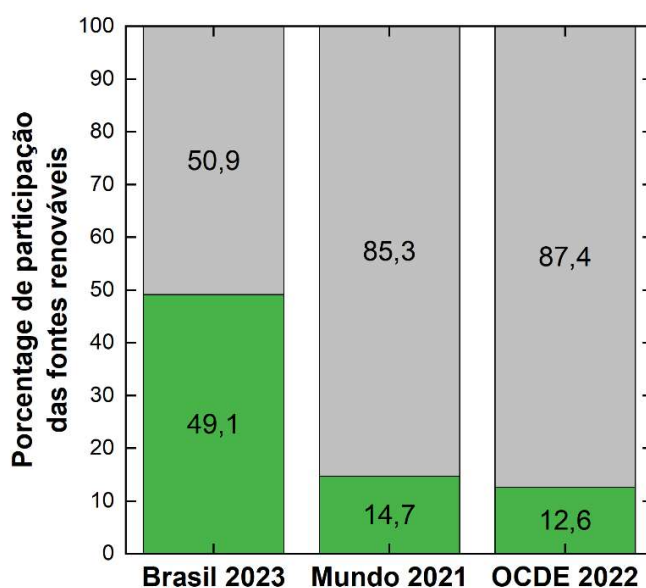


Figura 3 - Participação das fontes renováveis na matriz energética.

3.2. O Papel do Hidrogênio

A transição para um sistema energético mais sustentável depende da capacidade de armazenar a energia gerada por fontes renováveis, que têm a característica de serem intermitentes. O hidrogênio, com sua alta densidade energética em base mássica e flexibilidade de armazenamento, desempenha um papel fundamental como vetor energético. Ao armazenar a energia excedente e liberá-la quando necessário, o hidrogênio contribui para a estabilidade da rede elétrica.¹⁹ Sua

versatilidade permite aplicações em diversos setores, como transporte, indústria e geração de eletricidade, contribuindo para a descarbonização de setores difíceis de eletrificar diretamente.

Embora a molécula de hidrogênio em si não emita CO₂ ao ser utilizada, há emissões de gases de efeito estufa associadas à sua produção, processamento e transporte.¹⁵ A produção de hidrogênio pode ser realizada por diversos métodos, incluindo processos térmicos, eletroquímicos, fotoquímicos e fotoeletroquímicos.²⁰ O hidrogênio pode ser produzido por meio de uma variedade de recursos, dos quais muitos são considerados renováveis.²¹ As fontes renováveis com potencial de exploração abrangem a energia solar, eólica, hidrelétrica, a biomassa, além das energias oceânica e geotérmica.

A produção global de hidrogênio ainda é altamente dependente de combustíveis fósseis. O gás natural é a principal fonte, seguido pelo carvão. A maior parte desse hidrogênio é produzida sem tecnologias de captura de carbono, o que resulta em altas emissões de gases de efeito estufa. Apesar da geração de hidrogênio de baixas emissões ter apresentado um crescimento de 10% no mesmo período — com projeções para atingir 1 Mt em 2025 —, sua participação no mercado global ainda é pouco expressiva, representando menos de 1% do total produzido. A Figura 4 resume as principais rotas de produção de hidrogênio,²² atendendo às fontes primárias de energia usadas para proporcionar a energia necessária para sua produção e o processo de produção.

Com os investimentos em projetos de hidrogênio de baixa emissão, a expectativa é que esta produção aumente substancialmente, podendo chegar a 37 milhões de toneladas por ano até 2030, demonstrando um avanço significativo na transição para uma economia de baixo carbono.²³ Neste sentido, cabe destacar os esforços que estão sendo realizados pelo governo brasileiro, com a implementação do Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2), com o intuito de transformar o Brasil em referência mundial de produção de hidrogênio verde até 2030, e produzir até 1,8 Gt deste em 2035 ao custo mais baixo do mundo.²⁴

Em relação à rota de produção a partir da eletrólise a nível mundial, esta tem apresentado um crescimento acelerado, com a capacidade instalada atingindo 2 GW ao final de 2024.¹⁷ Esse avanço é evidenciado por marcos recentes, como o

comissionamento de uma planta de 500 MW pela *Envision Energy* na China, em julho de 2025, e as projeções para o projeto *NEOM Green Hydrogen*, na Arábia Saudita, que deve superar 2 GW de capacidade até 2027. Apesar desse salto tecnológico na infraestrutura de hidrogênio verde, o setor ainda enfrenta desafios estruturais para atingir suas metas globais. A expansão da capacidade de eletrólise é fundamental para acelerar a transição para uma economia de baixo carbono, impulsionada pelo hidrogênio verde.

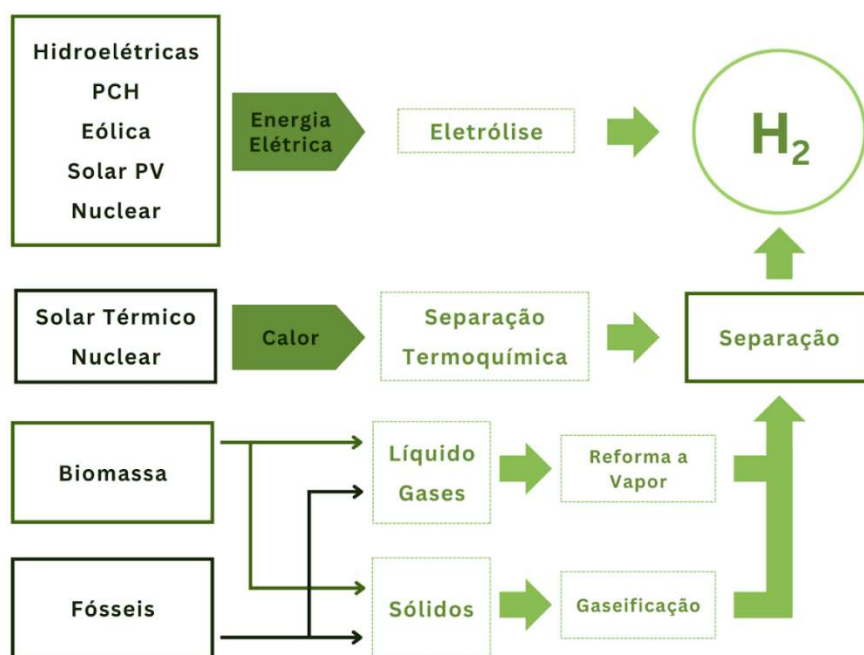


Figura 4 - Esquema simplificado das rotas para produção de hidrogênio.

O hidrogênio verde é produzido a partir de fontes renováveis, convertendo-se assim em um combustível limpo, gerando apenas água como produto de combustão e não contribuindo para o efeito estufa. Propriedades como alta velocidade de queima e alto número de octanos o tornam um candidato promissor para aplicações em transportes, além de ser não tóxico e não formar ozônio. Com uma densidade energética de 122 kJ/g, superior em 2,75 vezes à dos combustíveis fósseis, o hidrogênio se apresenta como uma alternativa promissora para o setor energético.²⁵ No entanto, os altos custos de produção ainda representam um desafio para a sua ampla utilização.²⁶ Para reduzir estes custos, são necessários investimentos em pesquisa e desenvolvimento, otimização de processos existentes e criação de políticas públicas favoráveis.

O hidrogênio é considerado promissor na descarbonização do setor de transporte, um dos maiores contribuintes para as emissões de gases de efeito estufa. Veículos elétricos podem ser alimentados tanto por tanques de hidrogênio e células a combustível quanto por motores de combustão interna adaptados à utilização do hidrogênio.²⁷ No setor de aviação, um número crescente de países considera a adoção de alternativas como hidrogênio líquido, metanol e metano para os derivados de petróleo. O hidrogênio líquido se destaca como promissor na redução de emissões, com potencial para diminuir a dependência de hidrocarbonetos no setor. Contudo, os custos de produção e armazenamento do hidrogênio impactam significativamente as despesas operacionais de aeronaves.²⁸ Além do seu uso como combustível, o hidrogênio é essencial em sínteses de várias substâncias químicas, como amônia e peróxido de hidrogênio, na hidrogenação de óleos vegetais, no processo de extração de metais e no refino de petróleo bruto.^{29,30}

O hidrogênio demonstra um potencial significativo como vetor energético no setor de transporte, abrangendo desde veículos terrestres até a aviação, embora desafios relacionados aos custos de produção e armazenamento ainda necessitem ser superados. Sua aplicação vai além da esfera energética, sendo um importante insumo para a indústria.

3.3. Geração de Hidrogênio por Eletrólise

A eletrólise é um processo eletroquímico em que, com ajuda de uma fonte externa de eletricidade, promove-se um processo de oxidação que ocorre no ânodo, e um processo de redução, no cátodo, ambos separados por uma membrana seletiva que permite a passagem de íons específicos e impede o contato direto entre os produtos de reação. Atualmente, a tecnologia alcalina domina o mercado da eletrólise devido à maturidade desta tecnologia,³¹ porém, as tecnologias de membrana de troca de prótons (PEM) e de óxido sólido (SOEC) estão se desenvolvendo, ganhando maturidade, especialmente nos últimos anos com as políticas de estimulação de produção de hidrogênio verde.³² A seguir, descrevem-se algumas características de cada tipo de eletrolisador.

3.3.1. Eletrolisadores alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos (Figura 5) são constituídos por eletrodos, um separador microporoso e um eletrólito líquido alcalino, geralmente uma solução de KOH ou NaOH a cerca de 30%. O cátodo é tipicamente feito de níquel com revestimento catalítico, como platina, enquanto o ânodo é composto por níquel ou cobre revestido com óxidos metálicos. A densidade de corrente típica varia entre 100 e 300 mA cm⁻² e a eficiência energética desses sistemas costuma ficar entre 50% e 60%.³³ Os eletrolisadores alcalinos, apesar de serem uma tecnologia madura, apresentam algumas limitações, entre elas está a baixa faixa de carga parcial, a limitada densidade de corrente e a incapacidade de operar em alta pressão.

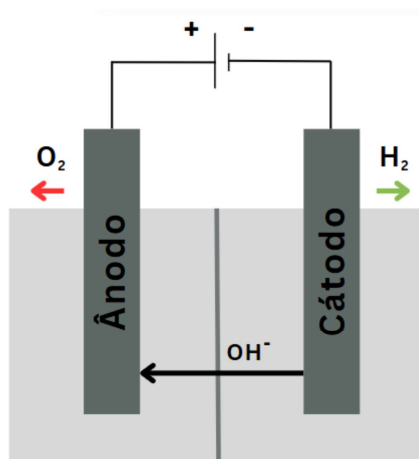


Figura 5 - Esquema simplificado de um eletrolisador alcalino.

3.3.2. Eletrolisadores de membrana polimérica

Os eletrolisadores de membrana de troca protônica (PEM) (Figura 6) utilizam catalisadores de platina, irídio, rutênio e ródio, além de uma membrana de Nafion[®]. Essa combinação permite altas densidades de corrente, superiores a 1600 mA cm⁻², e eficiências de até 70%. Outras vantagens são a alta condutividade iônica das membranas PEM, a baixa permeabilidade a gases, minimizando perdas por recombinação, e a flexibilidade operacional, podendo operar em uma ampla faixa de carga.¹⁷ Como pontos negativos, os eletrolisadores do tipo PEM enfrentam desafios relacionados à operação em altas pressões e à dependência de metais nobres.³⁴

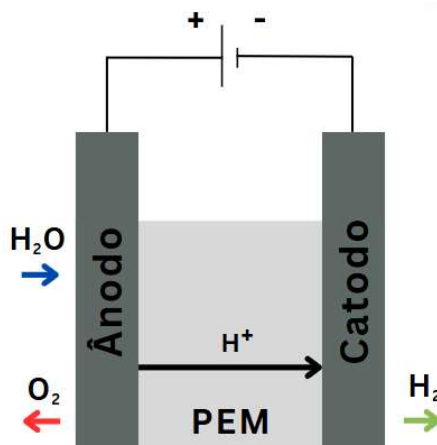


Figura 6 - Esquema simplificado de um eletrolisador de membrana polimérica.

3.3.3. Eletrolisadores de óxido sólido

Os eletrolisadores de óxidos sólidos (Figura 7) são capazes de substituir parte da energia elétrica, necessária para a eletrólise por energia térmica. A operação em altas temperaturas auxilia na eficiência destes e reduz o sobrepotencial que ocasiona a perda de potência, além disso, o uso de eletrólitos sólidos elimina problemas de corrosão ligados ao meio alcalino. A eficiência eletroquímica dos SOECs pode ser bastante elevada, atingindo valores entre 85% e 90% quando se considera apenas a energia elétrica fornecida. No entanto, ao se considerar a energia térmica necessária ao processo, a eficiência global pode diminuir significativamente, especialmente quando se utilizam fontes de calor, como reatores nucleares, em que valores de 60% são comuns. Ademais, os materiais utilizados são mais complexos e caros comparando-se com os eletrolisadores alcalinos.³⁵

3.3.4. A eletroreforma dos álcoois como alternativa

A tecnologia alcalina ainda domina o mercado de eletrolisadores, representando mais de 60% da capacidade instalada em 2023. No entanto, a tecnologia de membrana de troca protônica (PEM) tem demonstrado um crescimento significativo, com uma participação de 22%.¹⁷ Contudo, a produção de hidrogênio por eletrólise da água é limitada pelo alto consumo de energia exigida, aproximadamente 50 kWh kg⁻¹, exigindo uma tensão de cerca de 1,8 V. A utilização de álcoois no ânodo,

por apresentarem potenciais de oxidação mais baixos, os quais variam de 0,0 a 0,1 V vs. ENH, permite reduzir os custos do processo.³⁶

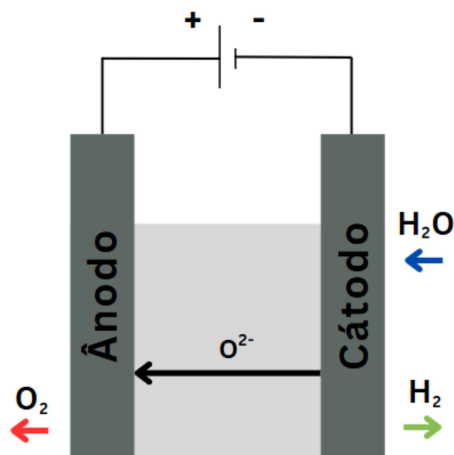


Figura 7 - Esquema simplificado de um eletrolisador de óxidos sólidos.

A eletroreforma ou reforma eletroquímica dos álcoois é uma tecnologia energeticamente eficiente, de baixo custo e ambientalmente amigável para produzir hidrogênio limpo no cátodo, em uma célula eletrolítica simples, à baixa temperatura (< 200 °C), e à pressão atmosférica. A eficiência da oxidação eletroquímica do etanol depende da natureza do catalisador empregado.^{9,37}

Um passo mais à frente é o eletrolisador ácido-alcálico (Figura 8), que combina a oxidação anódica de um álcool em meio básico com a redução catódica em meio ácido. São duas as principais vantagens deste dispositivo, maior eficiência, dado que as reações de oxidação têm melhor desempenho em meio alcalino, enquanto as reações de redução são mais ativas em meio ácido, e o fornecimento adicional de energia pela força eletromotriz de neutralização, o que permite a operação espontânea.^{6,38}

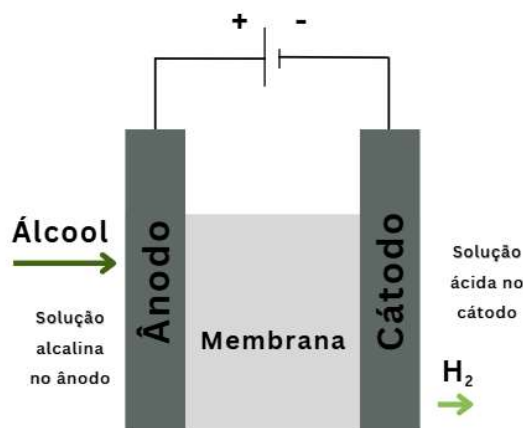


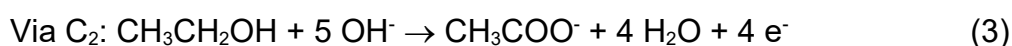
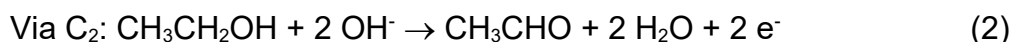
Figura 8 - Esquema simplificado de um eletrolisador ácido-alcálico.

Amorin *et al.*⁶ demonstraram o funcionamento de um eletrolisador ácido-alcálico de glicerol, construído com eletrodos de Pd/C e membrana Nafion®, para a produção simultânea de eletricidade e de hidrogênio em baixas densidades de corrente, mantendo a estabilidade operacional por 12 horas e atingindo densidades de potência máxima de $11,9 \text{ mW cm}^{-2}$ a 90° C .³⁸ Em 2023, o mesmo grupo realizou testes num sistema similar com etanol, o qual alcançou uma densidade de potência de 23 mW cm^{-2} a 70° C . Ambos os estudos estabeleceram a viabilidade dos eletrolisadores ácido-alcálicos utilizando glicerol e etanol como combustíveis, identificando parâmetros operacionais cruciais como temperatura e vazão. Contudo, desafios como a estabilidade na recirculação e o potencial de envenenamento do catalisador apontam para a necessidade de aprimoramentos. Nesse contexto, o desenvolvimento e a aplicação de eletrocatalisadores mais ativos representam uma via promissora para superar as limitações atuais e aumentar significativamente o desempenho desses eletrolisadores.³⁹

A continuidade da pesquisa em eletroreformadores ácido-alcálicos com etanol, a partir dos resultados promissores obtidos, também é justificada pela relativa abundância e pela infraestrutura de produção já estabelecidas para este biocombustível. O Brasil se destaca mundialmente na produção de etanol, com a cana-de-açúcar como principal matéria-prima. Nos últimos anos, o milho também tem ganhado destaque nesse cenário, diversificando as fontes de produção desse biocombustível.⁴⁰ A sinergia entre a produção de etanol e de hidrogênio coloca o Brasil em uma posição privilegiada para liderar a transição para uma economia de baixo carbono.

O etanol se destaca pela sua alta densidade energética, pela disponibilidade crescente a partir de fontes renováveis, como a biomassa, além de sua não toxicidade e fácil manuseio, o que o torna um candidato atrativo.⁴¹ A produção de etanol a partir de biomassa, como resíduos agrícolas e florestais, contribui para a neutralidade de carbono, uma vez que o CO₂ liberado na geração de hidrogênio é previamente capturado pela biomassa durante o seu crescimento.⁴²

O aumento do número de átomos de carbono nas moléculas de combustível leva a uma maior diversidade de produtos de oxidação, devido ao aumento do número de possíveis rotas de reação. O mecanismo exato da eletro-oxidação de etanol é complexo e ainda não foi completamente elucidado. No entanto, o mecanismo de via dupla é amplamente aceito para catalisadores baseados em platina ou paládio, em meios ácidos ou alcalinos.^{7,43} Conforme a Equação (1), na via C₁, o etanol é completamente oxidado a CO₂ ou carbonatos, envolvendo a quebra da ligação C-C e liberando 12 elétrons. Já na via C₂, correspondente às Equações (2) e (3), a oxidação é parcial, resultando na formação de acetato (liberando 4 elétrons) ou acetaldeído (liberando 2 elétrons), sem a quebra da ligação C-C.⁴⁴



Apesar de a via C₁ oferecer maior eficiência eletroquímica, a via C₂ é, em geral, predominante no processo de oxidação eletroquímica do etanol.⁴⁵ Estudos revelaram que resíduos de hidrocarbonetos adsorvidos, como CO_{ads}, CH_{x,ads}, CH₃CO_{ads}, são os principais intermediários na superfície de catalisadores de Pt e Pd durante a reação.⁴⁴ Além disso, acetaldeído e ácido acético foram identificados como os principais subprodutos. A formação de subprodutos durante a EOE pode levar à desativação do catalisador, fenômeno conhecido como envenenamento. Diante desse desafio, a pesquisa por novos materiais catalíticos com maior resistência ao envenenamento é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

3.4. Nanocatalisadores de Paládio

Um catalisador é uma substância que acelera reações químicas sem ser consumida no processo. Essa capacidade de aumentar a velocidade de uma reação é

fundamental em diversos processos industriais, como a produção de combustíveis, a fabricação de produtos químicos e o controle da poluição. Catalisadores heterogêneos, geralmente na forma de nanopartículas, atuam fornecendo uma superfície com sítios ativos onde as reações ocorrem de forma mais eficiente.⁴⁶

Materiais nanoparticulados caracterizam-se por grãos nanocristalinos com dimensões entre 5 e 100 nm. A área superficial significativamente ampliada, inerente à nanoescala, e os efeitos de tamanho reduzido, de superfície, de interface e quânticos, resultam em propriedades físicas e químicas peculiares, não observadas em materiais em escala macroscópica.⁴⁷ Essas características singulares conferem aos nanomateriais um potencial considerável para aplicações em diversas áreas, impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias. Nanopartículas metálicas apresentam propriedades únicas, decorrentes de seu pequeno tamanho e de sua alta área superficial, o que as torna materiais versáteis.⁴⁸ Esse fato tem impulsionado o desenvolvimento de diversos métodos sintéticos de eletrocatalisadores, sendo a redução química de sais metálicos em solução um dos mais utilizados para controlar suas propriedades e otimizar seu desempenho em aplicações específicas.⁷

Os elementos do grupo da platina - rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina - são metais de transição com vastas aplicações e compartilham propriedades físico-químicas, como estabilidade química, condutividade elétrica, resistência ao desgaste e à corrosão.¹⁰ A flexibilidade do paládio o torna um metal estratégico em diversas aplicações industriais, atuando como catalisador em processos cruciais como a redução de poluentes automotivos e a síntese de compostos orgânicos.⁴⁹ Suas propriedades catalíticas únicas também o tornam um material estratégico para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento e de sensoriamento de hidrogênio.⁴⁹ Nanopartículas de paládio exibem propriedades notáveis, incluindo alta estabilidade térmica e química. Sua estrutura cúbica de face centrada (CFC), densamente compactada, contribui para sua estabilidade e eficiência catalítica.⁵⁰ Além disso, paládio demonstra um grande potencial como catalisador para a oxidação de álcoois C₂ em meio alcalino, oferecendo uma alternativa aos catalisadores de platina.

A atividade catalítica do paládio na oxidação do etanol é fortemente influenciada pelo pH do meio. Em soluções ácidas, a reação é praticamente inibida, enquanto em soluções alcalinas, a oxidação ocorre rapidamente. O paládio demonstra atividade catalítica significativamente superior à da platina em meios alcalinos para a oxidação do etanol. Essa superioridade pode ser atribuída à maior afinidade do Pd por oxigênio, à maior resistência à desativação e à sua natureza relativamente inerte em comparação à platina.⁵¹

3.5. Síntese de nanocatalisadores

A síntese dos nanocatalisadores, embora essencial para o avanço tecnológico, enfrenta desafios significativos, como o consumo excessivo de energia, os longos tempos de reação e a dependência de reagentes químicos industriais, muitos dos quais podem ser tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente.^{52,53} Essas preocupações incentivam a busca por rotas de síntese alternativas, mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis. A minimização do consumo energético, a redução dos tempos de reação e a substituição de reagentes tóxicos por alternativas mais benignas são, portanto, prioridades na pesquisa e desenvolvimento desses novos materiais.⁵⁴

Materiais à base de carbono, em especial o carbono Vulcan, são amplamente empregados como suportes para eletrocatalisadores devido à combinação de propriedades vantajosas. Entre elas, destacam-se a elevada área superficial específica, que permite uma excelente dispersão das nanopartículas catalíticas; a alta condutividade eletrônica, essencial para a transferência eficiente de cargas; a notável resistência à corrosão, crucial para a durabilidade em ambientes reacionais agressivos; e a estabilidade estrutural, que garante a integridade do catalisador ao longo do tempo.⁵⁵

A eficiência catalítica das nanopartículas de paládio depende da metodologia empregada em sua síntese, que determina características fundamentais, como tamanho, morfologia e área superficial ativa. A seguir, apresentam-se as principais técnicas de deposição e de crescimento de nanomateriais reportadas na literatura.

3.5.1. Sínteses hidrotérmicas e solvotérmicas

As técnicas de síntese hidrotérmica e solvotérmica baseiam-se em reações químicas conduzidas em recipientes fechados, sob condições de alta pressão e temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente utilizado.⁵⁶ No caso das nanoestruturas, essas técnicas são essenciais para a engenharia de morfologias complexas (cubos, octaedros e estruturas porosas), o que resulta em maior área superficial ativa.⁵⁷ Esses métodos possibilitam a obtenção de compósitos e ligas de Pt e Pd com alta cristalinidade e área superficial sob condições elevadas de pressão e temperatura, além do desenvolvimento de catalisadores bimetálicos com composições otimizadas, potencializando o desempenho em reações de redução de oxigênio (ORR) e evolução de hidrogênio (HER).¹⁰

3.5.2. Método Deposição física de vapor (PVD) e pulverização catódica

A Deposição Física de Vapor (PVD), com ênfase na Pulverização Catódica, constitui uma abordagem avançada e sustentável para a síntese de nanopartículas de paládio. Diferentemente dos métodos químicos convencionais, o PVD opera por meio de processos físicos em câmaras de vácuo, eliminando a necessidade de solventes ou reagentes líquidos.⁵⁸ A técnica possibilita a condensação controlada de vapores metálicos sobre diversos substratos, sendo utilizada na fabricação de camadas catalíticas de Pt e Pd em dispositivos de conversão e armazenamento de energia.⁵⁹ Além de assegurar o controle do tamanho e da estrutura das partículas, fatores determinantes para a atividade catalítica, as altas taxas de resfriamento viabilizam a síntese de fases fora do equilíbrio termodinâmico.⁶⁰

3.5.3. Deposição de camada atômica (ALD)

A Deposição de Camada Atômica (ALD) é uma técnica de deposição a vácuo baseada em reações superficiais binárias, sequenciais e autolimitadas. Devido à sua natureza não estatística, o processo mitiga as flutuações no fluxo de precursores, assegurando deposições mais homogêneas.⁶¹ Esse mecanismo promove o crescimento de nanomateriais camada por camada, permitindo o controle rigoroso da espessura em nanoescala e garantindo uniformidade atômica por meio da saturação

de sítios superficiais finitos.⁶² A ALD viabiliza o revestimento homogêneo de geometrias complexas e previne a formação de fases granulares indesejadas, resultando em filmes densos com elevada integridade estrutural.⁶¹

3.5.4. Método de redução química

O método de redução química, amplamente empregado na síntese de nanopartículas metálicas, baseia-se na conversão de precursores metálicos em suas formas catalíticas ativas. Esse processo envolve a mistura de precursores metálicos com agentes redutores, como borohidreto de sódio (NaBH_4), hidrazina (N_2H_4) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), em um solvente, frequentemente na presença de surfactantes e/ou agentes de encapsulamento.⁶³ O controle da morfologia e do tamanho das nanopartículas obtidas é realizado por meio da variação dos parâmetros reacionais, como temperatura, concentrações dos precursores, além do tipo e da quantidade de surfactantes utilizados.⁶⁴

3.5.5. Método do ácido fórmico

O método foi desenvolvido pelo Grupo de Eletroquímica, no Instituto de Química de São Carlos-USP, com o objetivo de sintetizar catalisadores de platina suportados em carbono, o que representa uma estratégia para otimizar a atividade catalítica, minimizando a quantidade de metal nobre empregada. Os eletrocatalisadores preparados por essa rota têm alta eficiência tanto na reação de oxidação de hidrogênio quanto na reação de redução de oxigênio.⁶⁵ O processo inicia-se com a adição de pó de carbono Vulcan XC-72 a uma solução de ácido fórmico, e a mistura é aquecida a 80 °C. Em seguida, os sais de platina e do cocatalisador são introduzidos, em etapas, na solução. Para monitorar a progressão da redução, emprega-se iodeto de potássio como indicador externo: a presença de tom vermelho intenso indica a presença de platina na solução. A ausência dessa coloração avermelhada confirma a redução total da platina, permitindo a adição subsequente da solução metálica. Ao término da redução, o catalisador é processado por filtração, secagem e trituração.⁶⁵

O método de síntese com ácido fórmico foi adaptado por Amorim *et al.*⁶ para a preparação de eletrocatalisadores de paládio em meio alcalino, os quais foram

subsequentemente aplicados em um eletroreformador ácido-alcálico de glicerol. De acordo com essa nova metodologia, o catalisador Pd/C (20% m/m) foi sintetizado iniciando-se pela dispersão de carbono em uma solução de formiato de sódio 0,01 mol L⁻¹ com pH 13, seguida de sonicação. A mistura foi então aquecida a 80 °C enquanto o precursor Na₂PdCl₄, dissolvido em água, era adicionado gradualmente. Após 1 hora, o aquecimento foi interrompido e a solução permaneceu sob agitação por 12 horas. O processo final envolveu a filtração, lavagem, secagem a 70 °C por 12h, moagem e posterior estocagem. Adicionalmente, os autores propõem o uso de eletrocatalisadores mais ativos que o Pd/C sintetizado para otimizar o desempenho do eletroreformador.⁶

3.5.6. *Parâmetros de síntese*

Na síntese em fase de solução, o controle da nucleação e do crescimento é considerado fundamental para a obtenção de materiais com características controladas, visto que esses processos são sensíveis aos parâmetros de síntese.⁶⁶ A nucleação caracteriza-se pela formação de “sementes” com estrutura estável e cristalinidade bem definida.⁶⁷ Nesse sentido, propõe-se uma analogia entre o processo de nucleação da prata e a estrutura das sementes de paládio. Segundo os pesquisadores, a formação dessas nanopartículas ocorre quando os núcleos ultrapassam o tamanho crítico, adquirindo cristalinidade e facetas definidas. Experimentalmente, a cristalinidade e o tamanho dessas sementes são determinados primariamente pela cinética de redução. O ajuste dessa taxa por meio de parâmetros, como a temperatura da reação, a seleção de agentes fracamente redutores e sua concentração, é uma forma de direcionar a síntese para a formação de estruturas com características específicas.^{68,69} No método empregado, o controle do pH é fundamental para a redução do precursor metálico, pois atua sobre o equilíbrio entre o ácido fórmico e sua base conjugada.

A síntese em solução permite o controle da forma por meio de agentes de cobertura, que alteram a energia livre das facetas por adsorção química, influenciando suas taxas de crescimento e, conseqüentemente, expondo as facetas de crescimento mais lentas.⁷⁰ Os íons haleto, derivados de sais metálicos, são amplamente utilizados como agentes de cobertura. Dentre esses íons, o brometo é capaz de se adsorver no

plano cristalino (100) de nanocristais de paládio, tornando-o um componente comum na síntese de nanoestruturas com morfologia cúbica.^{71,72} Para o paládio, o precursor mais frequentemente utilizado é o tetracloropaladato de sódio (Na_2PdCl_4). Durante a reação, os íons $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ são reduzidos a átomos de Pd metálico, e, em seguida estes se agregam para constituir os núcleos ou aglomerados precursores. A adição de KBr à solução de Na_2PdCl_4 promove uma mudança de cor, resultado da transferência de carga ligante-metal, decorrente da substituição parcial ou total dos íons Cl^- por Br^- . Isso gera um complexo maior $[\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x]^{2-}$, com $0 \leq x \leq 4$, que fornece um ambiente estérico maior. A estabilização, proporcionada pelo efeito estérico do brometo, evita aglomeração e promove o crescimento controlado das nanopartículas durante a redução.⁷³

Outra variável experimental determinante na síntese é a atmosfera empregada. O nitrogênio (N_2) atua como um meio inerte, mantendo um ambiente quimicamente neutro e evitando reações indesejadas com o oxigênio do ar. Já o hidrogênio (H_2) desempenha um papel duplo: atua como agente redutor e interage estruturalmente com o metal, podendo formar hidretos de paládio (PdH_x).⁷⁴ Esse processo gera superfícies desordenadas e ricas em defeitos estruturais. Essa distorção induzida pelo hidrogênio é um dos principais mecanismos de formação de sítios de baixa coordenação, que são centros de alta reatividade. Na prática, esses defeitos aumentam a oxofilicidade do material, facilitando a adsorção de espécies OH^- em meio alcalino.⁷⁴ Como resultado, o catalisador torna-se mais eficiente na remoção dos intermediários da oxidação do etanol, garantindo estabilidade e maior desempenho.⁷⁵

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes químicos

Para as sínteses e análises dos catalisadores, foram utilizados reagentes e solventes comerciais, sem purificação prévia. Tetracloropaladato (II) de sódio 98% (Na_2PdCl_4), hidróxido de potássio (KOH), borohidreto de sódio 98% (NaBH_4) e acetaldeído PA (H_3CHO) da Sigma-Aldrich; ácido fórmico 85% PA-ACS (HCOOH), hidróxido de sódio PA-ACS (NaOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), acetato de etila PA – ACS ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) e ácido acético glacial PA-ACS ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) da Dinâmica; brometo de potássio PA (KBr) da Cromoline; álcool isopropílico PA-ACS ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) da ACS Científica; álcool etílico anidro ACS ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) da Biograde; solução de Nafion® 5% p./p. em uma mistura de álcoois alifáticos, da Ion Power; carbono Vulcan® XC-72R da Cabot e ácido sulfúrico PA (H_2SO_4), ácido fosfórico 85% (H_3PO_4) ACS da Vetec; carbonato de sódio ACS (Na_2CO_3) da F. Maia S/A.

4.2. Equipamentos

4.2.1. Célula de vidro de três eletrodos

Para a realização das medidas eletroquímicas iniciais, utilizou-se uma célula de vidro de três eletrodos, representada na Figura 9: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, com área superficial de $0,36 \text{ cm}^2$; eletrodo de referência de Hg/HgO; e contraeletrodo de fio de platina.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab BV, Holanda). Para as análises voltamétricas e cronoamperométricas, foi utilizada uma gaiola de Faraday, que assegura a precisão e a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas ao eliminar interferências externas e ao manter um ambiente eletrostaticamente controlado. A Figura 10 apresenta uma imagem do sistema.

4.3. Síntese

Os eletrocatalisadores foram obtidos por meio do método de síntese, utilizando o ácido fórmico como agente redutor, conforme o método adaptado por Amorim *et al.*⁶ Com o objetivo de determinar as condições ótimas para a atividade catalítica,

realizou-se uma série de experimentos variando os seguintes parâmetros: pH da solução (natural, 7 e 13), concentração de ácido fórmico (0,01; 0,1 e 1,0 mol L⁻¹), razão molar entre os íons brometo, pela adição de brometo de potássio, e o paládio, contido no precursor, (0; 0,5; 1; 1,5 e 2), volume da reação (10; 100 e 1000 mL), a temperatura de reação (30; 50 e 80°C) e atmosfera de síntese (com ou sem borbulhamento de mistura gasosa N₂ e H₂ na proporção 90:10 vol.%). Os experimentos foram separados em cinco etapas (Figura 11), a cada etapa, um dos materiais foi selecionado para seguir com as próximas modificações. O material otimizado foi sintetizado em triplicata em uma sexta etapa experimental, a fim de validar a metodologia proposta.

Os experimentos realizados com volume de 100 mL foram conduzidos em um reator de vidro com camisa conectada a um banho circulante. Como exceção, as sínteses sob atmosfera controlada ocorreram em capela de exaustão, utilizando béqueres sobre chapa de aquecimento. Este último sistema também foi empregado para os volumes de 10 mL e 1000 mL, devido à ausência de reatores encamisados com dimensões proporcionais a esses volumes de reação.

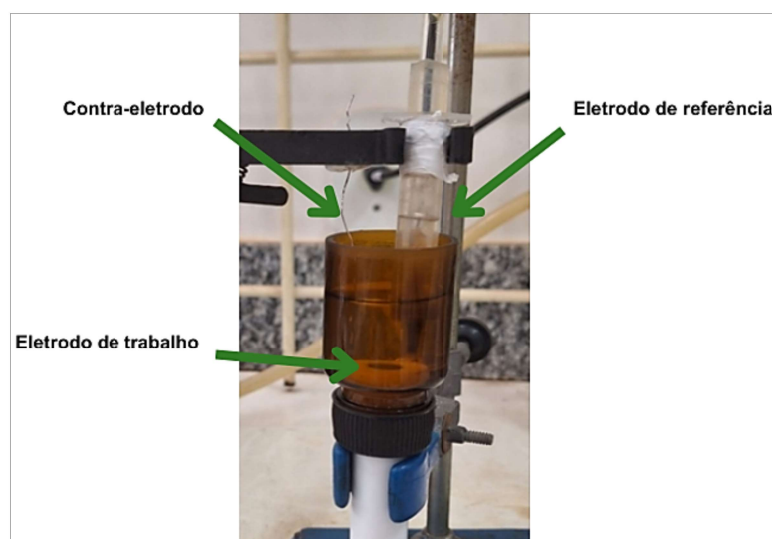


Figura 9 - Célula de vidro utilizada nas análises.

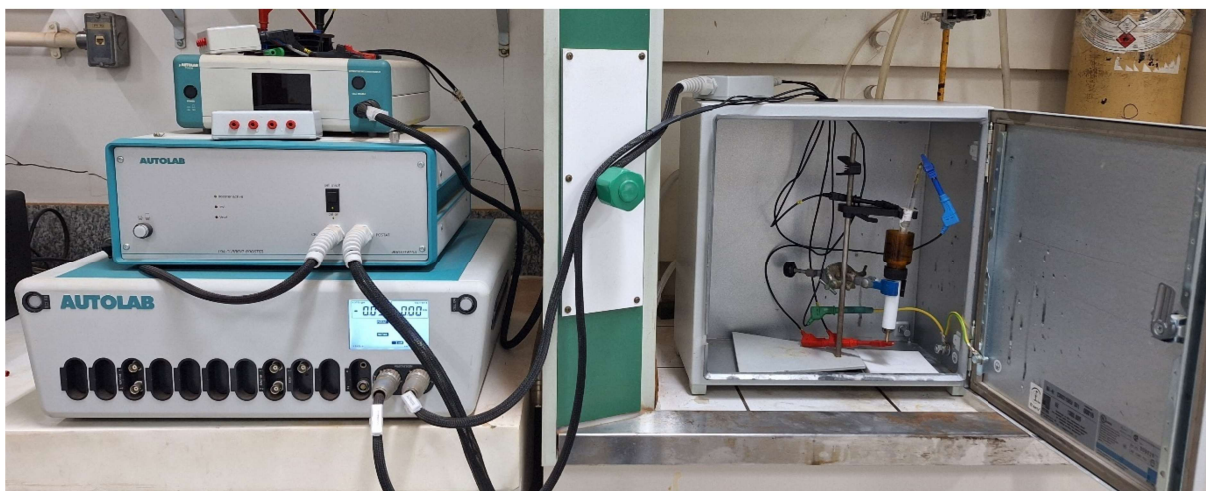


Figura 10 - Potenciostato com gaiola de Faraday.

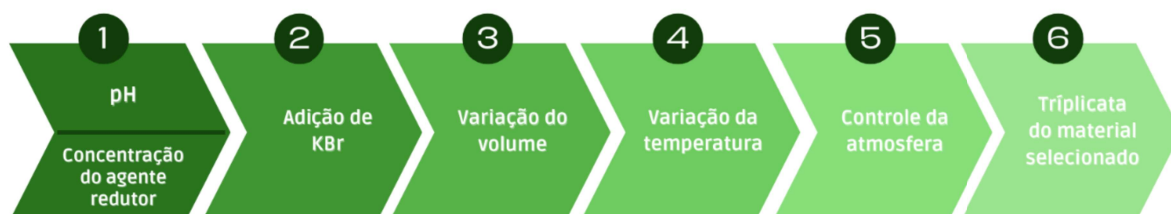


Figura 11 - Etapas de síntese.

4.3.1. Síntese pelo método proposto

No procedimento de síntese, ajustou-se primeiro o pH da solução de ácido fórmico, preparada com água deionizada, utilizando solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, quando necessário. Em seguida, adicionaram-se à solução 80 mg do suporte catalítico, carbono Vulcan XC-72R, e 1 mL de álcool isopropílico, e a mistura foi submetida a um banho de ultrassom por 60 minutos, a fim de garantir a completa dispersão do suporte catalítico.

A solução foi mantida sob agitação magnética constante de 600 rpm e aquecida até a temperatura estabelecida (30, 50 ou 80°C). O esquema do sistema experimental utilizado para as sínteses de 100 mL é ilustrado na Figura 12. Em seguida, uma solução contendo 57 mg de tetracloropaladato de sódio foi adicionada, gota a gota, em três porções iguais, com intervalos de 5 minutos entre elas. Para as sínteses com adição de brometo de potássio, este foi adicionado junto com o precursor de paládio. A variação dos parâmetros seguiu a Tabela 1.



Figura 12 - Sistema de síntese de eletrocatalisadores.

O aquecimento foi mantido até que a redução do paládio fosse observada (a coloração vermelha da solução inicial desapareceu, revelando a ausência de paládio não reduzido) e, então, foi interrompido. Adicionou-se uma pastilha de hidróxido de sódio e a agitação foi mantida por 24 horas. A suspensão resultante foi filtrada a vácuo, utilizando uma membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim Biotech), e lavada com água destilada aquecida a 80 °C. O sólido obtido foi seco em estufa a 70 °C durante 24 horas. O catalisador seco foi macerado para obter um pó homogêneo e armazenado em frasco adequado.

Tabela 1 - Materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico

(continua)

Material	pH	Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Razão Molar Br ⁻ /Pd	Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de Atmosfera
Etapa 1						
PdNP/C 1	Natural	1	0	80	100	Ambiente
PdNP/C 2	Natural	0,1				
PdNP/C 3	Natural	0,01				
PdNP/C 4	7	1				
PdNP/C 5	7	0,1				
PdNP/C 6	7	0,01				
PdNP/C 7	13	1				
PdNP/C 8	13	0,1				
PdNP/C 9	13	0,01				

Tabela 1 - Materiais sintetizados pelo método do ácido fórmico

(conclusão)

Material	pH	Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Razão Molar Br ⁻ /Pd	Temperatura (°C)	Volume (mL)	Tipo de Atmosfera
Etapa 2						
PdNP/C 5'	7	0,1	0	80	100	Ambiente
PdNP/C 10			0,5			
PdNP/C 11			1			
PdNP/C 12			1,5			
PdNP/C 13			2			
Etapa 3						
PdNP/C 11'	7	0,1	1	80	100	Ambiente
PdNP/C 14					10	
PdNP/C 15					1000	
Etapa 4						
PdNP/C 11"	7	0,1	1	80	100	Ambiente
PdNP/C 16				50		
PdNP/C 17				30		
Etapa 5						
PdNP/C 17'	7	0,1	1	30	100	Ambiente Controlada
PdNP/C 18						
Etapa 6						
PdNP/C 18'	7	0,1	1	30	100	Controlada
PdNP/C 18-R1						
PdNP/C 18-R2						
PdNP/C 18-R3						

O pH natural das soluções de 0,01, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ de ácido fórmico é, respectivamente, 2,87, 2,38 e 1,87. Na finalização de cada etapa, foi selecionado um material para prosseguir e, para tanto, foram realizados testes estatísticos.

4.4. Caracterização dos nanomateriais

4.4.1. Análise por difração de raios X (DRX)

A caracterização por difração de raios X foi realizada em um difratômetro Rigaku MiniFlex 300 operando com tubo de raios X de cobre (Cu K α , λ = 1,5406 Å) e potência de 30 kV e 10 mA. As amostras em pó foram submetidas a uma varredura angular (2θ) na faixa de 20° a 90°, com passo de 0,05° e velocidade angular de 0,5° min⁻¹.

Esta análise é realizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas constituintes dos catalisadores e determinar o tamanho médio dos cristalitos. A

equação de Scherrer (Equação 4),⁷⁶ utilizada para determinar o tamanho médio aparente dos cristalitos, é expressa por:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde K é o fator de forma (considerado 0,9 para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos) referente ao plano cristalino (220) e θ é o ângulo de Bragg, correspondente à posição angular do máximo de intensidade do pico (220).

4.4.2. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica fundamental para a caracterização de catalisadores em reações de oxidação de álcoois. Ao aplicar um potencial elétrico variável ciclicamente, medido entre o eletrodo de referência e o de trabalho, é possível induzir e monitorar reações eletroquímicas, obtendo informações detalhadas sobre os processos de oxidação e redução. O registro gráfico dessa relação corrente-potencial é denominado voltamograma.⁷⁷

As suspensões eletrocatalíticas utilizadas na análise foram preparadas por meio da dispersão de 8 mg do eletrocatalisador em 2 mL de isopropanol, com a adição de 20 μL de solução de Nafion[®] por meio de ultrassonicação durante aproximadamente 30 minutos. Em seguida, 10 μL da suspensão são depositados sobre o eletrodo de trabalho e secos à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em KOH 1,0 mol L⁻¹, na faixa de potencial de 0 V a 1,4 V vs. EPH e taxa de varredura de 50 mV s⁻¹, na ausência de etanol, e de 0,13 V a 1,23 V vs. EPH a 5 mV s⁻¹, na presença do álcool (concentração de 1,0 mol L⁻¹). Todas as voltametrias foram realizadas com, no mínimo, 3 réplicas.

A determinação da área de superfície eletroquimicamente ativa (ASEA) e da área superficial específica (S) é fundamental para a caracterização de eletrocatalisadores. Uma área superficial maior normalmente expõe sítios mais ativos onde reações podem ocorrer.⁷⁸ A ASEA é calculada por meio da Equação (5), que utiliza o valor experimental de carga (Q) obtido pela integração do pico de redução da monocamada de óxido de paládio (PdO) na ausência de etanol, dividido pela densidade de carga associada à redução do PdO.⁷⁹ Subsequentemente, a área

superficial específica (S) é determinada a partir da ASEA e da massa do catalisador (q), conforme a Equação (6):

$$ASEA = \frac{Q}{424 \mu C c m^{-2}} \quad (5)$$

$$S = \frac{ASEA}{q} \quad (6)$$

4.4.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP-OES)

As análises para determinação da composição elementar das amostras foram conduzidas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP-OES). O ICP-OES destaca-se como uma das metodologias instrumentais mais adequadas para a quantificação do paládio em diversas matrizes amostrais.⁸¹ O procedimento ocorreu no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília, em Brasília (DF).

4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão para obter imagens de alta resolução da microestrutura interna de algumas amostras. Este procedimento de obtenção foi realizado nas instalações do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás, em Goiânia (GO). Posteriormente, o tratamento e a análise foram realizados com o auxílio do software ImageJ (do National Institutes of Health).

4.5. Análises estatísticas

Embora a observação da média dos dados ofereça uma perspectiva inicial, ela é insuficiente para a obtenção de conclusões robustas em análises científicas, dada a inerente variabilidade dos dados experimentais, influenciada por fatores como erros de medição, variações nas condições experimentais e diferenças entre amostras. Os testes estatísticos permitem determinar a significância estatística das diferenças observadas, generalizar os resultados da amostra para a população total com um nível de confiança definido e fornecer critérios objetivos para a tomada de decisões,

reduzindo a subjetividade na interpretação dos resultados. Para este estudo, os testes estatísticos foram realizados com nível de significância de 5%.

Os testes de Shapiro-Wilk e de Levene avaliam características específicas dos dados, garantindo a confiabilidade das conclusões estatísticas. O teste de Shapiro-Wilk avalia se os dados seguem uma distribuição normal e o teste de Levene verifica se a dispersão dos dados é semelhante entre os grupos comparados. As análises foram conduzidas utilizando os testes estatísticos análise de variância (ANOVA) para avaliar a existência de diferença estatisticamente significativa entre as médias da quantidade de hidrogênio gerada.⁸²

ANOVA é um teste paramétrico que assume que os dados seguem uma distribuição normal e que as variâncias entre os grupos são homogêneas. Nos casos em que houve diferença entre pelo menos dois materiais, foi utilizado o teste de comparação múltipla de Tukey⁸³, os catalisadores foram então classificados em grupos distintos, representados por letras. Catalisadores identificados com a mesma letra não apresentam diferenças significativas de desempenho entre si. Por outro lado, catalisadores com letras distintas apresentam desempenhos estatisticamente distintos. Em termos práticos, essa categorização permite identificar os eletrocatalisadores de desempenho superior.

4.6. Eletrolisador ácido-alcálico

4.6.1. Camadas catalíticas

As camadas catalíticas, foram confeccionadas por deposição via pintura, com tinta catalítica, em uma das faces de um tecido de fibra de carbono. Após essa aplicação, a fibra de carbono exibe duas superfícies: uma que corresponde à camada catalítica, em contato direto com a membrana de troca catiônica, e a face oposta, que constitui a camada difusiva. Ambas possuem diâmetro de 16 mm, totalizando uma área de 2,01 cm². O cátodo empregou 0,5 mg cm⁻² de platina comercial (Premetek Co.) em uma camada microporosa (NovoCell), enquanto no ânodo, foram utilizados os catalisadores de paládio de melhor desempenho na EOE, com uma carga catalítica de 2,0 mg cm⁻², em uma camada aberta (Zoltek Z PX30). A camada microporosa no

cátodo é empregada para evitar o desprendimento do catalisador pela geração de hidrogênio, durante a operação, atuando como uma camada protetora.

4.6.2. Tinta catalítica

A formulação da tinta catalítica é um processo meticuloso e essencial para o desempenho final do eletrocatalisador. Para o ânodo, a tinta é preparada pela combinação da massa de catalisador necessária para alcançar a carga metálica de $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$, com uma emulsão de Nafion® a 5% em peso (Ion Power) e 250 μL de uma solução de álcool isopropílico a 2%. A homogeneização completa da mistura é assegurada por meio de um banho ultrassônico. A aplicação da tinta catalítica ocorre por meio de pintura sobre a camada difusora. O método de deposição envolve sucessivas pinceladas cruzadas (90°), aplicadas com a auxílio de uma manta de aquecimento a 50°C e de uma lâmpada incandescente para facilitar a volatilização do solvente. Conforme a pintura foi realizada, houve a necessidade de adicionar gotas de uma solução de álcool isopropílico a 70%. O preparo do eletrodo é concluído com uma etapa de secagem final em estufa a 70°C . O cátodo é confeccionado por um processo análogo utilizando Pt/C 20% em massa (Premetec Co.), e solução de álcool isopropílico 70%. Os cálculos detalhados das massas de catalisador e do volume de Nafion® necessários são apresentados a seguir (Equações 7 a 10).

$$m_{Pd} = \frac{2,01 \text{ cm}^2 \times 2,0 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}}{20\%} = 20,1 \text{ mg Pd (20\%)} \quad (7)$$

$$V_{nafion, Pd} = \frac{10\% \times 20,1 \text{ mg}}{5\% \times 860 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} = 46,7 \times 10^{-3} \text{ mL} = 46,7 \mu\text{L nafion} \quad (8)$$

$$m_{Pt} = \frac{2,01 \text{ cm}^2 \times 0,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}}{20\%} = 5,0 \text{ mg Pt (20\%)} \quad (9)$$

$$V_{nafion, Pt} = \frac{10\% \times 5,0 \text{ mg}}{5\% \times 860 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}} = 11,7 \times 10^{-3} \text{ mL} = 11,7 \mu\text{L nafion} \quad (10)$$

4.6.3. Membrana iônica

No sistema eletrolítico, utilizou-se a membrana de troca catiônica Nafion® NR-211 (Ion Power). O pré-tratamento consistiu na seguinte sequência de passos: primeiro, a membrana foi cortada em formato quadrado de 2 cm. Seguiu-se a fervura em solução de peróxido de hidrogênio 3%, com subsequente fervura em água deionizada. A membrana foi então fervida em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e finalizou-se com mais uma fervura em água deionizada. Cada fervura teve duração de 1 hora. As membranas pré-tratadas foram armazenadas em solução de KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

4.6.4. Montagem do eletrolisador

A montagem da célula unitária para reforma de etanol (Figura 13) iniciou-se com a placa inferior de aço inoxidável. Sobre essa base, posicionou-se um espaçador de grafite, seguido por uma placa de grafite. O núcleo da célula, formado pelo conjunto membrana-eletrodo (MEA), foi cuidadosamente alinhado sobre essa placa. Este MEA compreende o eletrodo anódico, a membrana de Nafion® e o eletrodo catódico, dispostos em contato íntimo.⁸⁴ A sequência de componentes foi então repetida simetricamente para fechar a célula: uma placa de grafite, seguida de um segundo espaçador de grafite. Finalmente, a placa de aço inoxidável superior foi instalada para completar a estrutura. O fechamento mecânico da célula foi realizado por meio de quatro parafusos posicionados nas extremidades das placas de aço inoxidável. Para garantir uma compressão uniforme e controlada em todo o conjunto, cada parafuso foi apertado com um torquímetro, aplicando-se um torque de 3,0 Nm.

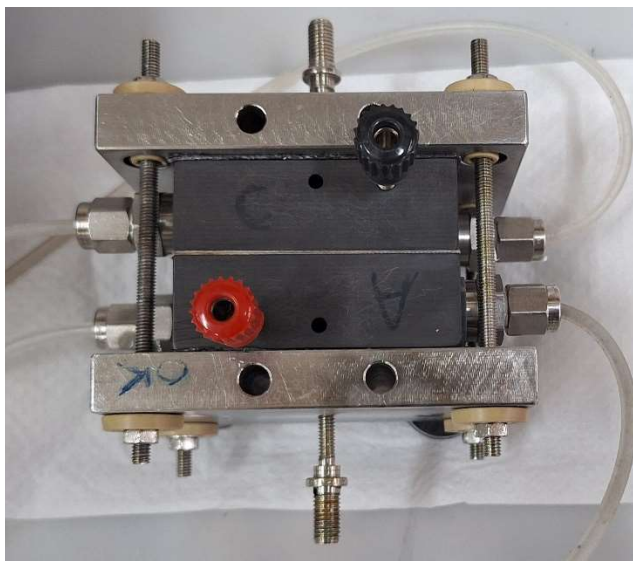


Figura 13 - Célula unitária para eletroreforma de etanol.

O sistema de eletroreforma de etanol é composto por uma célula unitária, por bombas peristálticas e por recipientes de alimentação. Estes últimos contêm as soluções anódicas, constituídas por uma mistura de KOH $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e catódicas, H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrolisador operou em regime de recirculação contínua em todos os ensaios, como evidenciado na Figura 14.

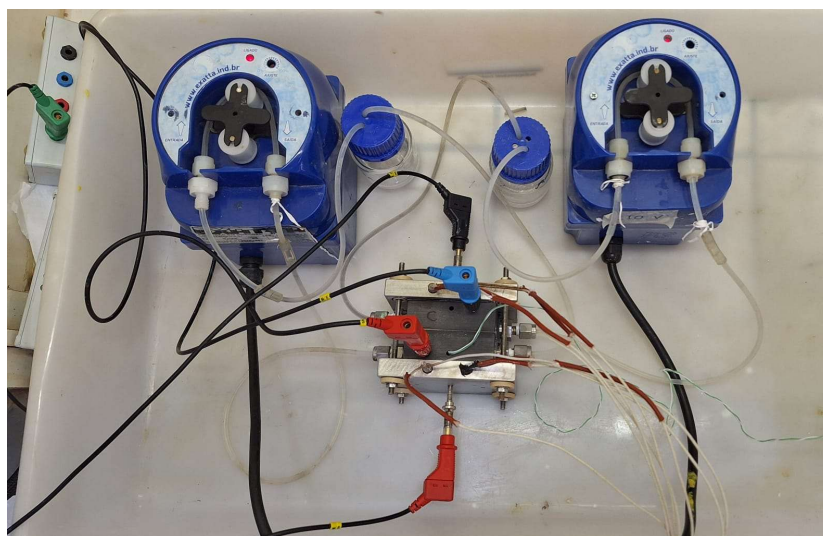


Figura 14 - Sistema de eletroreforma do etanol.

4.6.5. Potenciometria de Varredura Linear (LSP)

A potenciometria de Varredura Linear, do inglês *Linear Sweep Potentiometry* (LSP), é uma técnica eletroquímica similar à Voltametria de Varredura Linear, porém

empregada no modo galvanostático. Nesse procedimento, a corrente elétrica aplicada à célula é variada linearmente, concomitantemente, o potencial elétrico resultante que se desenvolve nos eletrodos é monitorado e registrado em função da corrente imposta, resultando em uma curva de polarização (potencial vs. corrente). Os ensaios foram realizados em, no mínimo, 3 réplicas, na faixa de corrente de 0 A a 1 A e na taxa de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, com potencial máximo de 1,2 V. Os experimentos foram realizados em modo de reciclo, nas temperaturas de 30, 50, 70 e 90 °C, além de uma vazão de aproximadamente $1,3 \text{ mL s}^{-1}$.

4.6.6. Cronoamperometria

A potência máxima em operação espontânea, determinada pelas curvas de polarização, foi empregada como potencial fixo na cronoamperometria. Os ensaios de cronoamperometria foram conduzidos no eletrolisador por durações específicas de 1, 3 e 6 horas, a 70 °C, utilizando eletrólitos anódicos com volume de 10 mL. Após o término de cada ensaio, as soluções anódicas foram coletadas e armazenadas para posterior separação, identificação e quantificação dos produtos de oxidação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

4.6.7. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A quantificação dos produtos foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), utilizando um sistema UFLC Shimadzu® acoplado a detectores de índice de refração (RID-20A) e UV-VIS. Utilizou-se uma coluna de troca iônica C-610H preenchida com poliestireno divinilbenzeno sulfonatado (Supercogel™, 30 cm x 7,8 mm), precedida por uma pré-coluna (Supelguard™, 5 cm x 4,6 mm). A fase móvel consistiu em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 , com fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e a coluna foi mantida a uma temperatura de 60 °C e pressão de 22 kgf cm^{-2} . O volume de amostra injetado foi de 5 μL , utilizando um sistema de amostragem automatizado. Antes da análise, as amostras foram diluídas 1:50 em água destilada. Este procedimento foi essencial para a preservação da integridade da coluna cromatográfica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de facilitar a apresentação e a discussão subsequente dos resultados, estes serão apresentados seguindo as mesmas etapas propostas na metodologia da dissertação. Como parâmetro para estabelecer quais variáveis possuem um impacto significativo sobre a performance do material preparado na EOE, escolheu-se o número de mols de hidrogênio produzidos durante as curvas de EOE na varredura anódica, obtidas na célula de vidro de três eletrodos, indiretamente, assumindo-se que no cátodo é gerado apenas hidrogênio segundo a lei de Faraday (Equação 11), onde z é o número de elétrons envolvidos no desprendimento de hidrogênio ($2 e^-$), A é a área de integração do pico de oxidação de etanol, e F é a constante de Faraday ($96500 \text{ C/mol } e^-$).

$$n_{H_2} = \frac{A}{zF v_{\text{varredura}}} \quad (11)$$

O número de mols de H_2 pode ser transformada em volume em condições padrão de pressão e temperatura através do volume molar, cujo valor é $24,2 \text{ L mol}^{-1}$, estimado pela equação dos gases ideais. Finalmente, o volume de H_2 em condições STP é normalizado pela massa de Pd depositado, expressando o rendimento em $\text{L STP } H_2 \text{ por g}^{-1}$ de Pd. Todas as medidas voltamétricas foram realizadas, ao menos, em triplicata.

5.1. Etapa 1. Influência da concentração de ácido fórmico e o pH

5.1.1. Volume de H_2 produzido

A Figura 15 apresenta o potencial H_2 produzido a partir da EOE para cada condição de síntese, variando a concentração de ácido fórmico e o pH. Os resultados mostram diferenças evidentes na performance em termos de pH e de concentração de fórmico, com maior influência da primeira variável. Aplicou-se testes estatísticos para determinar quais amostras ou grupos de amostras apresentam diferenças significativas. Para este fim, utilizou-se o teste ANOVA de dois fatores, com nível de significância de 5% ($p < 0,05$), para analisar os efeitos do pH e da concentração de ácido fórmico, bem como as interações entre ambos, e o teste de Tukey. Antes da aplicação da ANOVA, a normalidade da distribuição dos dados, bem como a

homogeneidade das variâncias, foi confirmada pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene. Os resultados do teste de ANOVA são apresentados na Tabela 2. Para um nível de significância de 5%, o pH e a concentração de fórmico influenciam a formação de hidrogênio, e há interações entre ambos. Entretanto, pelos valores de F e p, fica evidente que o parâmetro que mais impacta o desempenho é o pH, seguido da concentração de ácido fórmico e, por fim, das interações entre ambos. A Figura 15 evidencia isto graficamente, com uma queda sensível quando o pH é reduzido até o valor natural, em comparação com a redução menor observada quando a concentração de ácido fórmico é alterada. Este comportamento diferencial também serve para corroborar a existência de interações entre os dois parâmetros.

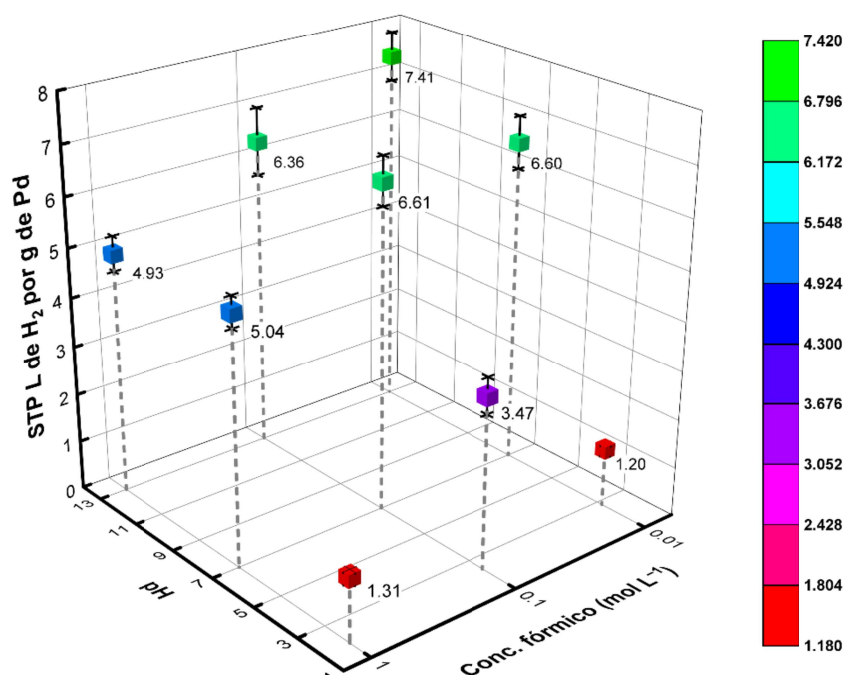


Figura 15 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd produzidos sob diferentes condições operacionais.

Tabela 2 – Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de dois fatores aplicada à produção de hidrogênio

Parâmetro	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
pH	2	107,10	53,55	86,46	$1,43 \cdot 10^{-10}$
Concentração de fórmico	2	14,97	7,49	12,09	$3,61 \cdot 10^{-4}$
Interação	4	10,19	2,55	4,11	0,01364
Modelo	8	137,81	17,23	27,81	$3,30 \cdot 10^{-9}$
Error	20	12,39	0,619		
Total corrigido	28	150,19			

Os resultados do teste de Tukey são apresentados na Tabela 3. Estes evidenciam a existência de dois extremos: de um lado, o experimento realizado a pH 13 e com concentração de ácido fórmico de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; de outro lado, o experimento a pH natural com a mesma concentração de ácido fórmico. O agrupamento mostra também o efeito benéfico da operação em condição de neutralidade ou pH alcalino, sem diferença significativa entre $0,01$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Como pontos de referência, selecionaremos para a discussão os materiais Pd/C 9 (A), Pd/C 5 (AB), Pd/C 4 (ABC), Pd/C 2 (CD) e Pd/C 3 (E).

Tabela 3 – Agrupamento das diferentes variáveis por influência através do teste de Tukey

Nomenclatura	pH	Concentração de fórmico (mol L^{-1})	Média	Agrupamento	
Pd/C 9	13	0,01	7,41	A	
Pd/C 5	7	0,1	6,61	A	B
Pd/C 6	7	0,01	6,60	A	B
Pd/C 8	13	0,1	6,36	A	B
Pd/C 4	7	1	5,04	A	B C
Pd/C 7	13	1	4,93	B	C
Pd/C 2	Natural	0,1	3,47		C D
Pd/C 1	Natural	1	1,31		D E
Pd/C 3	Natural	0,01	1,20		E

5.1.2. Difração de raios X

Observou-se, para todos os materiais, um pico em que 2θ equivale ao valor de 25° está relacionado ao suporte de carbono Vulcan XC-72R e picos em $40,1^\circ$, $46,6^\circ$, $68,1^\circ$, $82,1^\circ$ e $86,7^\circ$ correspondem aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Dessa maneira, pode-se observar a estrutura cristalina característica cúbica de face centrada do paládio⁸⁵. As nanopartículas de Pd são policristalinas, dominadas por facetas (111).

Na Figura 16 são apresentados os difratogramas correspondentes aos catalisadores listados na seção anterior. A partir dos dados do pico 220, situado aproximadamente em 68° , é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos. Dadas a simplicidade, a rapidez e a robustez da análise, os resultados são apresentados para todos os catalisadores. Como se pode observar, há uma relação aparente entre o hidrogênio produzido e o tamanho do cristalito, pois os materiais mais produtivos apresentam cristalitos menores (Figura 17). Embora o tamanho do cristalito não necessariamente coincida com o tamanho médio da partícula, este parâmetro pode

servir para obter uma ideia aproximada desse tamanho. Neste sentido, o tamanho de partícula (ou cristalito) se relaciona à área superficial por meio de uma relação inversamente proporcional ao diâmetro (para partículas esféricas, como as nanopartículas policristalinas, $6/D$). Na Figura 18, apresenta-se a relação entre o hidrogênio produzido e a área superficial. Como se pode observar, existe uma relação linear aproximada entre ambos os parâmetros, o que indica uma correlação significativa, mostrando que a variação da área superficial com o pH, especialmente, e, em menor medida, a concentração de ácido fórmico influencia diretamente na performance catalítica.

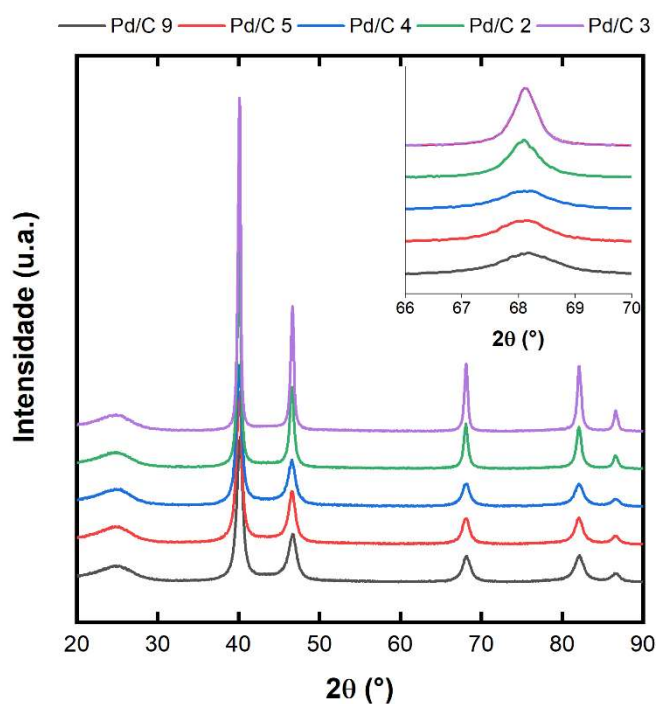


Figura 16 – Difratogramas dos catalisadores de referência.

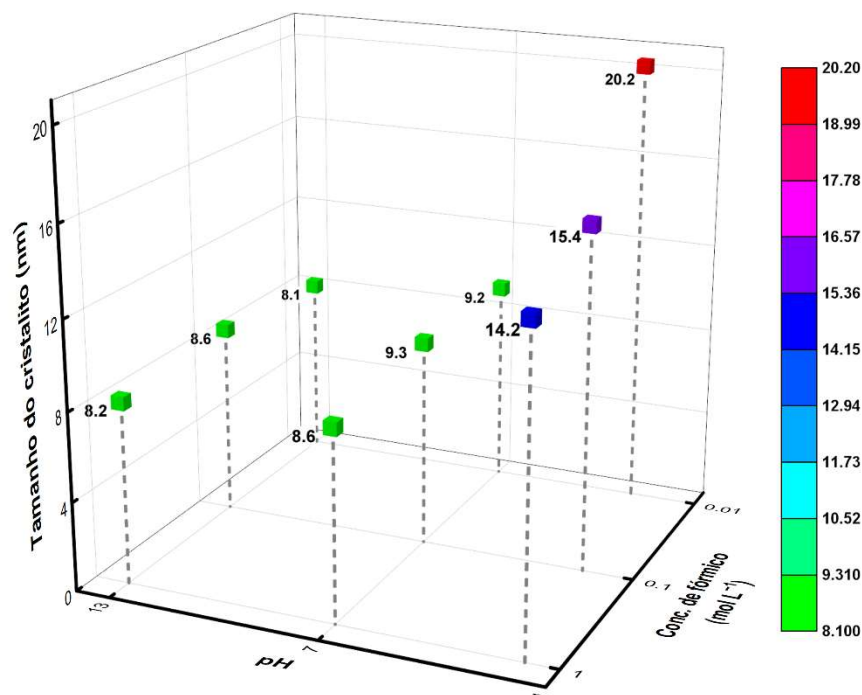


Figura 17 – Tamanhos médios dos cristalitos para os diferentes catalisadores.

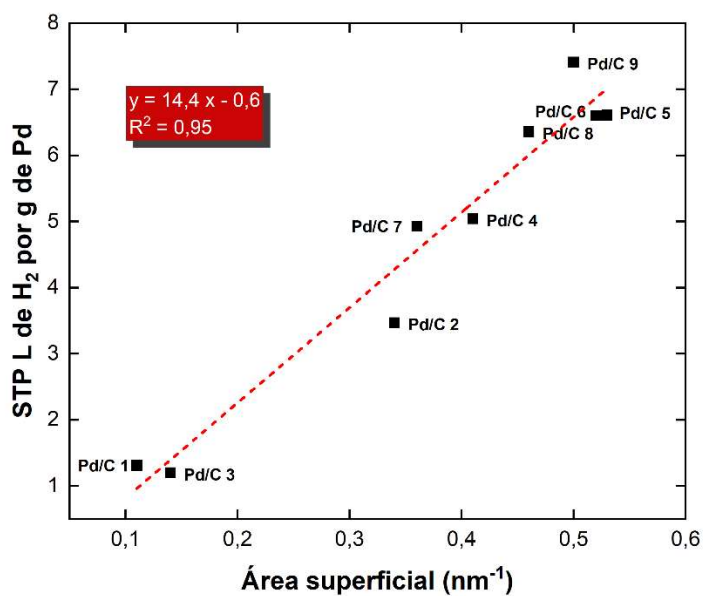


Figura 18 – Relação entre a área superficial e o volume de H₂ produzido.

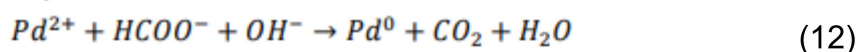
A análise dos resultados evidencia que o principal parâmetro que altera o tamanho médio do cristalito é o pH, que, em meio ácido, conduz à formação de partículas maiores do que em meio neutro ou alcalino. Para entender este comportamento, devemos considerar a dissociação do ácido fórmico ($pK_a = 3,75$) para

estimar a fração de formiato (HCOO^-) presente em relação à concentração total de ácido fórmico (Tabela 4).

Tabela 4 – Concentração de formiato para as diferentes concentrações totais de ácido fórmico e pH

		Concentração de fórmico (mol L^{-1})		
		1	0,1	0,01
pH	Natural	0,01514	0,004402	0,001303
	7	0,9997	0,09996	0,009995
	13	1	0,1	0,01

Para a discussão dos resultados, consideraremos que a espécie efetiva na redução do Pd(II) presente em solução é o formiato, através da reação representada esquematicamente na equação 12.⁸⁶



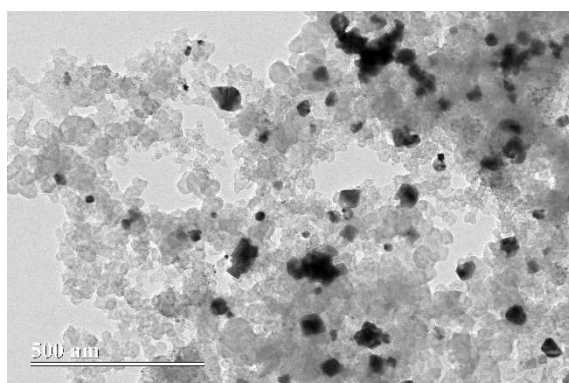
No pH natural, a fração de formiato presente é baixa, o que pode levar a uma redução lenta e, portanto, à formação de poucos núcleos que podem crescer mais, o que explica os maiores tamanhos de cristal. O aumento da concentração de ácido fórmico provoca um aumento concomitante da concentração de HCOO^- , acelerando a redução e favorecendo o surgimento de um maior número de núcleos que crescem em menor medida. Por outro lado, seguindo a discussão apresentada por Wang *et al.*⁸⁷ sobre o preparo de nanopartículas de Pd por redução com ácido fórmico em diferentes concentrações, uma maior concentração de ácido fórmico pode favorecer a corrosão parcial das nanopartículas de Pd, resultando na diminuição do tamanho. Nos pH 7 e 13, a fração de formiato praticamente coincide com a concentração total de ácido fórmico, o que provoca, em grande medida, a aceleração na redução do Pd(II), gerando muitos núcleos que não crescem tanto quanto no pH natural (tamanhos na faixa de 8-9 nm). Neste caso, o tamanho da partícula é limitado pela taxa de nucleação. Dado o excesso de HCOO^- frente ao Pd, o processo torna-se dependente apenas da concentração de paládio disponível. No caso da pequena redução de tamanho entre pH 7 e pH 13, o leve incremento na fração de formiato, assim como o Pd, adicionado como PdCl_4^{2-} , ainda em pH 7 pode se encontrar na forma $\text{PdCl}_{4-x}(\text{OH})_x^{2-}$, enquanto em pH 13, encontra-se como $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$, menos estável que o complexo clorado.⁸⁶ Isto pode favorecer uma nucleação ligeiramente mais intensa e, conseqüentemente, tamanhos de cristal ligeiramente inferiores. Por último, em pH 13, pode haver estabilização eletrostática das nanopartículas de Pd, que podem adsorver

OH^- em sua superfície, reduzindo o fenômeno de agregação e coalescência que pode ocorrer em pH mais baixos.

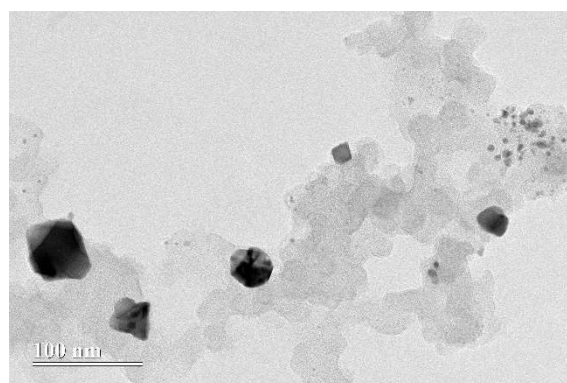
5.1.3. Imagens de MET

Para confirmar os tamanhos médios das partículas, bem como sua morfologia, realizaram-se micrografias dos materiais. Neste caso, por limitações financeiras no número de amostras a serem realizadas, selecionaram-se apenas duas amostras, Pd/C 2 e Pd/C 9, cujas imagens são apresentadas na Figura 19.

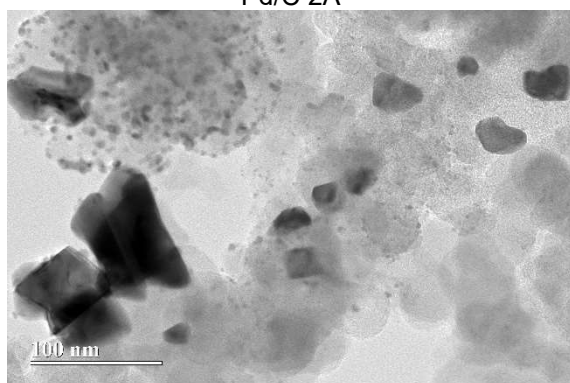
As observações das imagens de MET dos dois materiais trazem alguns detalhes relevantes:



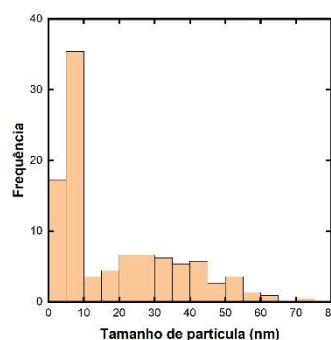
Pd/C 2A



Pd/C 2B



Pd/C 2C



Distribuição de tamanhos Pd/C 2

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 2 e 9 (continua).

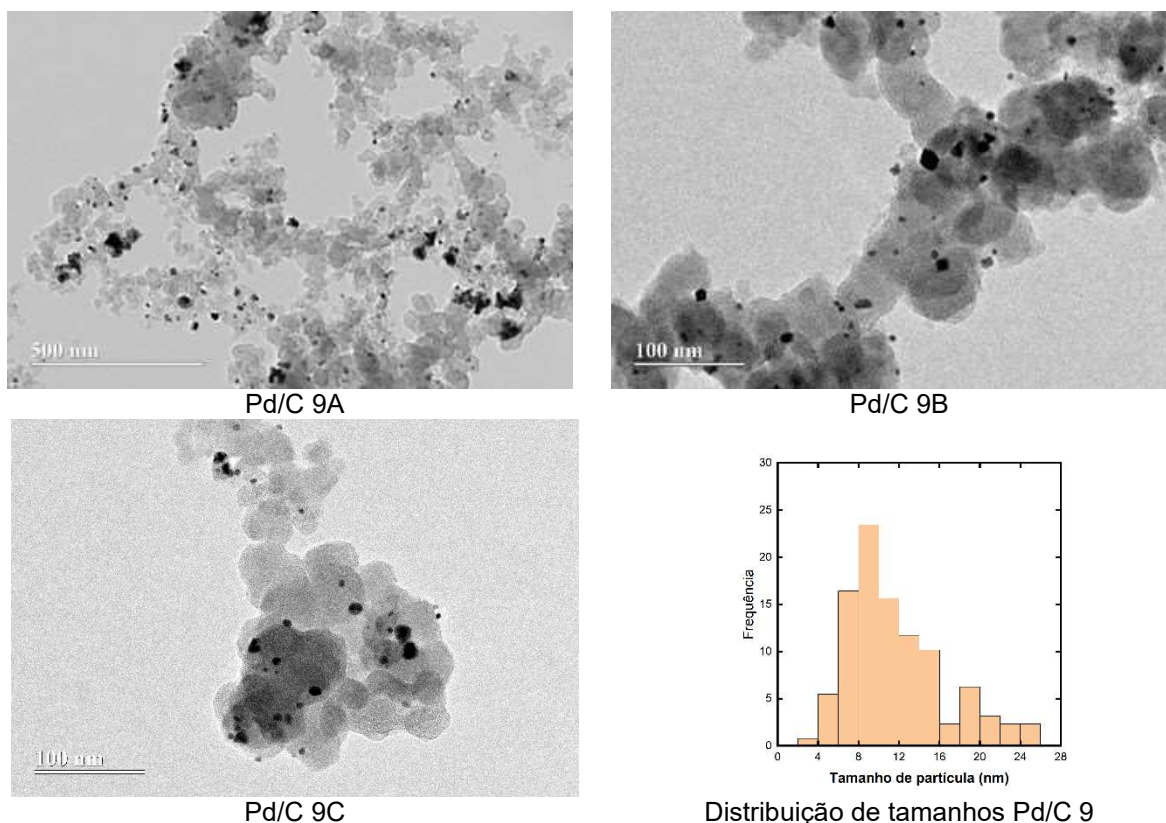


Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 2 e 9 (conclusão).

- O material 2 apresenta partículas de grande tamanho, acima de 20 nm, com orientações relativamente definidas, e uma segunda distribuição de partículas de menor tamanho, na faixa de 8-15 nm, com distribuição aparentemente bimodal. A cinética lenta pode ser responsável por este fenômeno, com uma parte dos átomos de Pd^0 em solução formando novos núcleos e outra parte fazendo crescer lentamente as partículas já formadas. Por outro lado, como citado anteriormente, o meio ácido pode favorecer a dissolução de alguma fração das partículas menores (mais instáveis por apresentarem maior área superficial) e a consequente re-redução das partículas maiores.
- O material 9 apresenta uma distribuição de tamanho de partículas relativamente mais homogênea, sem a presença de duas distribuições distintas. A nucleação mais rápida em pH alcalino, assim como o maior poder redutor do formiato, leva à distribuição mais homogênea e de menor tamanho observada nos materiais Pd/C 9.

Estes resultados confirmam, qualitativamente, as observações sobre os tamanhos de cristal apresentados na seção anterior.

5.1.4. Confirmação da composição por ICP-OES

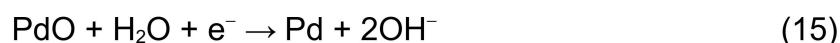
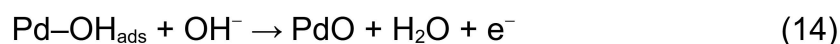
A Tabela 5 apresenta as porcentagens de Pd nos materiais Pd/C 2, 5 e 9. Como se pode observar, todos os valores são próximos dos valores nominais, confirmando a capacidade do ácido fórmico, independentemente da condição de síntese.

Tabela 5 – Porcentagem de Pd presente no catalisador

Material	Porcentagem em massa de Pd
Pd/C 2	20,1
Pd/C 5	20,0
Pd/C 9	20,0

5.1.5. Voltametria cíclica em meio alcalino

Na Figura 20, apresentam-se os voltamogramas cíclicos, na ausência de etanol, normalizados pela massa de catalisador depositada. O padrão observado é típico das nanopartículas de paládio. Na varredura positiva, a oxidação do hidrogênio absorvido ocorre em 0,1 V (pico A₁), enquanto o hidrogênio adsorvido é oxidado na faixa de 0,2 a 0,6 V (picos A₂ e A₃). A oxidação da superfície do paládio ocorre em torno de 0,75 V vs. EPH durante a varredura anódica, conforme as equações (13) e (14). Em seguida, na varredura catódica, a redução do óxido de paládio ocorre em torno de 0,66 V vs. EPH (B₁), conforme a Equação (15). Na varredura negativa, a reação de evolução de hidrogênio, próxima de 0,01 V, é representada pelo pico B₁. Já os picos B₂ e B₃ estão associados, respectivamente, à absorção e à adsorção de H₂.⁸⁸



A partir do pico de redução do óxido de paládio é possível estimar a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) exposta pelos diferentes catalisadores mediante a equação 16, onde A_{PdO} é a área correspondente ao pico de redução, e Q_{PdO} é a carga específica associada ao processo de redução do PdO (0,42 mC cm⁻² de Pd).

$$\text{ASEA} = \frac{A_{\text{PdO}}}{v_{\text{varredura}} Q_{\text{PdO}}} \quad (16)$$

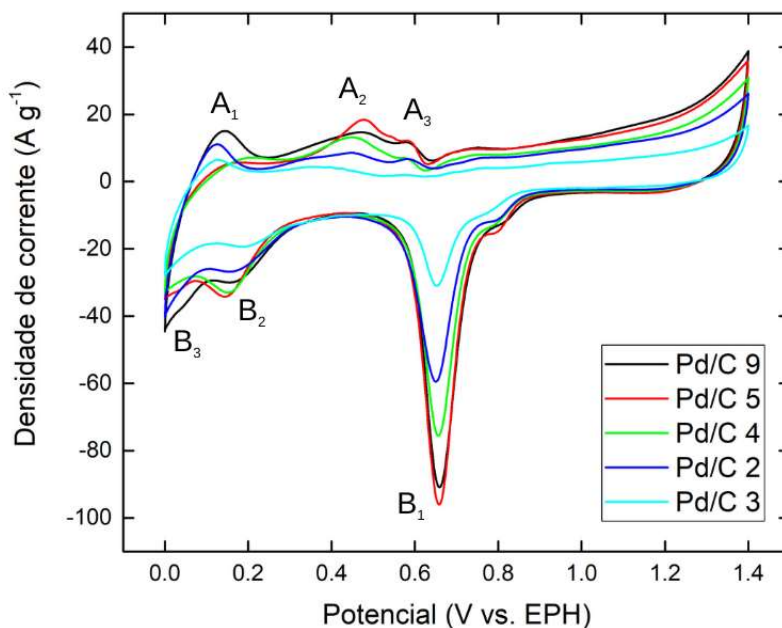


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores selecionados.

A Figura 21(a) apresenta os valores da ASEA dos catalisadores apresentados na Figura 20. Como esperado, os materiais com os maiores tamanhos de cristal apresentam as menores áreas superficiais, evidenciando uma correlação direta entre ambos (Figura 21(b)). Por sua vez, isso impacta a geração de hidrogênio, já que a maior ASEA permite expor mais área catalítica à EOE (Figura 21(c)).

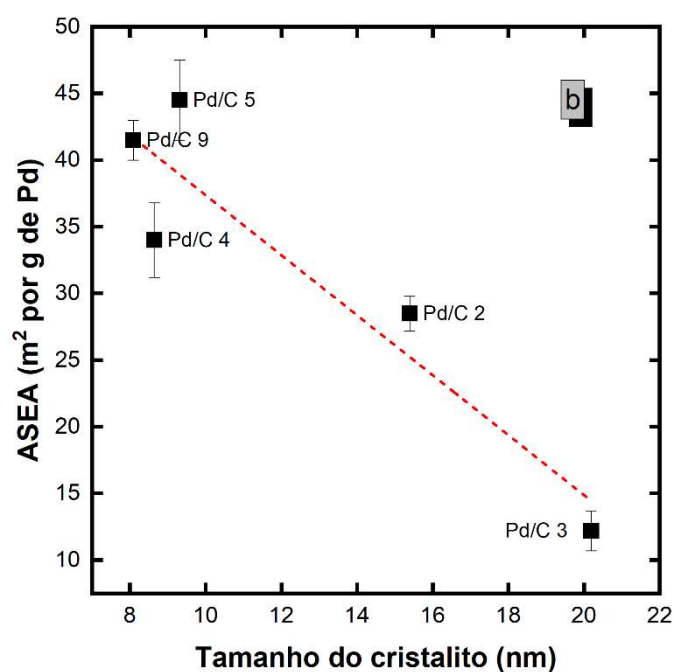
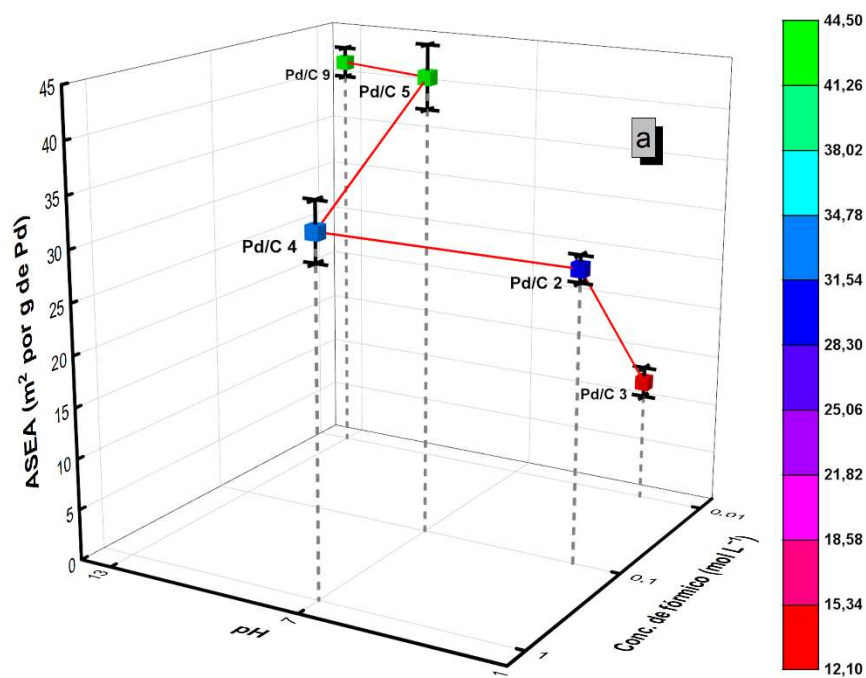


Figura 21 – (a) Valores da ASEA para os materiais preparados nas diferentes condições de síntese; (b) relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito; e (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (continua).

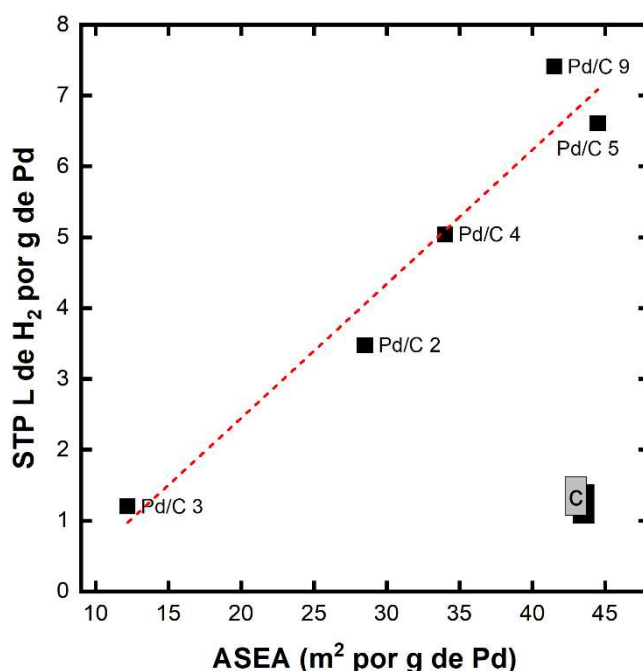


Figura 21 - (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (conclusão).

5.1.6. Curvas de oxidação de etanol

Para finalizar a sequência de experimentos da etapa 1, a Figura 22 apresenta as curvas de oxidação de etanol correspondentes aos cinco catalisadores selecionados no primeiro bloco de resultados. Como se percebe, há diferenças evidentes nas performances dos diferentes materiais, exceto os materiais 9 e 5, cujos perfis são semelhantes. Isto, novamente, reflete a influência que o método de síntese exerce sobre o desempenho eletroquímico dos materiais preparados, cuja principal influência decorre dos diferentes tamanhos de cristal/partículas obtidos. Para melhor quantificação dos parâmetros característicos do processo de EOE, o potencial *onset* (E_{onset} , início do processo de EOE, determinado a partir do plot em escala log da densidade de corrente, em que se observa um incremento praticamente vertical da densidade de corrente com o potencial) e a densidade de corrente máxima são apresentados na Figura 23. Os resultados mostram a excelente predisposição dos materiais Pd/C 9 e Pd/C 5 para a EOE, resultando em valores menores de potencial de início, assim como correntes máximas maiores, caracterizando os materiais com os menores tamanhos de cristal/partícula. Este comportamento já foi reportado por Zhou

e Lee,⁸⁹ associado à maior presença de defeitos estruturais, como arestas, cantos, dentro da estrutura do nanocristal, locais onde as menores forças de adsorção podem favorecer o início da EOE a potenciais menores comparados com as partículas maiores. Já partículas maiores apresentam mais átomos em planos mais estáveis (ex., terraços 111), os quais são menos ativos, o que resulta em um menor potencial de *onset*. Em termos da densidade de corrente máxima, observa-se uma tendência de incremento com o menor tamanho do cristal, justificada pelo aumento da área superficial exposta, como se aprecia na Figura 23(c).

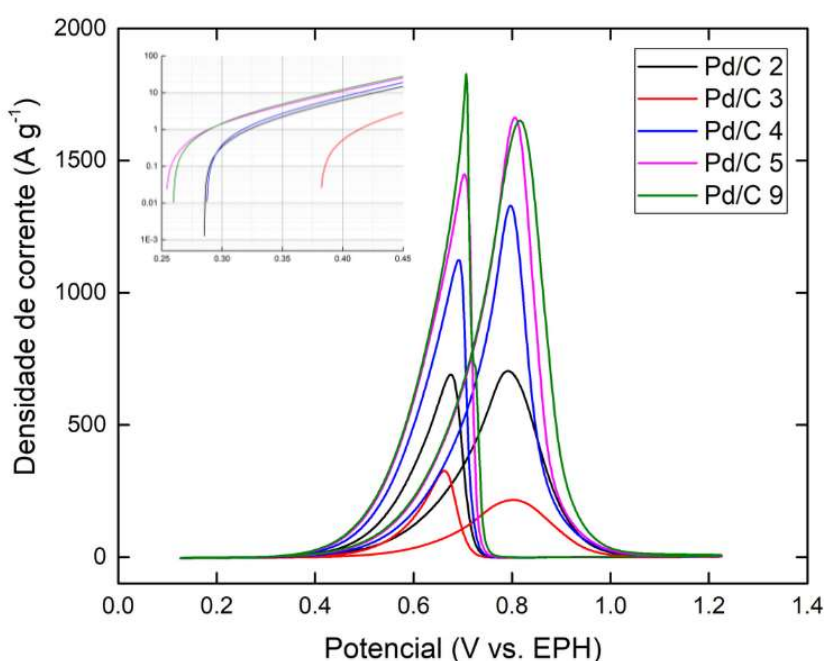


Figura 22 – Curvas de oxidação de etanol para os diferentes catalisadores (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

Em conclusão, os resultados apresentados referentes à influência da concentração de ácido fórmico e o pH usado durante a síntese das nanopartículas de Pd suportadas no carbono, é evidente que estes parâmetros influem fundamentalmente no tamanho médio do cristalito, resultando em condições mais favoráveis quando usado o pH 7 ou 13, com um impacto muito menor da concentração de ácido fórmico. Em princípio, poderia selecionar-se como condição mais adequada para as próximas etapas o pH de 13 e a concentração de ácido fórmico de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Pd/C 9). Entretanto, devido à pouca diferença com o material Pd/C 5 (pH 7 e concentração de fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), escolheu-se este último do ponto de vista tecnoeconômico, pelo fato de operar em condições neutras, com menores exigências

na escolha dos materiais, maior facilidade de tratamento do efluente eventualmente gerado, maior segurança e facilidade de manuseio.

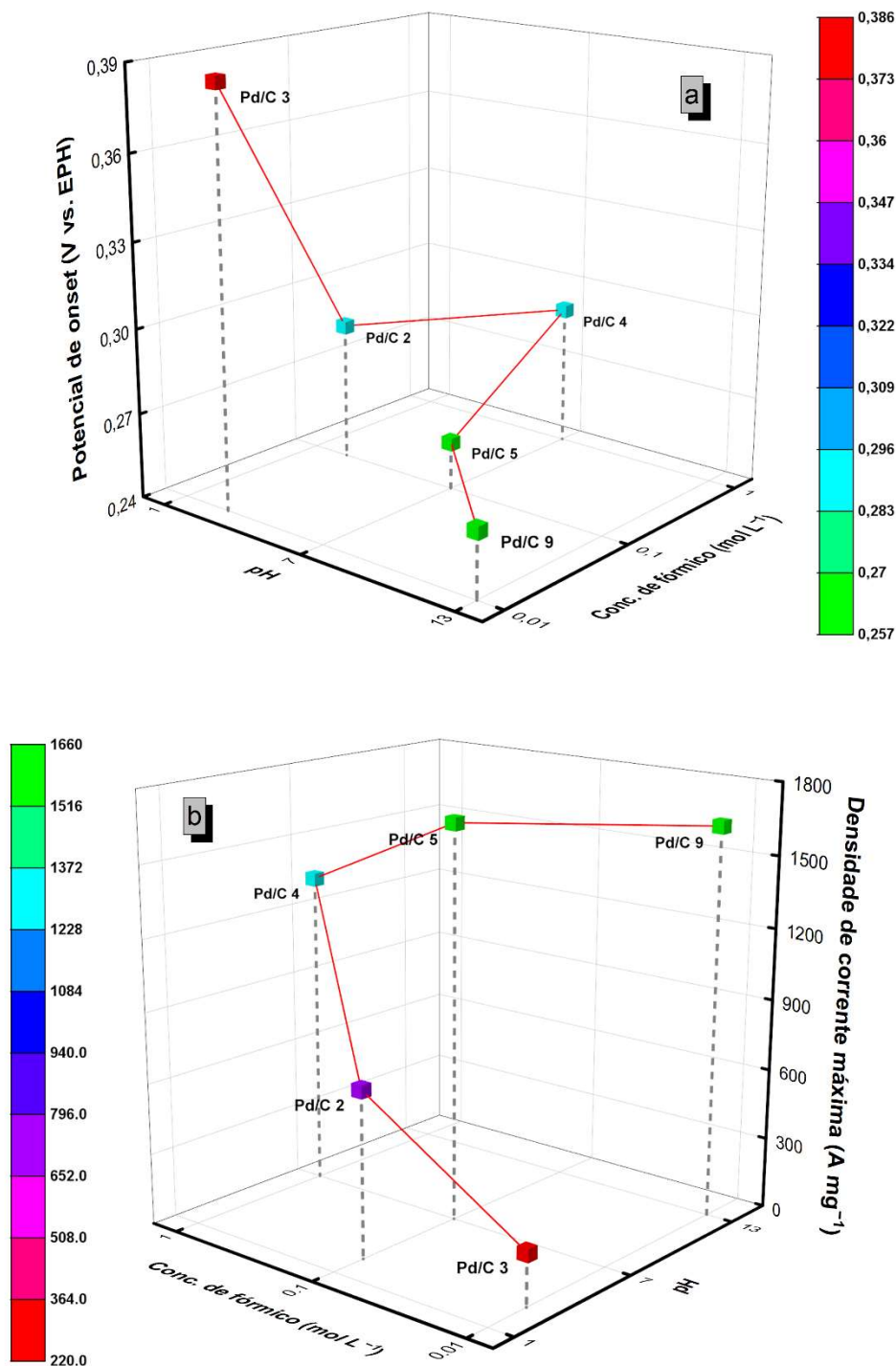


Figura 23 – Valores: (a) do potencial *onset*, (b) da densidade de corrente máxima para os diferentes catalisadores, e (c) representação da dependência entre o tamanho do cristal e a densidade de corrente máxima (continua).

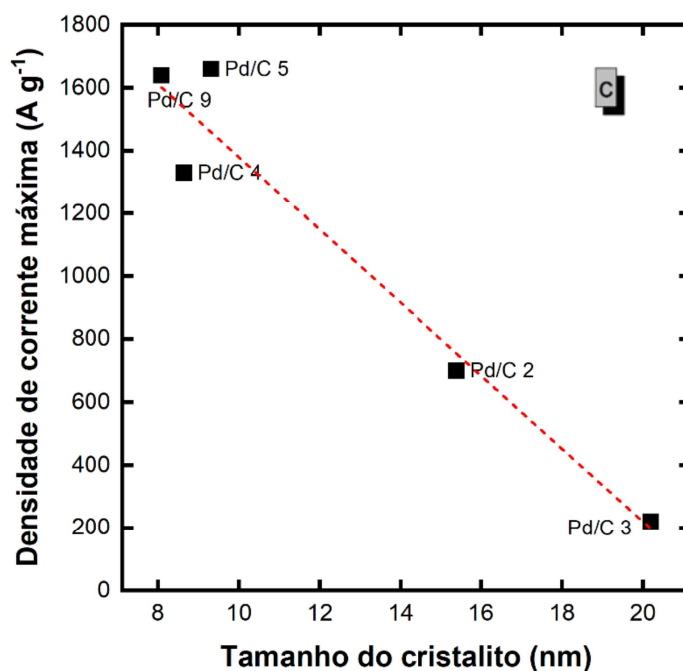


Figura 23 - (c) representação da dependência entre o tamanho do cristal e a densidade de corrente máxima (conclusão).

5.2. Etapa 2. Influência da razão molar brometo/paládio

O brometo desempenha um papel fundamental como agente protetor na síntese de nanopartículas metálicas,⁹⁰ dentre elas, o paládio,^{91,92} levando a uma redução do tamanho de partícula quando aplicado à redução com borohidreto de sódio. É por este motivo que se optou por fazer o estudo deste parâmetro a partir do material fabricado com ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹ e pH 7. As razões molares Br⁻/Pd analisadas foram 0,5, 1, 1,5 e 2.

5.2.1. Volume de H₂ produzido

A Figura 24 apresenta a produção de H₂ para cada razão Br⁻/Pd. Como se pode observar, um incremento deste parâmetro até uma razão equimolar aumenta a quantidade de H₂ produzida, após o qual se observa uma aparente estabilização (oscilação entre 1,5 e 2). Pelo teste de ANOVA de um fator, com nível de significância de 5%, verifica-se a normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk. Os resultados do teste de ANOVA são apresentados na Tabela 6. Para um nível de significância de 5%, a razão molar Br⁻/Pd influencia a geração de hidrogênio.

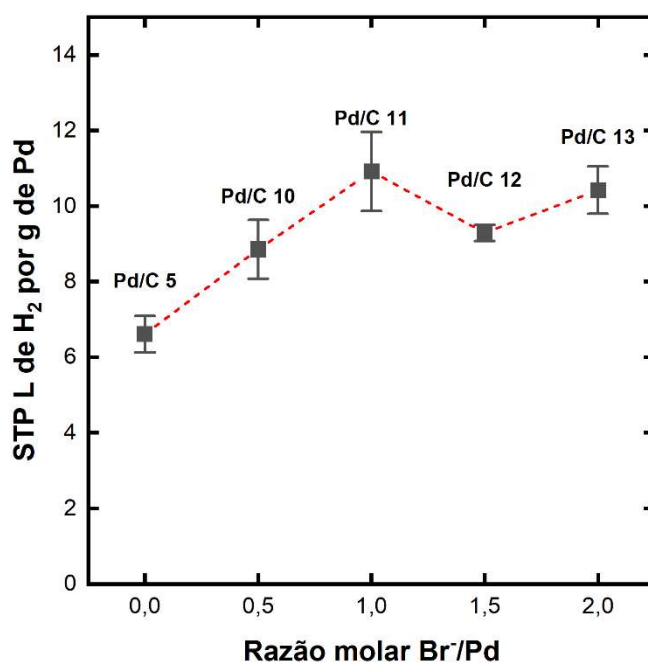


Figura 24 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes razões molares Br⁻/Pd.

Tabela 6 – Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada a razão Br⁻/Pd

Parâmetro	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	4	44,90	11,22	6,309	0,00405
Error	14	24,91	1,779		
Total corrigido	18	69,80			

Os resultados do teste de Tukey são apresentados na Tabela 7. Dois grupos são formados com base na produção de H₂, com diferenças significativas entre os materiais 11 e 13, em comparação ao material 5. Em função disso, foi selecionado, para os seguintes estudos de caracterização, o material Pd/C 11, com o melhor desempenho, o material Pd/C 10, intermediário, comparado ao material sem brometo, Pd/C 5.

Tabela 7 – Agrupamento das diferentes variáveis por influência através do teste de Tukey

Nomenclatura	Razão molar Br⁻/Pd	Média	Agrupamento
Pd/C 11	1	10,92	A
Pd/C 13	2	10,42	A
Pd/C 12	1,5	9,29	A B
Pd/C 10	0,5	8,85	A B
Pd/C 5	0	6,61	B

5.2.2. Difração de raios X

Na Figura 25(a), apresentam-se os difratogramas dos três materiais de referência, assim como os tamanhos médios dos cristalitos de Pd de todos os materiais na Figura 25(b). A adição de brometo reduz o tamanho médio do cristalito. De acordo com Holade *et al.*,^{92,93} o efeito benéfico do brometo decorre da substituição parcial do cloreto no PdCl_4^{2-} por $\text{PdBr}_x\text{Cl}_{4-x}^{2-}$. A presença do brometo, com raio iônico maior que o do cloreto, limita o crescimento dos cristais. Por outro lado, o brometo também atua como agente de passivação superficial ao se adsorver sobre o Pd, o que pode favorecer o controle do crescimento dos cristais.^{94,95} Por fim, a maior estabilidade do complexo Pd-Br frente ao Pd-Cl contribui para a modulação do crescimento dos cristais, uma vez que as constantes de estabilidade do complexo com brometo são quatro ordens de grandeza superiores às do cloreto.⁹⁶ Isto também altera o potencial de redução do Pd, de 0,59 V vs. EPH com cloreto para 0,49 V vs. EPH com brometo, fazendo com que a redução do complexo com brometo seja mais lenta, efeito que, junto com o bloqueio do brometo à superfície do Pd, pode favorecer a formação de cristalitos menores de Pd em comparação com a ausência de Br^- . De forma análoga à etapa 1, observa-se uma correlação entre o volume de H_2 produzido e o tamanho do cristalito, a qual é dependente da razão molar de Br^- . A Figura 26 confirma essa relação e seu impacto sobre a performance catalítica e a produção de H_2 .

5.2.3. Imagens de MET

A Figura 27 apresenta micrografias do material Pd/C 11. Como se pode notar, este material apresenta uma distribuição de tamanho de partícula mais homogênea e a presença de partículas menores em comparação ao material Pd/C 9 (sintetizado sem brometo), com diâmetros majoritariamente entre 6 e 12 nm. Esse resultado reforça o efeito benéfico do brometo na síntese e na estabilização das nanopartículas de paládio.

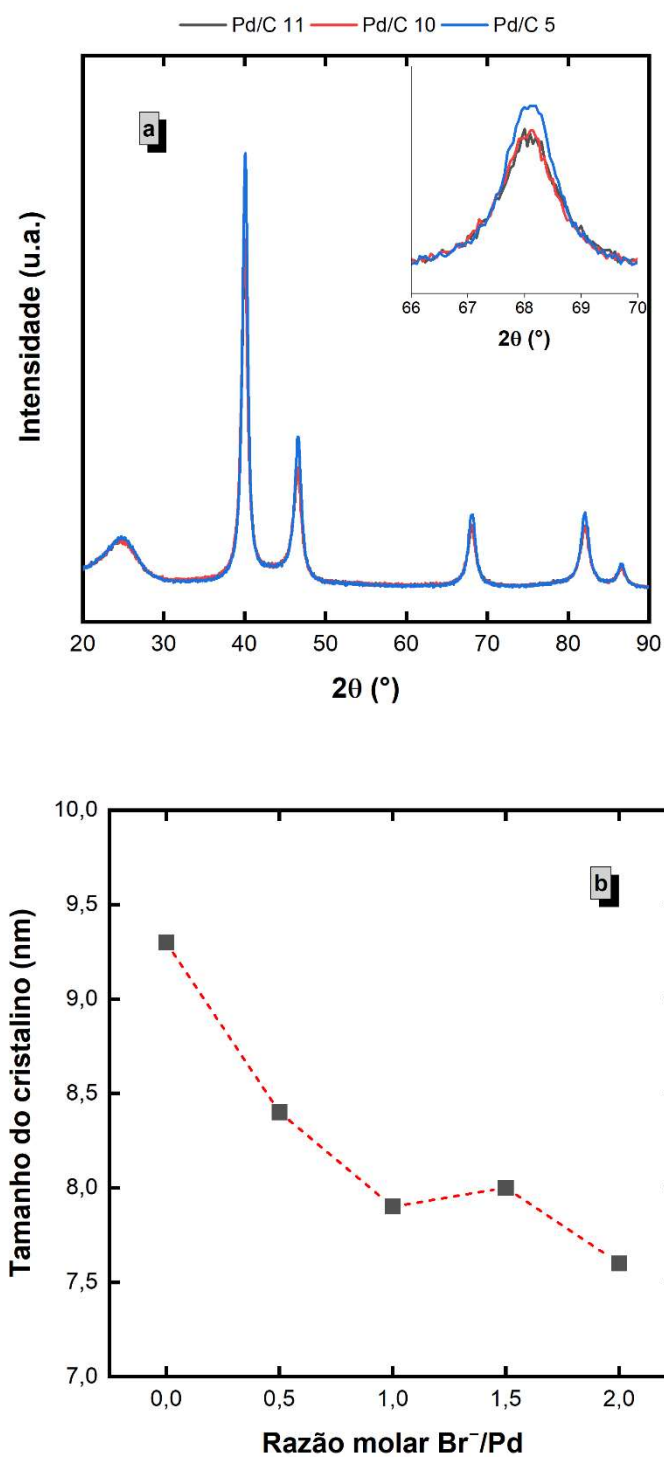


Figura 25 – (a) Difratomogramas dos catalisadores de referência, e (b) tamanhos dos cristalitos para as diferentes razões molares Br^{-}/Pd .

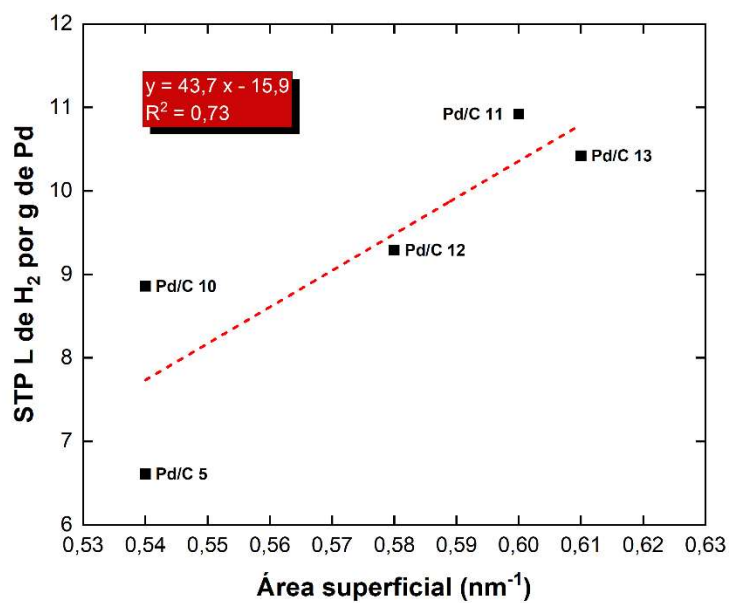
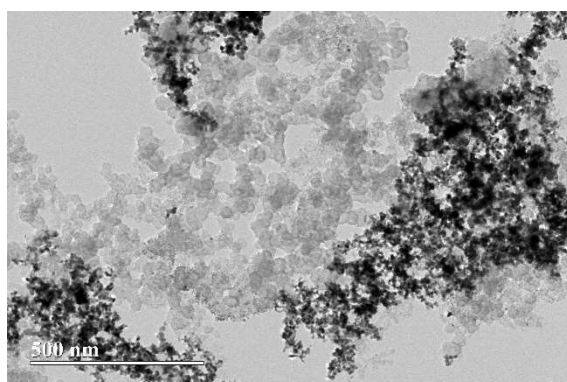
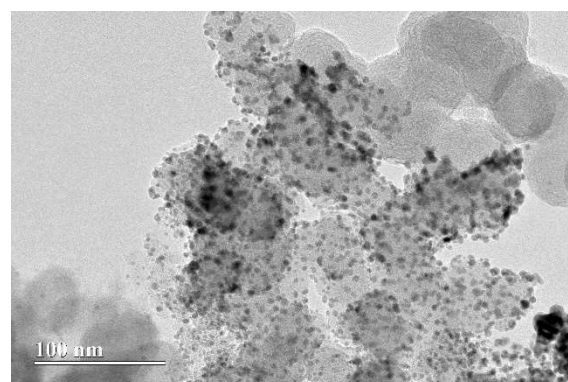


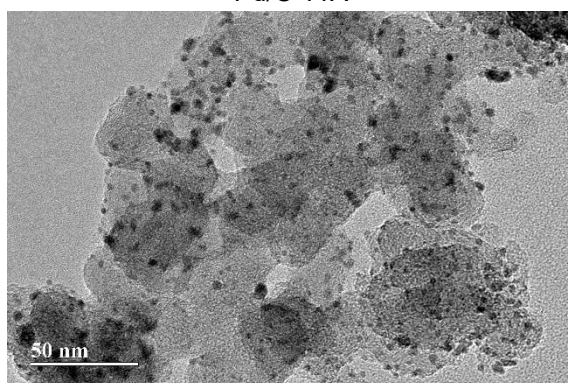
Figura 26 – Relação entre a área superficial e o volume de H_2 produzido.



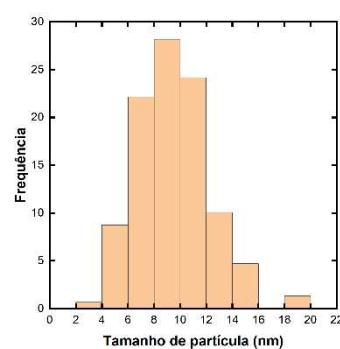
Pd/C 11A



Pd/C 11B



Pd/C 11C



Distribuição de tamanhos Pd/C 11

Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 11.

5.2.4. Confirmação da composição por ICP-OES

A Tabela 8 apresenta as porcentagens de Pd nos materiais Pd/C 5 e 11, com valores próximos a 20% em massa de Pd, confirmando a ancoragem satisfatória das nanopartículas de Pd sobre o suporte de carbono.

Tabela 8 – Porcentagem de Pd presente no catalisador

Material	Porcentagem em massa de Pd
Pd/C 5	20,0
Pd/C 11	19,7

5.2.5. Voltametria cíclica em meio alcalino

A Figura 28 apresenta os voltamogramas normalizados pela massa de catalisador depositado. Como se pode observar, todos os voltamogramas apresentam o mesmo perfil, com diferenças apenas no tamanho do pico de redução do PdO. Os valores da ASEA dos catalisadores selecionados são apresentados na Figura 29(a) para as diferentes razões molares Br/Pd, observando-se o efeito do aditivo brometo no aumento da ASEA, devido à diminuição do tamanho do cristal, como visualizado na Figura 29(b). Isto, por sua vez, influencia a produção de H₂ proveniente da EOE, como mostrado na Figura 29(c).

5.2.6. Curvas de oxidação de etanol

As curvas de EOE são apresentadas na Figura 30. Como se pode observar, as curvas apresentam formatos equivalentes, com diferenças principalmente na densidade de corrente máxima. Os principais parâmetros que podem ser extraídos das curvas de EOE são apresentados na Figura 31, que reúne os valores correspondentes ao E_{onset} da EOE (31(a)), à densidade de corrente máxima obtida (31(b)) e à relação entre esta e o tamanho médio do cristalito (31(c)). Como se observa, o E_{onset} não apresenta um efeito definido em função da razão molar Br/Pd, enquanto a densidade de corrente máxima é fortemente influenciada por essa razão. Este efeito, como discutido nesta seção, é atribuído ao tamanho do cristalito/partícula, o que se reflete em uma maior área superficial exposta pelos catalisadores de menores tamanhos.

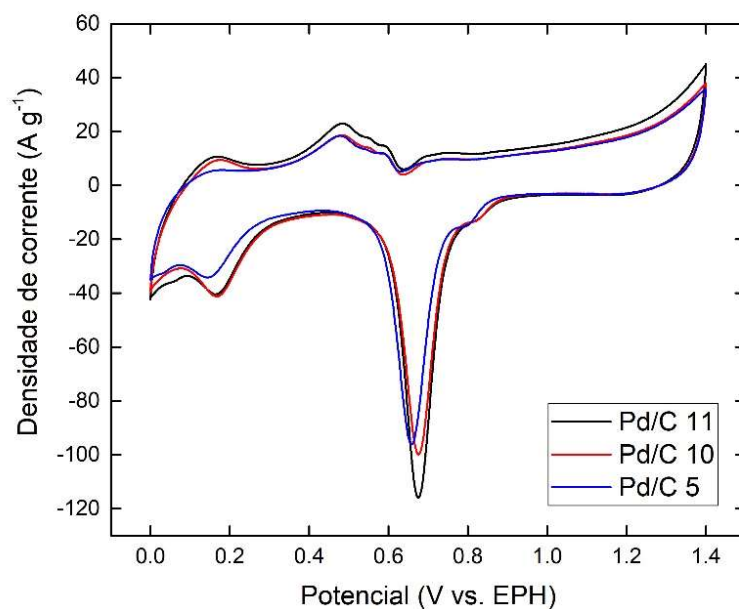


Figura 28 – Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores da etapa 2.

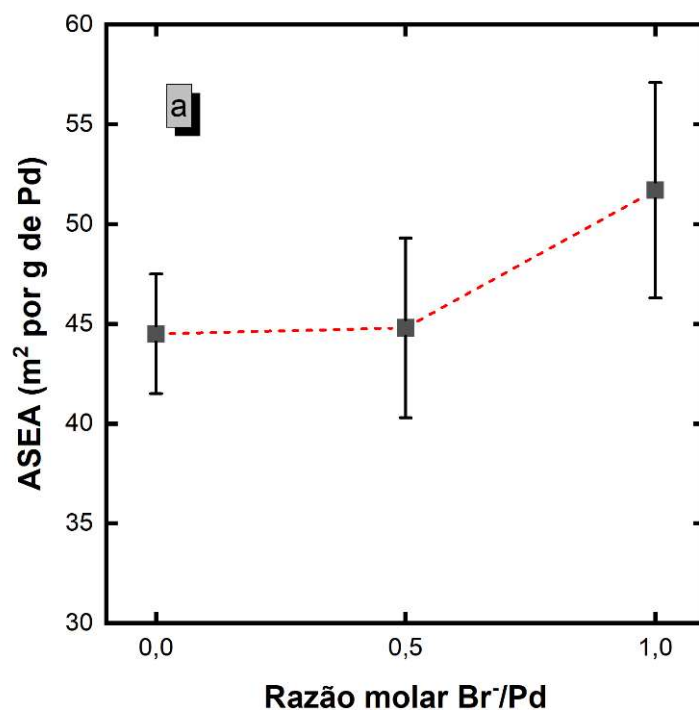


Figura 29 – (a) Valores da ASEA para os materiais preparados nas diferentes razões molares Br⁻/Pd; (b) relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito e; (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (continua).

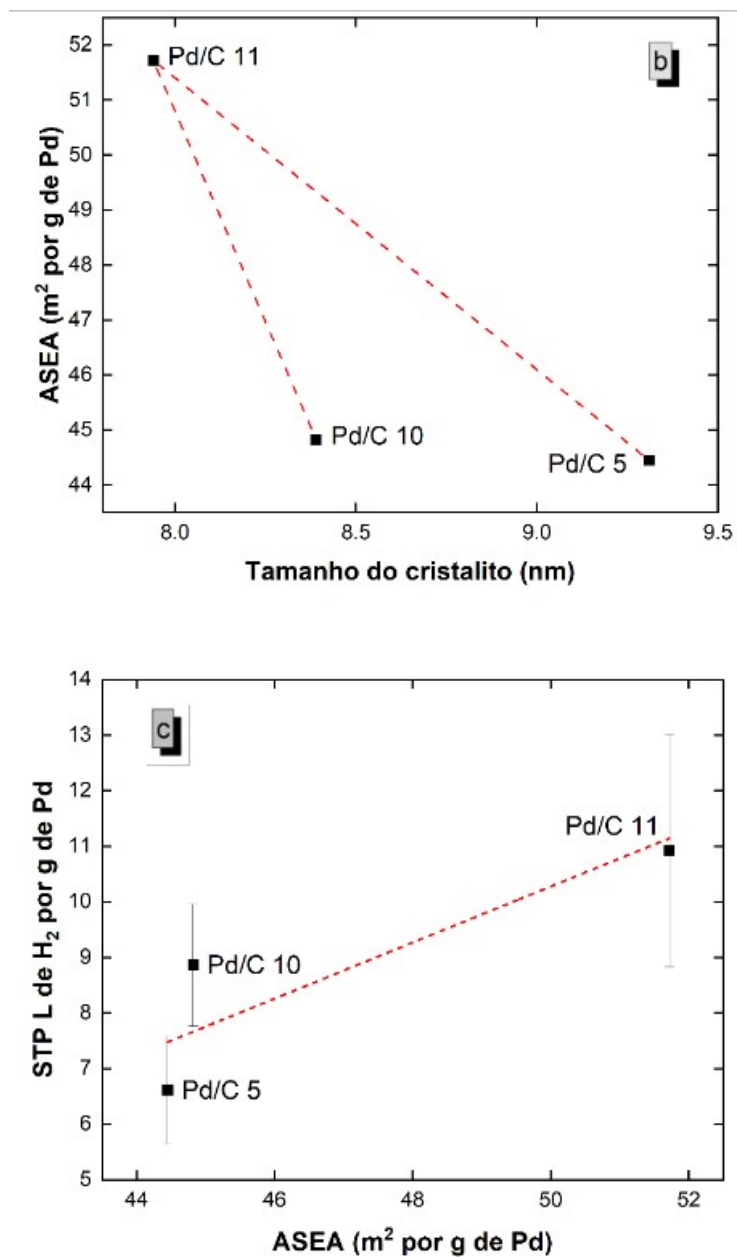


Figura 29 - (b) relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito; e (c) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (conclusão).

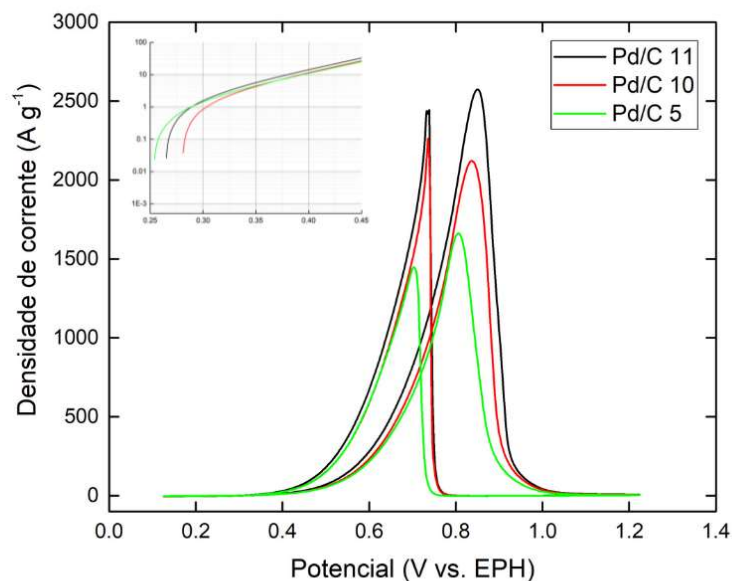


Figura 30 – Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores em função da razão molar Br^-/Pd (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

A razão Br^-/Pd exerce efeito direto sobre o tamanho do cristalito e, conseqüentemente, sobre a área superficial exposta pelos catalisadores. Isto impacta sua performance na EOE, observando-se um valor ótimo para a razão Br^-/Pd de 1. O efeito do brometo é relativamente complexo, podendo estar associado ao maior potencial de redução do complexo PdBr_4^{2-} em comparação ao PdCl_4^{2-} , ao bloqueio do Br sobre os átomos de Pd que se incorporam ao cristal em formação, bem como ao impedimento estérico gerado pelo brometo frente ao cloreto, devido ao seu maior raio iônico. Com base no estudo da etapa 2, a razão molar Br^-/Pd 1 será utilizada nas etapas subsequentes.

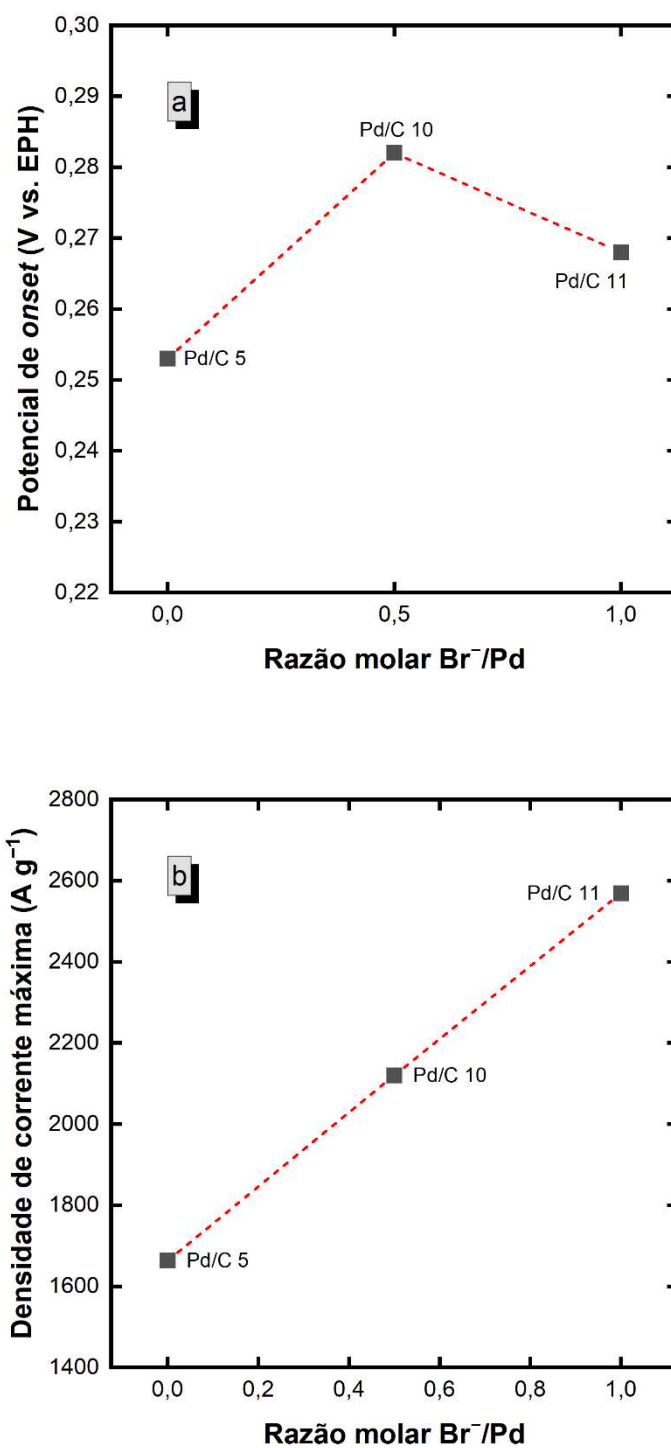


Figura 31 – Valores: (a) do potencial *onset*, (b) da densidade de corrente máxima, e (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores preparados com as diferentes razões molares Br⁻/Pd (continua).

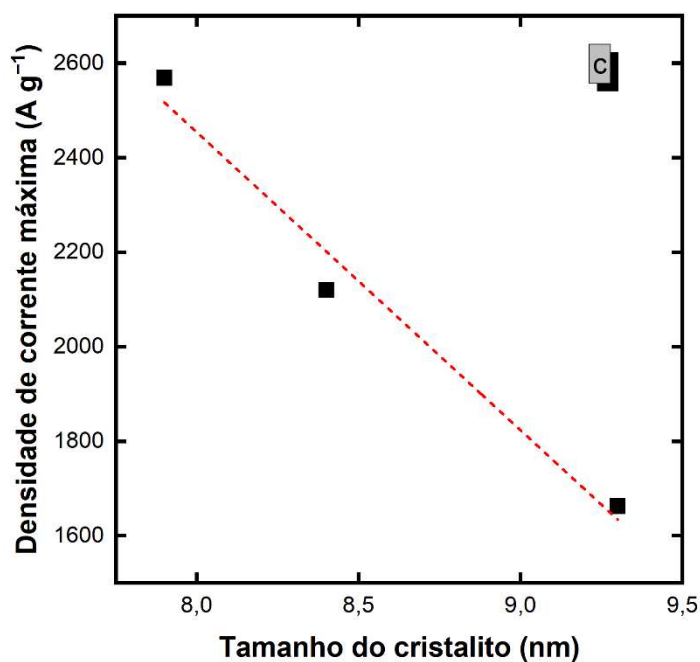


Figura 31 - (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores preparados com as diferentes razões molares Br/Pd (conclusão).

5.3. Etapa 3. Influência do volume de reação

Foi investigada a influência do volume de reação na eficiência catalítica e na taxa de produção de hidrogênio resultante, visando determinar se a escala de volume atua como um parâmetro crítico na otimização do processo de síntese.

5.3.1. Volume de H_2 produzido

Os dados de produção de H_2 (Figura 32) foram validados por ANOVA, com os parâmetros estatísticos detalhados na Tabela 9. Esta análise confirmou a igualdade estatística entre as amostras, ou seja, o volume de reação não influenciou a evolução de hidrogênio.

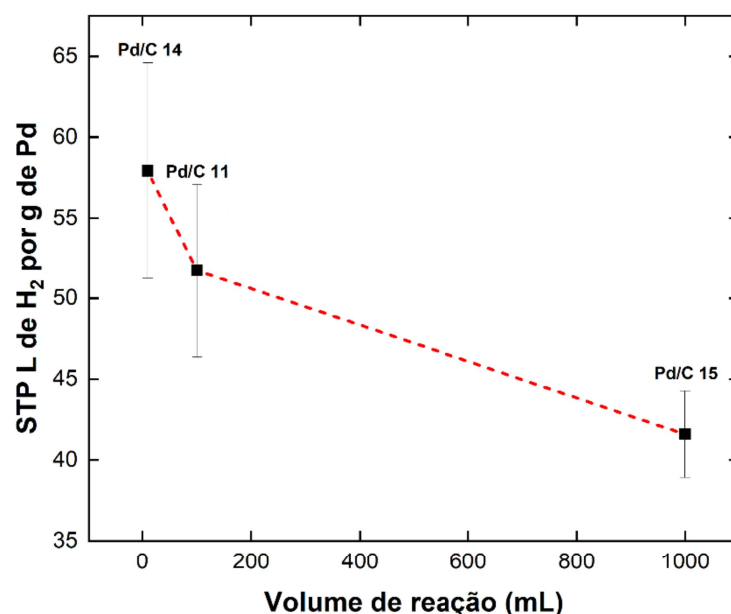


Figura 32 - Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd produzidos sob diferentes volumes de reação.

Tabela 9 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada à produção de hidrogênio para a etapa 3

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	2	7,66	3,83	1,323	0,334
Resíduo	6	17,37	2,90		
Total	8	25,04			

Embora a Figura 32 demonstre uma tendência de redução na produção de H₂ com o aumento do volume de reação, a análise ANOVA (Tabela 9) resultou em um valor de $p = 0,334$. Este valor, superior ao nível de significância de 0,05, sugere que as variações na atividade catalítica observadas entre as amostras, dentro do conjunto de dados analisado, não apresentam significância estatística.

5.3.2. Difração de raios X

A Figura 33(a) apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados em diferentes volumes e a Figura 33(b), os tamanhos médios dos cristalitos obtidos. Observa-se que o material 11 apresenta o pico levemente mais largo, o que reflete seu menor tamanho de cristalito em comparação aos demais. Embora as médias de H₂ produzido pelas amostras sejam estatisticamente iguais, com

95% de confiança, nota-se uma tendência de crescimento no tamanho do cristalito para a amostra Pd/C 15 (1000 mL), que atingiu aproximadamente 10 nm. O aumento do volume reacional pode comprometer a uniformidade da temperatura, favorecendo a agregação das partículas, culminando no incremento do diâmetro médio⁹⁷. O aumento do volume impactou negativamente a área superficial, conforme demonstrado pela Figura 34.

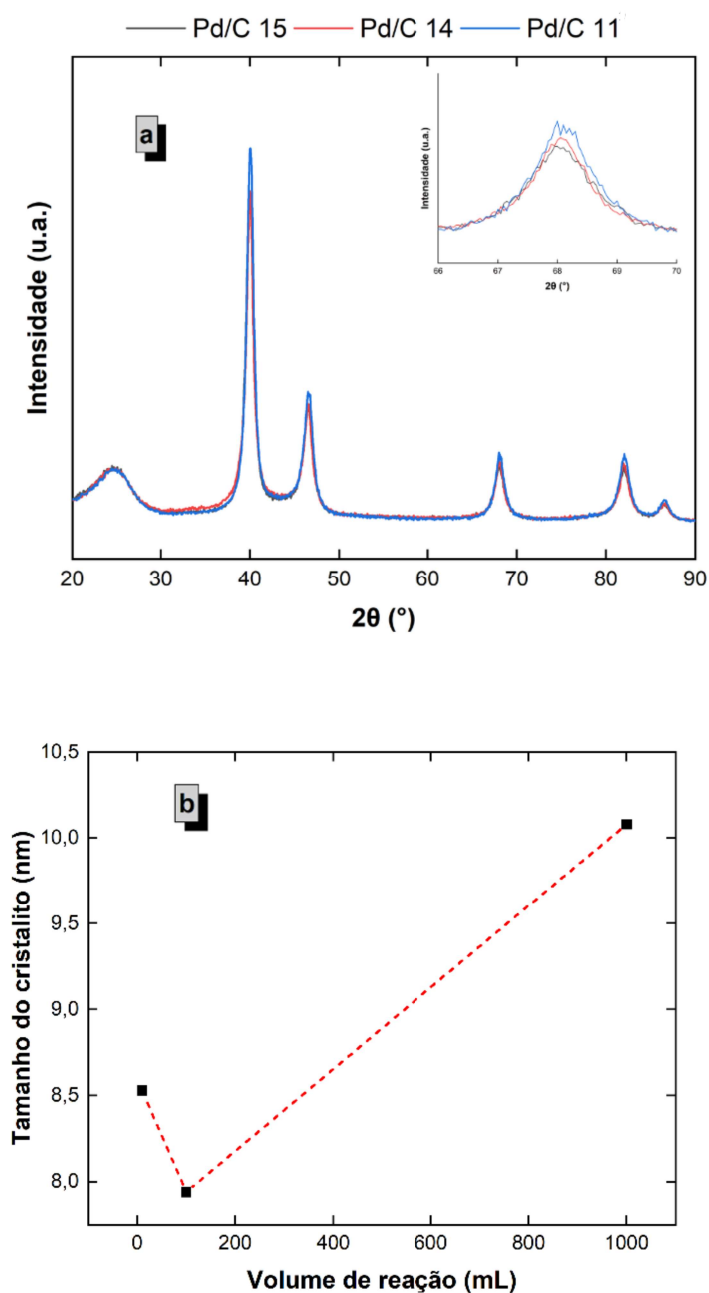


Figura 33 – (a) Difratomogramas dos catalisadores e (b) tamanhos dos cristalitos para diferentes volumes de reação.

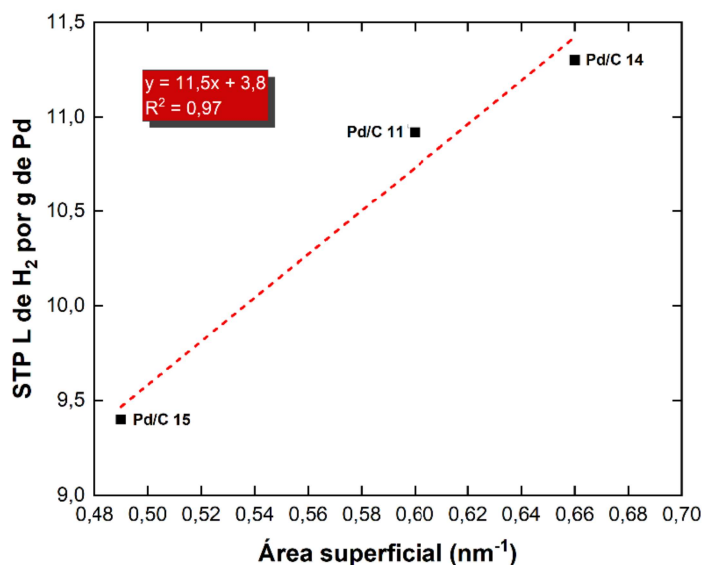


Figura 34 - Relação entre a área superficial e o volume de H₂ produzido.

5.3.3. Voltametria cíclica em meio alcalino

A Figura 35 apresenta os voltamogramas cíclicos dos materiais Pd/C 11, 14 e 15, com a corrente normalizada pela massa de catalisador. Observa-se que o material Pd/C 14 (sintetizado em volume reacional de 10 mL) exibe densidades de corrente superiores em todas as regiões características do paládio, tanto nos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio quanto na redução do PdO. Este comportamento confirma uma maior área superficial ativa para esta amostra (Figura 36(a)), em contraste com o material Pd/C 15 (1000 mL), que apresentou o menor desempenho eletroativo entre os catalisadores da etapa 3.

Conforme observado na Figura 36(b) e (c), o material Pd/C 14 apresenta uma ASEA superior à tendência esperada para seu tamanho de cristalito, resultando em uma maior capacidade de geração de hidrogênio. Entretanto, dada a ausência de diferença estatisticamente significativa entre as médias de produção de hidrogênio, optou-se por prosseguir os estudos com a síntese de 100 mL. Volumes muito baixos comprometem a estabilidade coloidal da suspensão de negro de fumo e favorecem a adsorção física de material nas paredes do reator. Tais fatores prejudicam a homogeneidade do sistema, podendo comprometer tanto a reprodutibilidade da síntese quanto a uniformidade da dispersão metálica.

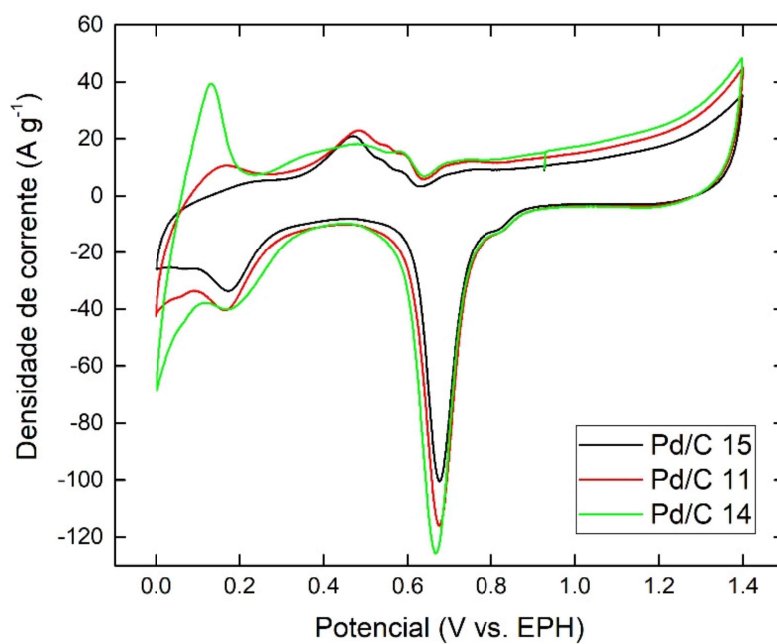


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores da etapa 3.

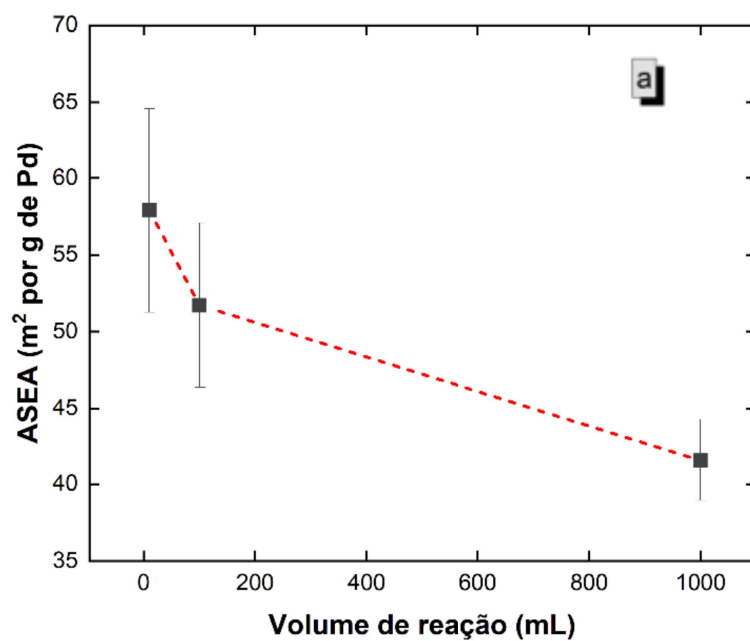


Figura 36 – (a) Valores da ASEA em função do volume de reação, (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio (continua).

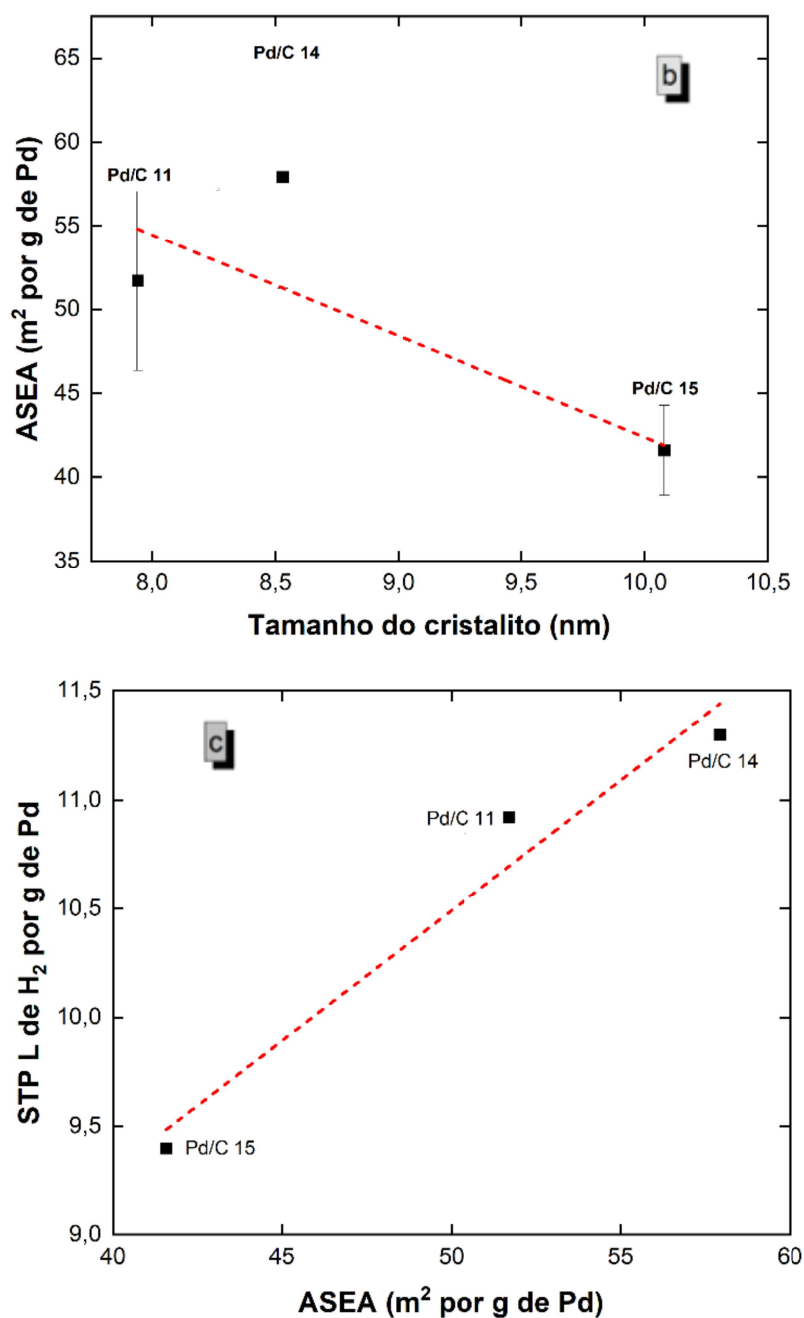


Figura 36 - (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio (conclusão).

5.3.4. Curvas de oxidação de etanol

A avaliação da EOE (Figura 38), demonstra que o Pd/C 14 apresentou o menor E_{onset} , indicando uma cinética de reação favorecida em baixos potenciais (Figura 38(a)), e o Pd/C 11 atingiu a maior densidade de corrente de pico (Figura 38(b)), explicada pela correlação negativa entre as variáveis densidade de corrente máxima e tamanho do cristalito (Figura 38(c)). Tal comportamento confirma que a redução das

dimensões cristalográficas tende a aumentar a eficiência catalítica por massa de metal.

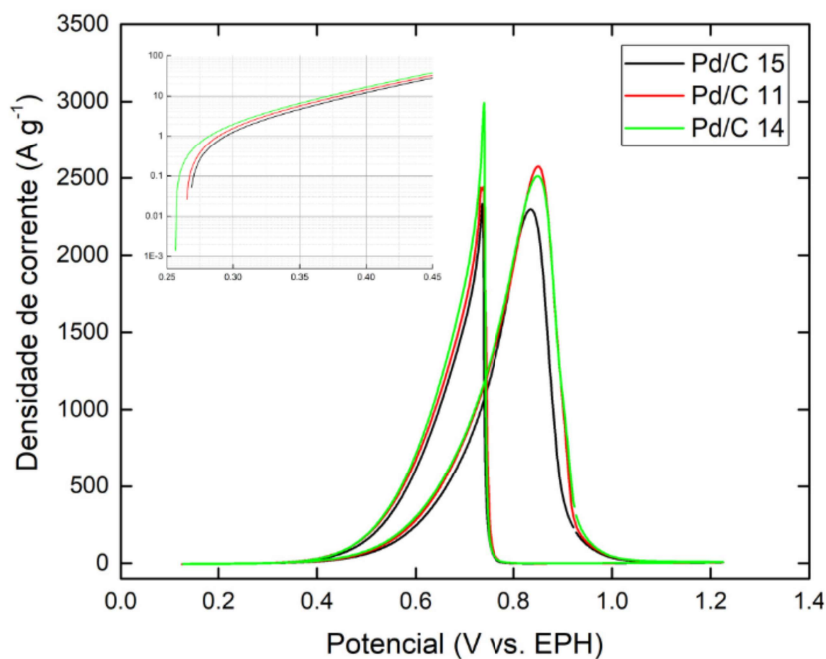


Figura 37 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores da etapa 3 (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

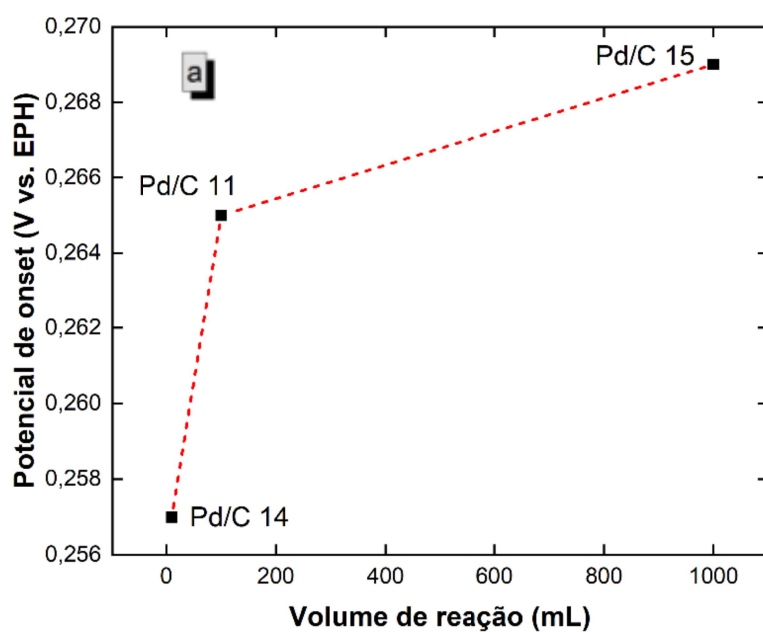


Figura 38 – Valores: (a) do potencial *onset*, (b) da densidade de corrente máxima, e (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes volumes (continua).

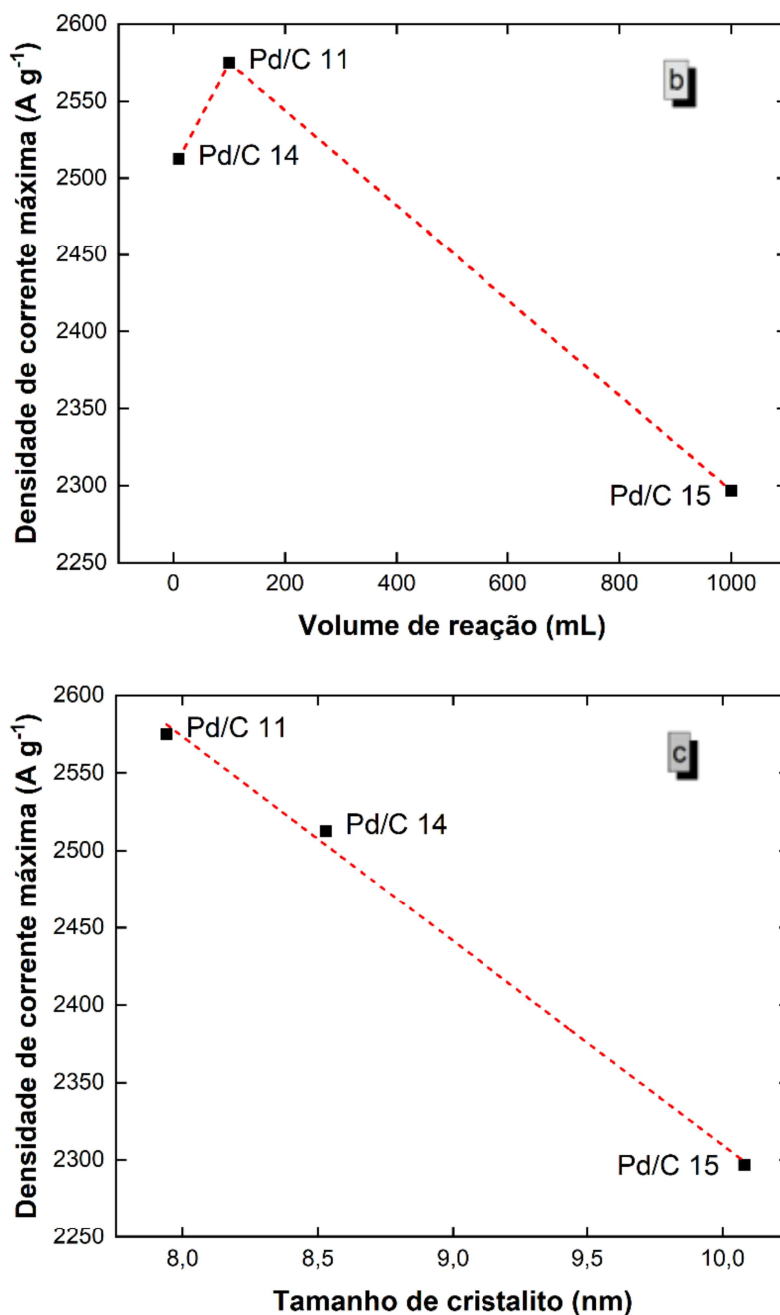


Figura 38 - (b) da densidade de corrente máxima, e (c) relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes volumes (conclusão).

A síntese Pd/C 11 foi a selecionada para a etapa 4, já que um volume inferior dificulta o processo de dispersão do negro de fumo na solução a consequente deposição do paládio, assim como um volume superior gera uma quantidade maior de sobrenadante, sem que em uma situação ou outra existam ganhos significativos.

5.4. Etapa 4. Influência da temperatura de síntese

A temperatura de síntese é um parâmetro que atua diretamente na energia de ativação das etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas. Neste estudo, avaliou-se o desempenho de materiais sintetizados sob três diferentes condições térmicas: 80°C, 50°C e 30°C.

5.4.1. Volume de H_2 produzido

Embora a variação da temperatura frequentemente altere a cinética de redução e o diâmetro final dos cristais, a análise de variância aplicada aos resultados demonstrou que as amostras são estatisticamente equivalentes quanto à geração de hidrogênio, observada pela Tabela 10 e pela intersecção das barras de desvio padrão (Figura 39). Diante da similaridade de desempenho, a viabilidade de síntese em temperaturas mais baixas apresenta vantagens competitivas.

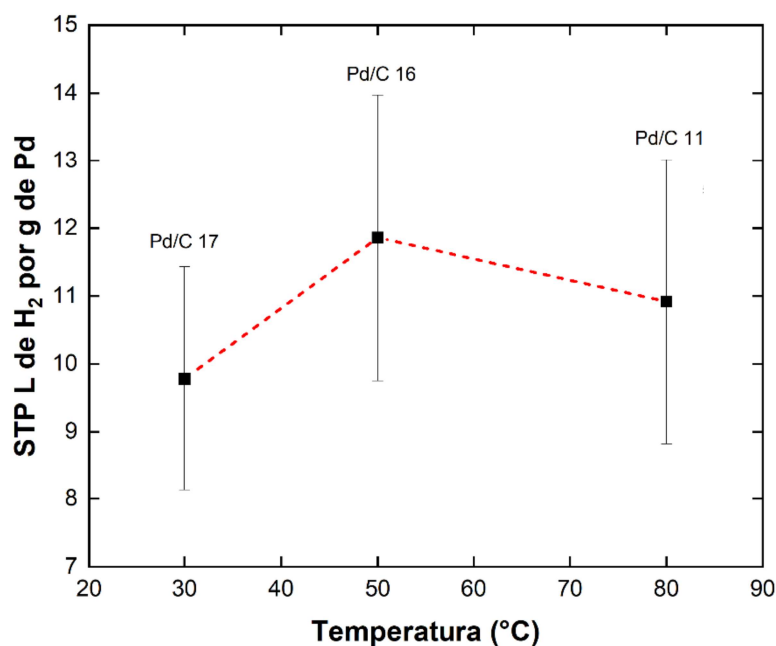


Figura 39 - Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes temperaturas.

Tabela 10 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator aplicada à etapa 5

Parâmetro	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	2	9,41	4,70	1,184	0,355
Error	8	31,79	3,97		
Total corrigido	10	41,19			

5.4.2. Difração de raios X

A Figura 40(a) apresenta os difratogramas dos catalisadores sintetizados na quarta etapa. Para o material Pd/C 17, observou-se a presença de um pico discreto em 2θ igual a $33,4^\circ$, atribuído à fase de PdO.⁹⁸ Apesar da baixa intensidade do pico sugerir uma reduzida cristalinidade e quantidade de PdO, sendo provável que este óxido constitua apenas uma camada superficial sobre o eletrocatalisador, sua presença é indesejada. Isso ocorre porque a forma metálica é a principal espécie ativa para a EOE.⁹⁹ Conforme a Figura 40(b), o tamanho de cristalito revelou uma dependência não linear com a temperatura de síntese. O maior valor observado a 30°C (14 nm) sugere um crescimento favorecido por uma nucleação lenta, enquanto a redução para 7 nm a 50°C indica uma condição otimizada de dispersão. A Figura 40(c) demonstra a inexistência de uma correlação linear significativa entre a área superficial e o volume de H_2 produzido para estas amostras.

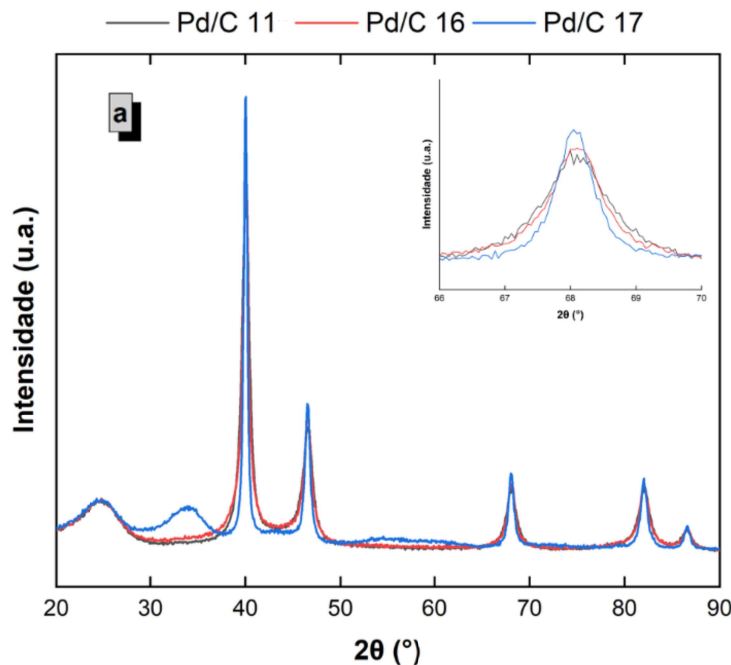


Figura 40 – (a) Difratogramas dos catalisadores, (b) tamanhos dos cristalitos para a etapa 4 e (c) relação entre a área superficial e o volume de H_2 produzido (continua).

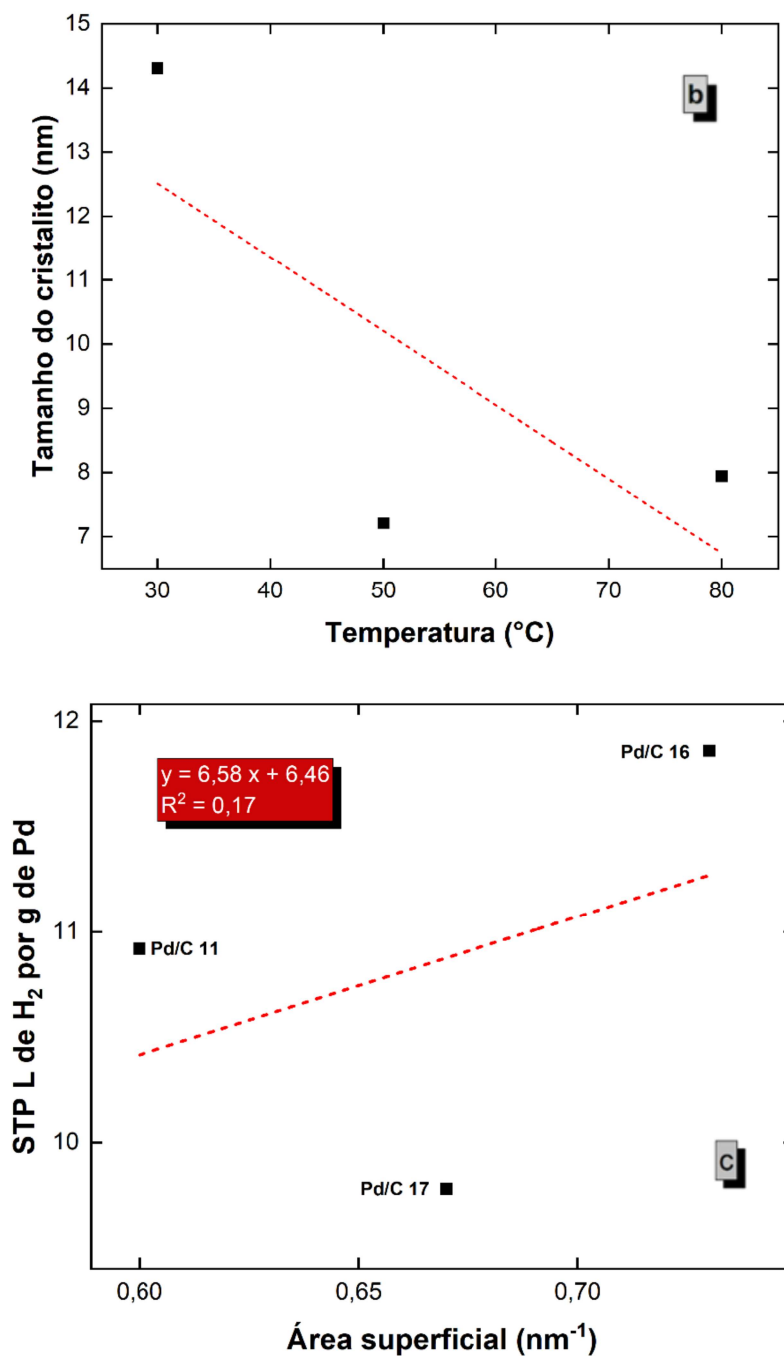
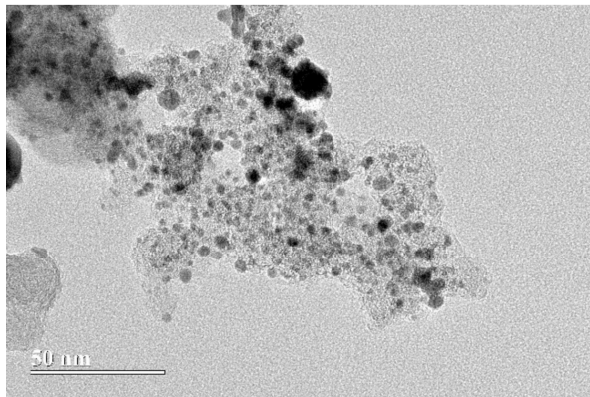


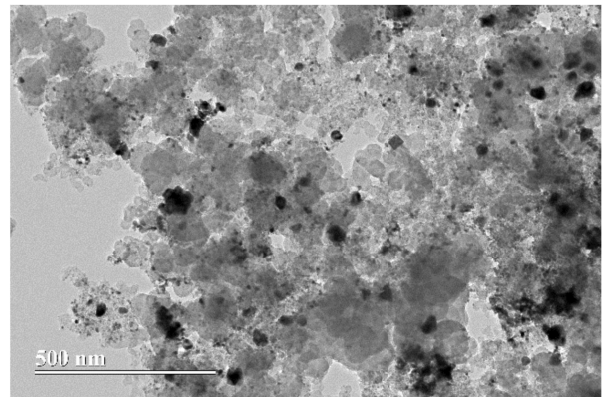
Figura 40 - (b) tamanhos dos cristalitos para a etapa 4 e (c) relação entre a área superficial e o volume de H₂ produzido (conclusão).

5.4.3. Imagens de MET

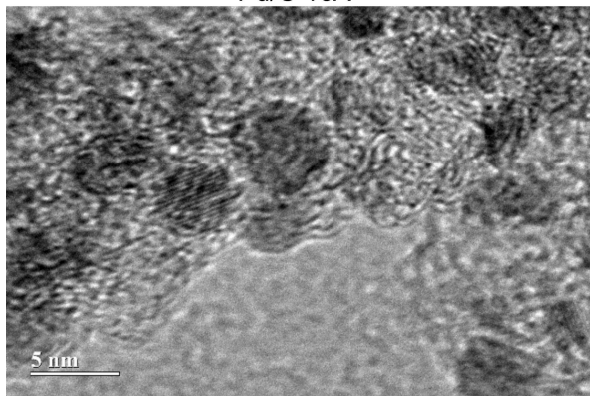
A Figura 41 apresenta as micrografias e os respectivos histogramas de distribuição de tamanho para as amostras Pd/C 16 e 17. Ambas apresentaram pontos de aglomeração. Tal comportamento é evidenciado nas micrografias 16A e 17B, da Figura 41.



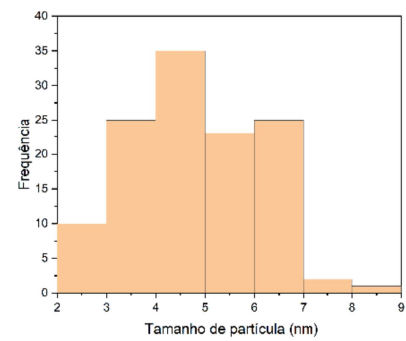
Pd/C 16A



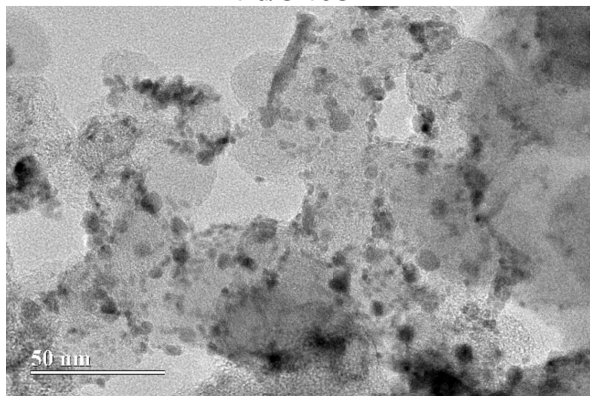
Pd/C 16B



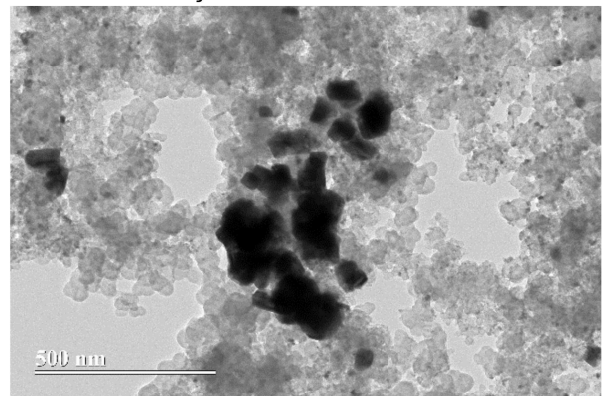
Pd/C 16C



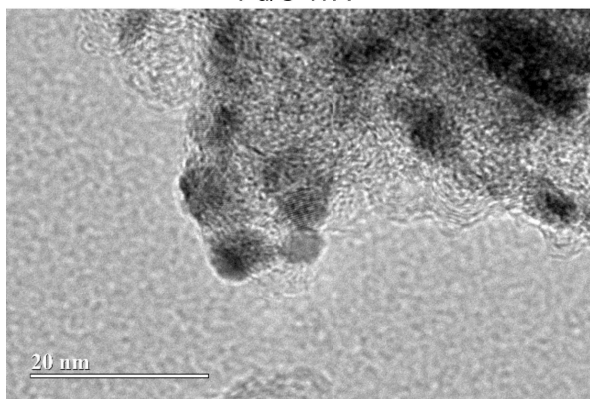
Distribuição de tamanhos Pd/C 16



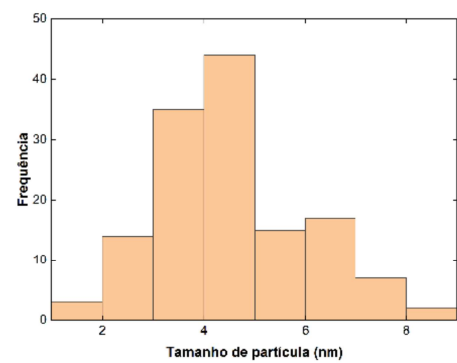
Pd/C 17A



Pd/C 17B



Pd/C 17C



Distribuição de tamanhos Pd/C 17

Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica dos materiais Pd/C 16 e 17.

5.4.4. Confirmação da composição por ICP-OES

A Tabela 11 apresenta as porcentagens de Pd nos materiais Pd/C 11 e 17. As análises revelaram que as amostras apresentam a porcentagem de paládio próximos ao valor nominal de 20%.

Tabela 11 - Porcentagem de Pd presente no catalisador

Material	Porcentagem em massa de Pd
Pd/C 11	19,7
Pd/C 17	19,8

5.4.5. Voltametria cíclica em meio alcalino

A Figura 42 apresenta os voltamogramas cíclicos dos materiais desta etapa. Foram observados picos mais acentuados nos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio conforme a temperatura de síntese foi reduzida. Os resultados indicam que, embora o aumento da ASEA favoreça a produção de H_2 , a relação não é linear (Figura 43(c)). O comportamento do Pd/C 17 sugere que o tamanho do cristalito e a área ativa calculada por voltametria (Figura 43(b)) não descrevem sozinhos a eficiência catalítica, indicando uma possível influência dos aglomerados observados nas micrografias eletrônicas.

5.4.6. Curvas de oxidação de etanol

Pela curva de EOE (Figura 44), observa-se picos de oxidação com correntes máximas próximas e, embora o Pd/C 17 apresente a menor densidade de corrente de pico anódica (Figura 45(b)) e maior tamanho (Figura 45(c)), apresenta as condições e síntese mais interessantes, devido à baixa temperatura, o que reduz os gastos energéticos e, consequentemente, os custos de produção.

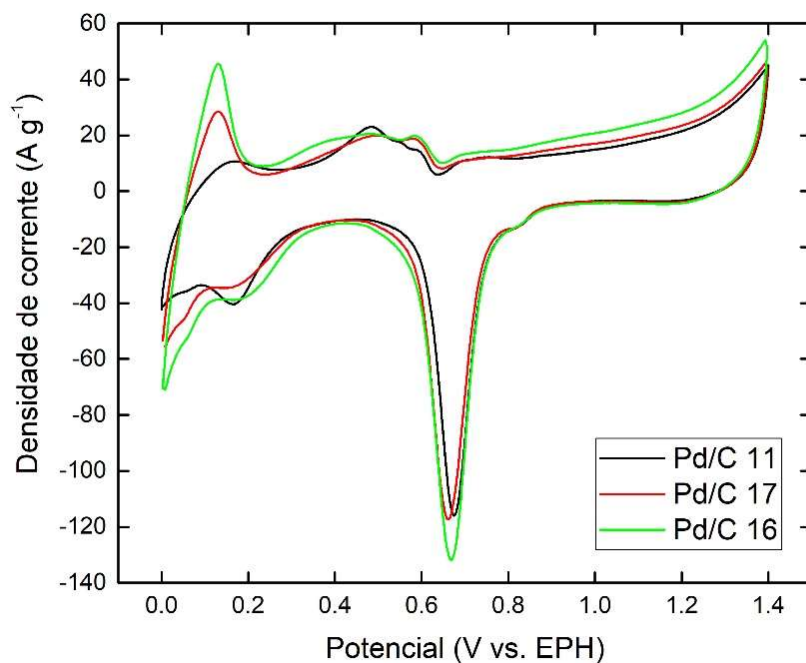


Figura 42 - Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores da etapa 4.

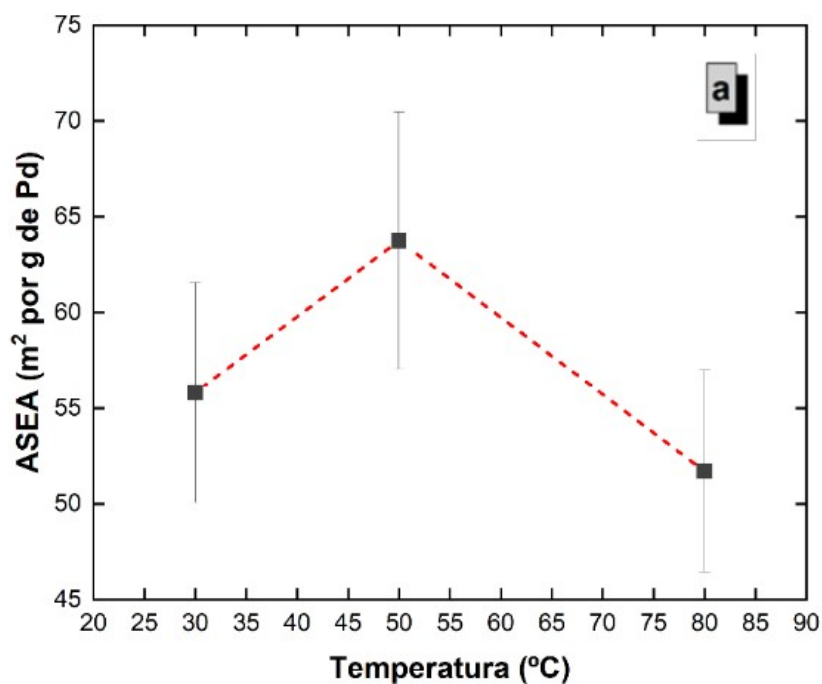


Figura 43 - (a) Valores da ASEA em função da temperatura de reação, (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio (continua).

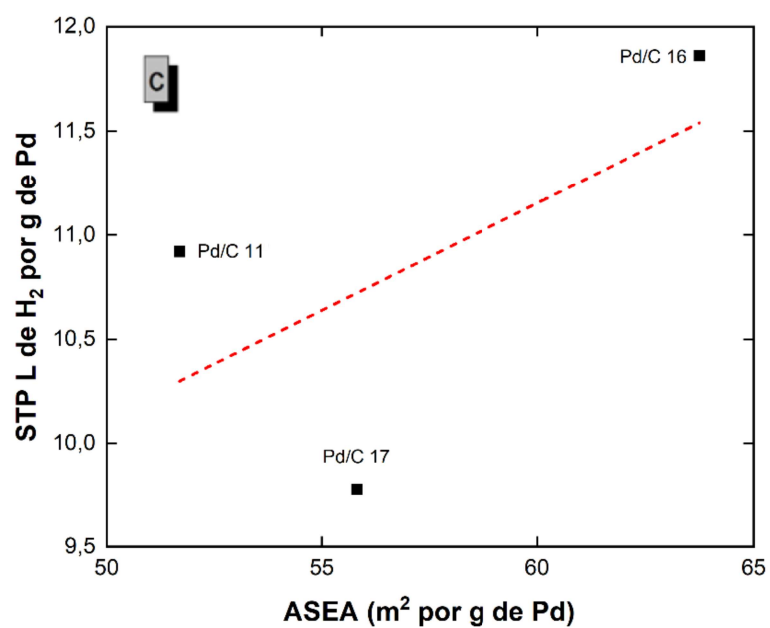
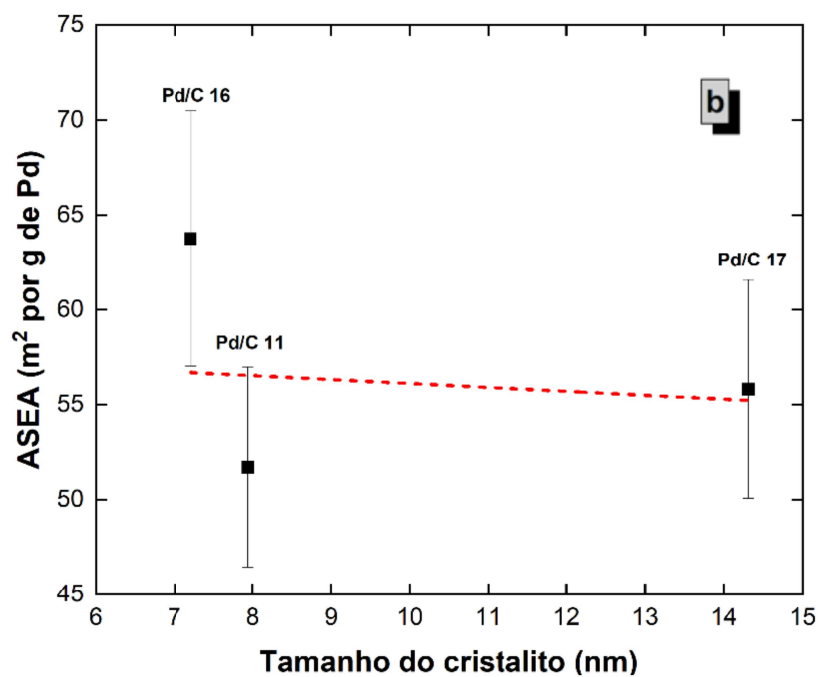


Figura 43 - (b) relação entre ASEA e tamanho do cristalito e (c) relação entre ASEA e produção de hidrogênio (conclusão).

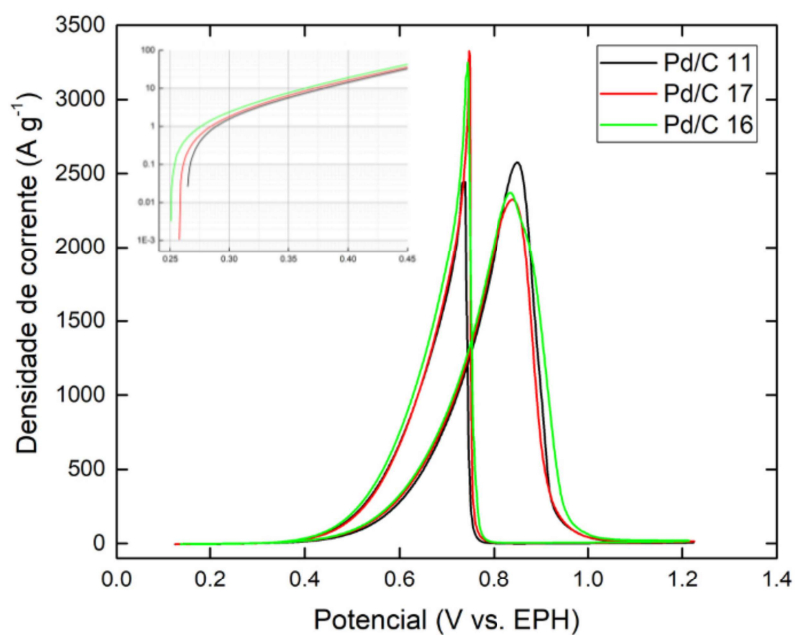


Figura 44 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores da etapa 4 (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

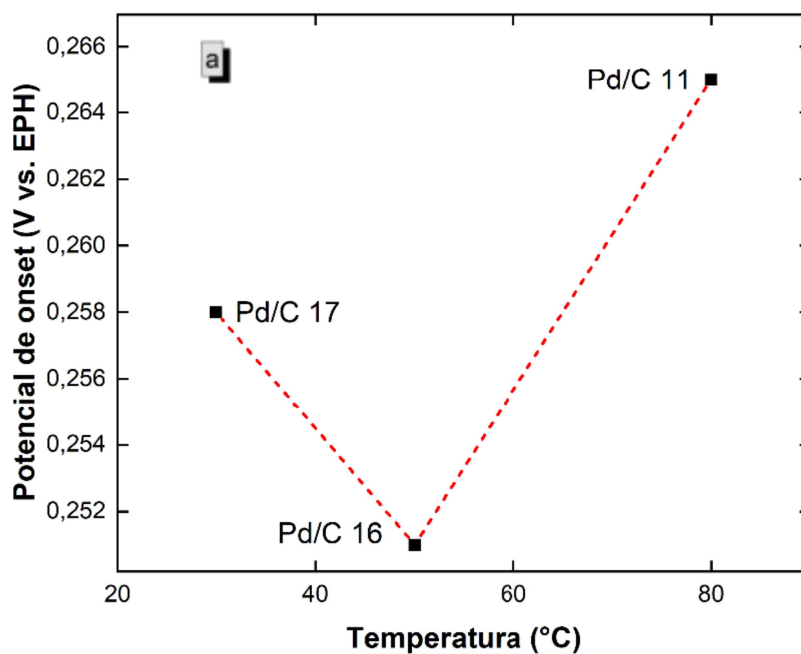


Figura 45 - Valores: (a) do potencial *onset*, (b) da densidade de corrente máxima, e (c) da relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes temperaturas (continua).

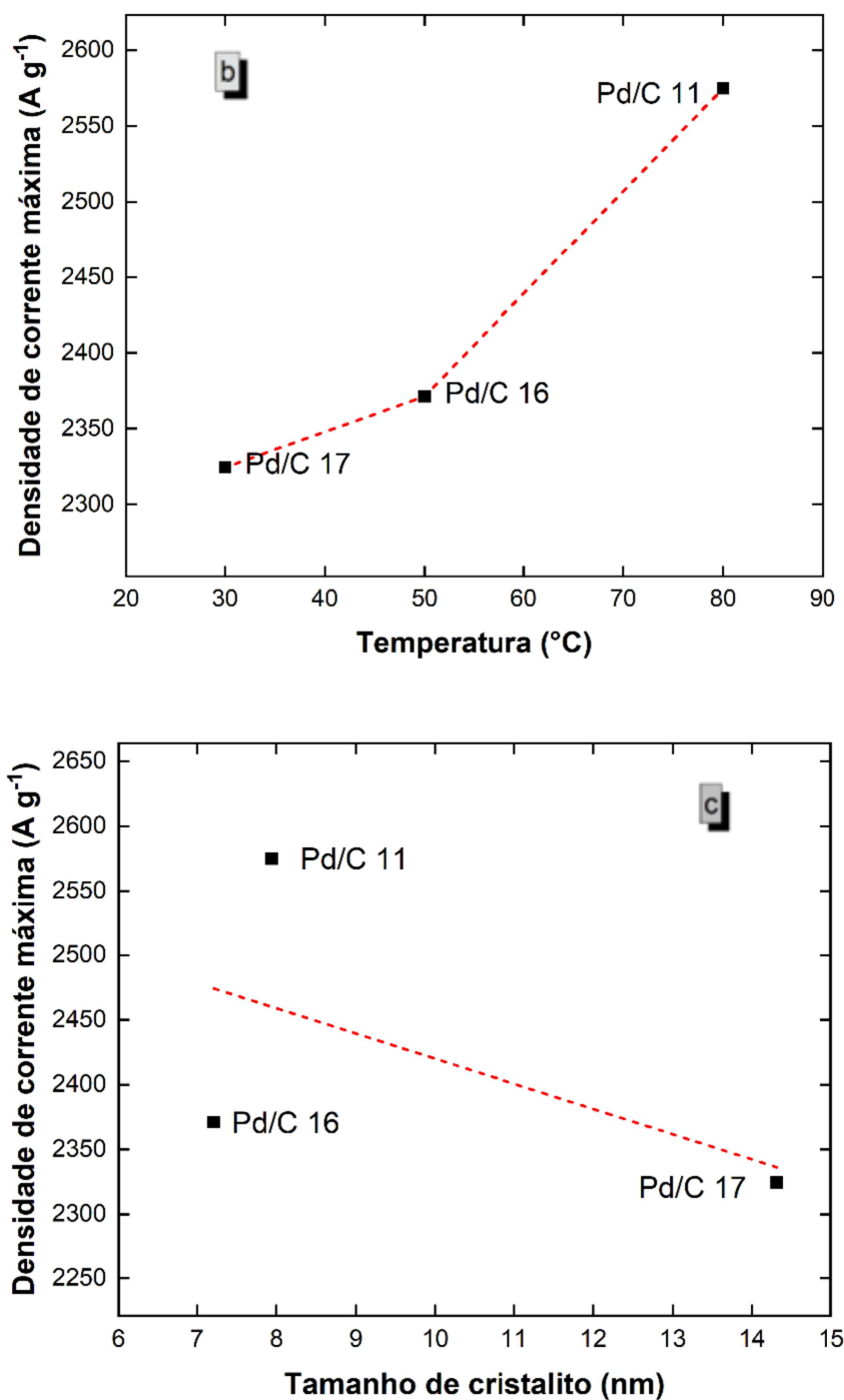


Figura 45 - (b) da densidade de corrente máxima, e (c) da relação entre o tamanho do cristalito e a densidade de corrente máxima para os catalisadores sintetizados com diferentes temperaturas (conclusão).

O Pd/C 17 foi selecionado como o material promissor para as etapas seguintes, visto que apresenta desempenho equivalente com a vantagem de um processo de síntese em temperatura de 30°C, minimizando o gasto energético do processo.

5.5. Etapa 5. Influência da atmosfera

A síntese em atmosfera ambiente expõe o metal a processos de oxidação devido à presença de oxigênio, o emprego de uma atmosfera controlada é capaz de mitigar a formação de óxidos. O nitrogênio atua como um meio inerte, assegurando a exclusão do oxigênio e evitando a formação prematura de óxidos indesejados. Por outro lado, o hidrogênio atua como um agente redutor e interage estruturalmente com a rede cristalina do metal.⁷⁴

5.5.1. Volume de H_2 produzido

A Figura 46 ilustra o volume teórico de hidrogênio produzido para ambos os catalisadores. A análise estatística (Tabela 12) revelou que a superioridade do catalisador Pd/C 18 em relação ao Pd/C 17 é significativa ($p = 0,041$), indicando que a atmosfera de obtenção do material influenciou diretamente na sua capacidade de geração de hidrogênio durante o processo de EOE.

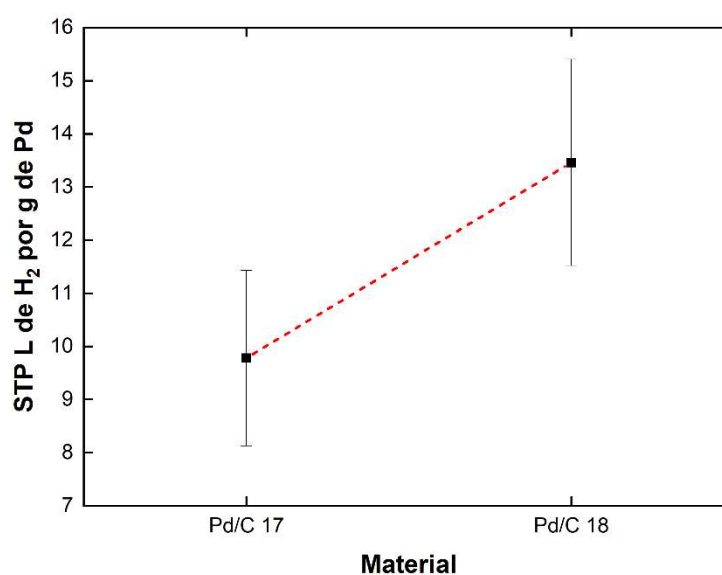


Figura 46 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para os diferentes catalisadores de Pd obtidos sob diferentes atmosferas.

Tabela 12 – Informações mais relevantes obtidas do teste t-student

Parâmetro	Média	Desvio padrão	Graus de liberdade	Valor de t	Valor de p
Pd/C 17	9,78	1,65	5	-2,72	0,041
Pd/C 18	13,46	1,94			

5.5.2. Difração de raios X

A Figura 47 apresenta os resultados da difração de raios X dos materiais sintetizados. O Pd/C 17, obtido em atmosfera ambiente, exibiu picos mais estreitos e intensos, sugerindo a formação de cristalitos maiores e com maior grau de cristalinidade. Em contrapartida, o Pd/C 18 (sintetizado sob fluxo de $N_2:H_2$) apresentou um alargamento significativo dos picos, o que, de acordo com a relação de Scherrer, indica a presença de partículas menores e mais dispersas. Essa redução no tamanho do cristalito se reflete na área superficial, que é aproximadamente o dobro da observada para o Pd/C 17 (Figura 48), consolidando o Pd/C 18 como o material com características mais promissoras para aplicações em eletrocatalise.

5.5.3. Imagens de MET

O paládio apresenta uma característica de não apenas adsorver, mas também absorver volumes substanciais de hidrogênio em sua estrutura intersticial. Durante o processo de síntese, a dissociação do H_2 gasoso na superfície metálica resulta na difusão de hidrogênio atômico para o interior da rede cristalina, levando à formação de fases de hidreto de paládio PdH_x .⁷⁴ Este fenômeno é potencializado quando o material atinge a escala nanométrica, devido à elevada área superficial específica. De acordo com Salzemann e Petit⁷⁴, a presença do hidrogênio intersticial atua como um limitador de crescimento ao inibir a condensação de novos átomos de Pd^0 sobre as sementes metálicas pré-formadas. Estruturalmente, os autores observaram que a formação do hidreto induz uma transição de fase superficial, na qual a interface perde seu ordenamento metálico convencional e assume um caráter amorfo, como observado na Figura 49. Esta alteração estrutural não é prontamente detectável por DRX convencional, uma vez que o material mantém um núcleo cristalino CFC envolto por uma casca amorfa⁷⁴.

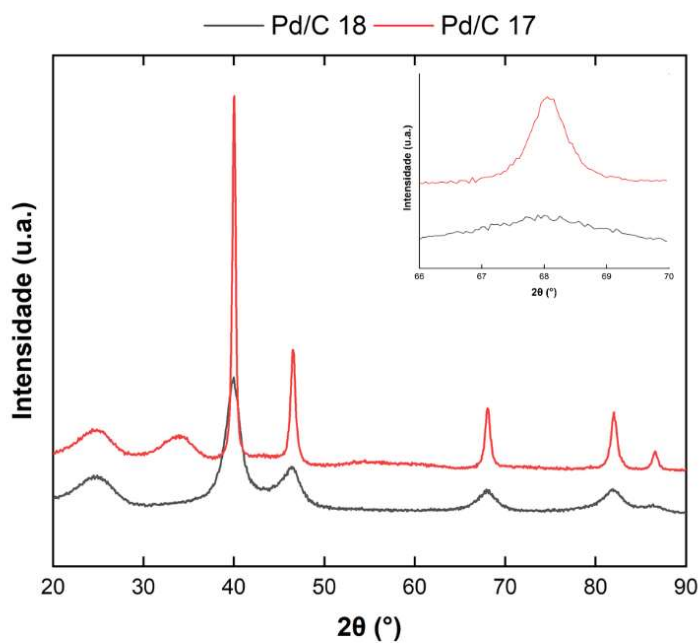


Figura 47 – Difratogramas dos catalisadores Pd/C 17 e 18.

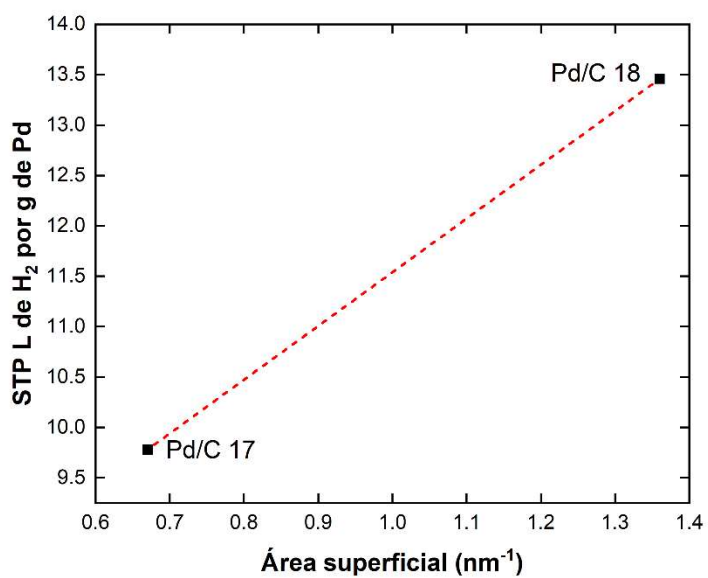
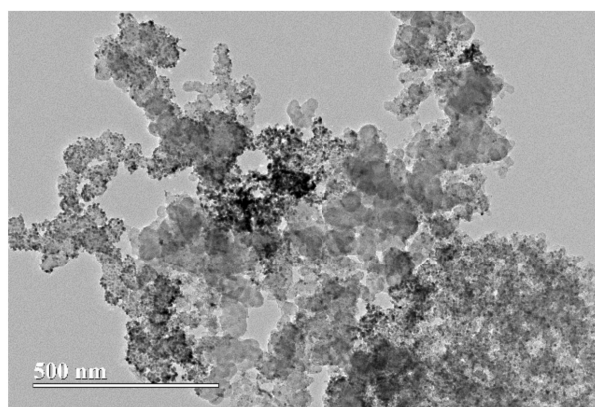
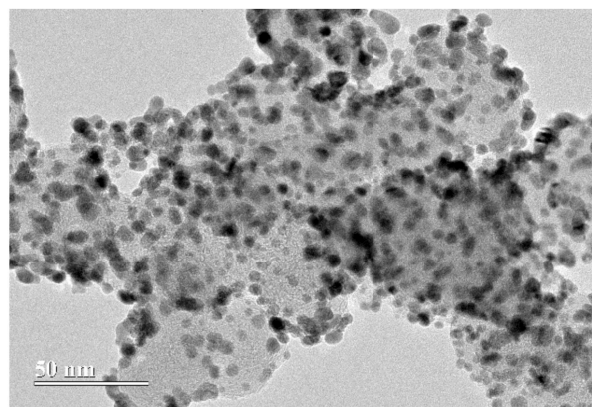


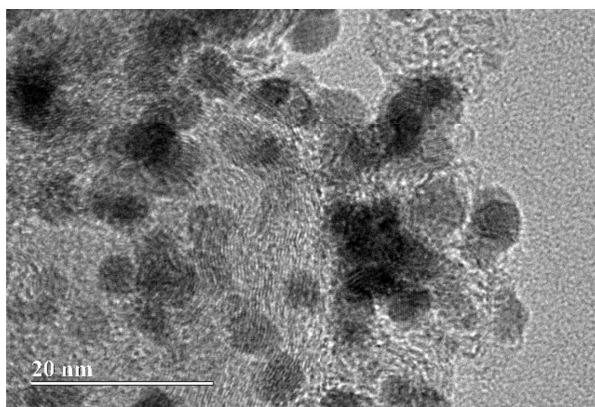
Figura 48 - Relação entre a área superficial e o volume de H_2 produzido.



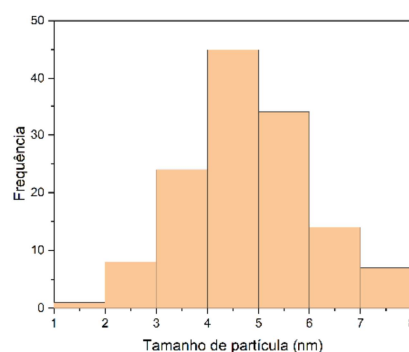
Pd/C 18A



Pd/C 18B



Pd/C 18C



Distribuição de tamanhos Pd/C 18

Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica do Pd/C 18.

5.5.4. Confirmação da composição por ICP-OES

A Tabela 13 apresenta as quantidades de metal dos materiais 17 e 18, respectivamente, 19,8 e 19,3% em massa. Os resultados indicam que não houve perdas significativas de paládio durante o processo de síntese.

Tabela 13 – Porcentagem de Pd presente no catalisador

Material	Porcentagem em massa de Pd
Pd/C 17	19,8
Pd/C 18	19,3

5.5.5. Voltametria cíclica em meio alcalino

A Figura 50 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹. O catalisador Pd/C 18 apresentou densidade de corrente significativamente superior em todas as regiões de potencial quando comparado ao Pd/C 17. Este aumento na resposta eletroquímica corrobora os resultados de DRX e área superficial, confirmando que a maior dispersão e o menor tamanho de partícula

do material 18 resultam em uma maior quantidade de sítios ativos expostos, o que é fundamental para a sua superioridade no processo de geração de hidrogênio.

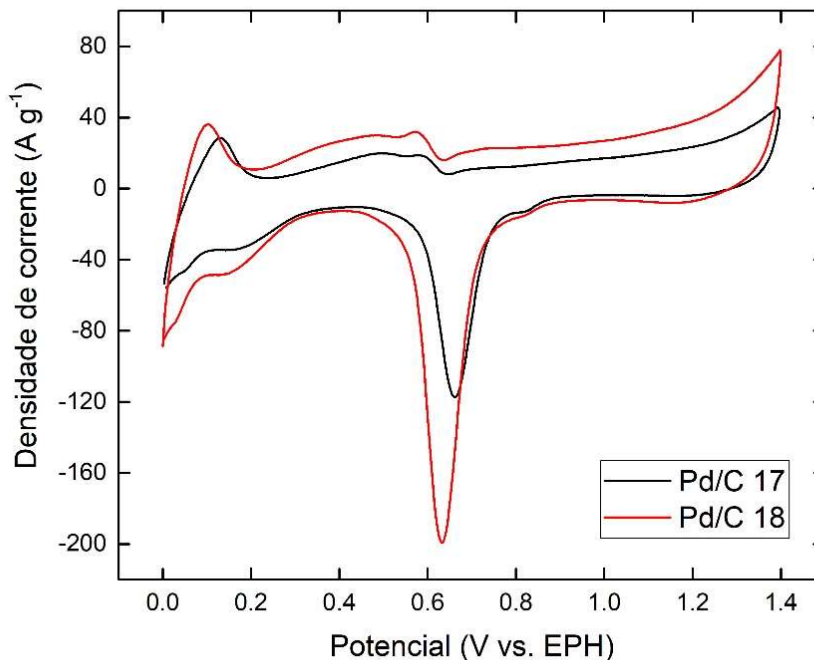


Figura 50 – Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores 17 e 18.

5.5.6. Curvas de oxidação de etanol

As nanopartículas amorfas, como no material Pd/C 18, diferentemente das estruturas cristalinas bem definidas, caracterizam-se pela ausência de ordenamento periódico de longo alcance. Essa desordem estrutural resulta em uma elevada densidade de sítios ativos com baixa coordenação atômica.¹⁰⁰ Essa configuração amplia a oxofilicidade do eletrocatalisador.⁷⁵ Do ponto de vista eletrônico, a existência de sítios de baixa coordenação no paládio gera vacâncias orbitais que potencializam a interação com as moléculas adjacentes, tornando a superfície do catalisador altamente receptiva aos processos de adsorção.⁷⁵ Em eletrólitos alcalinos, essa característica torna a superfície um receptor preferencial para íons OH⁻, promovendo a adsorção dessas espécies para a formação da camada de OH_{ads}. Em ensaios de curto prazo, como a voltametria cíclica, essa camada atua como um inibidor ao promover o bloqueio dos sítios ativos que seriam destinados à adsorção e oxidação das moléculas de etanol.⁷⁵ Esse comportamento eletrônico é o responsável pelo deslocamento do pico catódico para potenciais menores, como evidenciado na Figura 51, indicando uma interação mais forte entre o paládio e as hidroxilas.

Na Figura 52(a), observa-se que o Pd/C 18 apresenta valor de E_{onset} significativamente inferior (próximo a 0,15 V) ao do Pd/C 17 (0,26 V, aproximadamente), indicando uma menor barreira energética para o início da reação. Conforme a Figura 52(b), percebe-se que a redução do tamanho do cristalito de 14 nm para aproximadamente 3,5 nm resultou em um aumento na densidade de corrente máxima. Esses resultados confirmam que o controle do tamanho do cristalito é determinante para a obtenção de materiais com alta densidade de sítios ativos e performance eletroquímica otimizada.

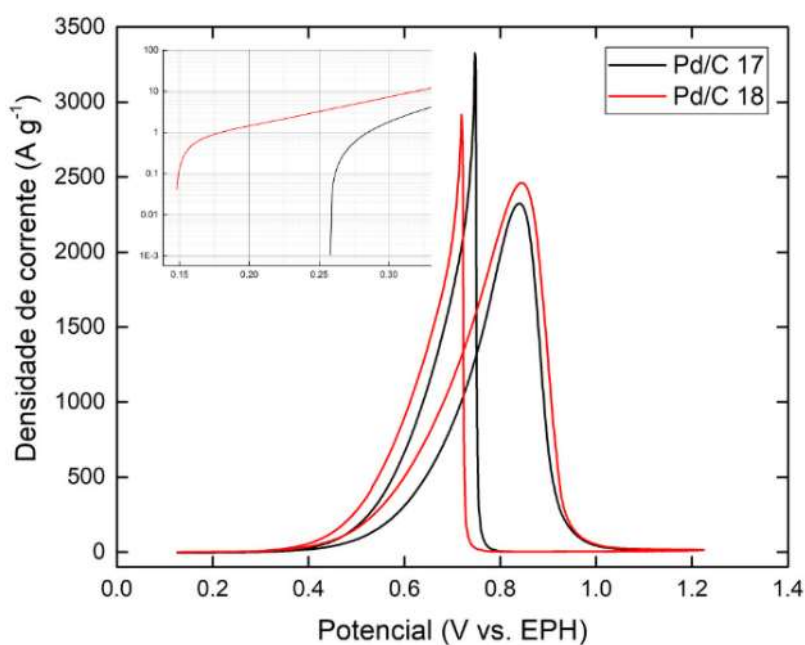


Figura 51 - Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores 17 e 18 (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

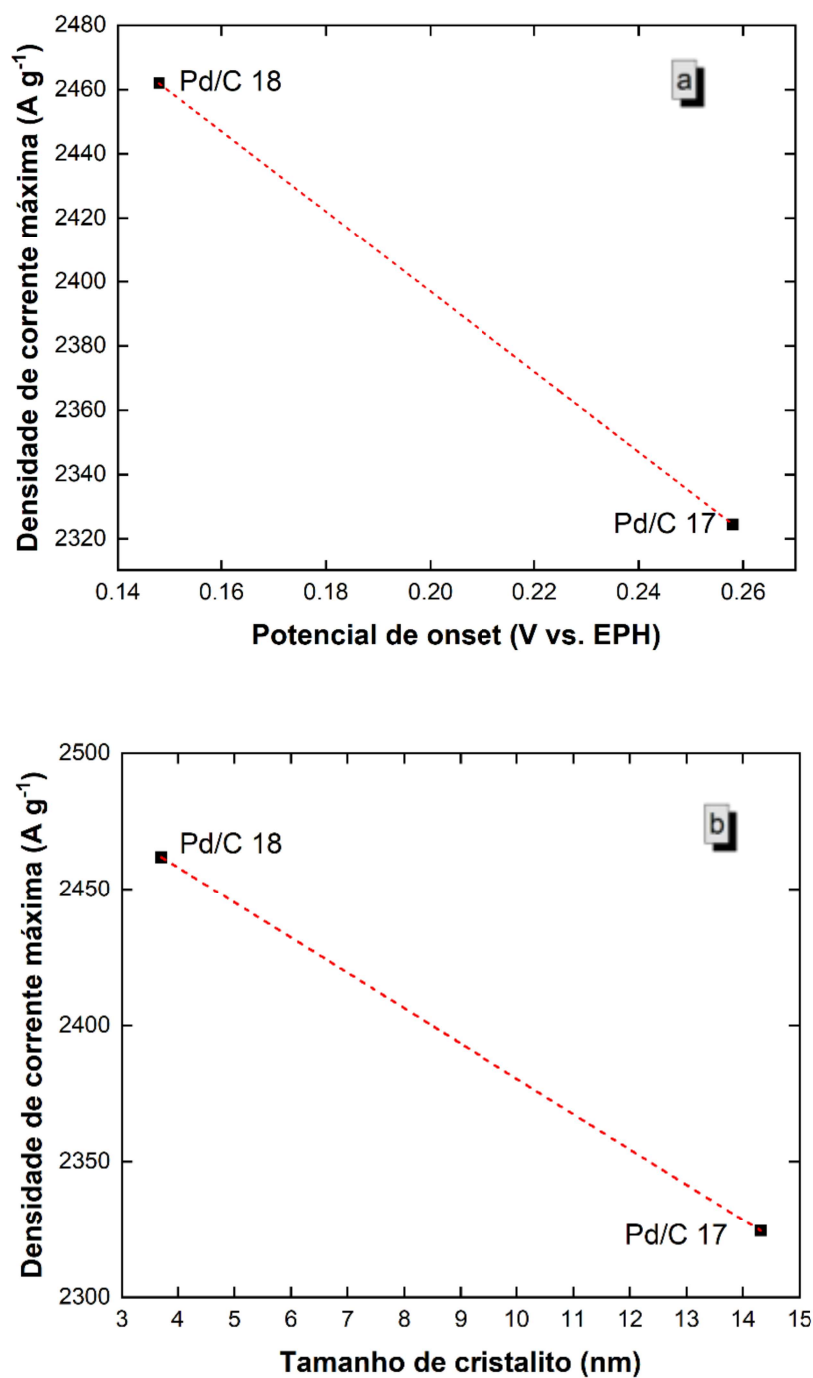


Figura 52 – Relação entre: (a) densidade de corrente máxima e potencial *onset*, (b) densidade de corrente máxima e tamanho do cristalito na etapa 5.

O material Pd/C 18, sintetizado sob fluxo de N₂:H₂, foi selecionado como o de melhor desempenho. Para assegurar a confiabilidade dos dados e a reprodutibilidade do método, foram realizadas réplicas experimentais desta síntese.

5.6. Etapa 6. Réplicas do material selecionado

Foram preparadas réplicas da amostra Pd/C 18 sob atmosfera inerte e redutora, mantendo-se as condições operacionais de temperatura, tempo e proporção de precursores. Esta etapa visou quantificar a variabilidade do processo e confirmar se a performance observada na produção de hidrogênio e nos parâmetros de ASEA é estatisticamente consistente.

5.6.1. Volume de H_2 produzido

Os resultados da ANOVA de um fator, apresentados na Tabela 14, ratificam a elevada reprodutibilidade do método de síntese para o material Pd/C 18. O valor de p obtido (0,629) situa-se acima do nível de significância, o que permite aceitar a hipótese nula de que não existem diferenças estatisticamente relevantes entre as médias das réplicas (Figura 53). Embora o gráfico mostre pequenas flutuações no volume de hidrogênio produzido (entre aproximadamente 12,5 e 15 STP L/g), as barras de erro sobrepostas indicam que tais oscilações são inerentes da incerteza experimental.

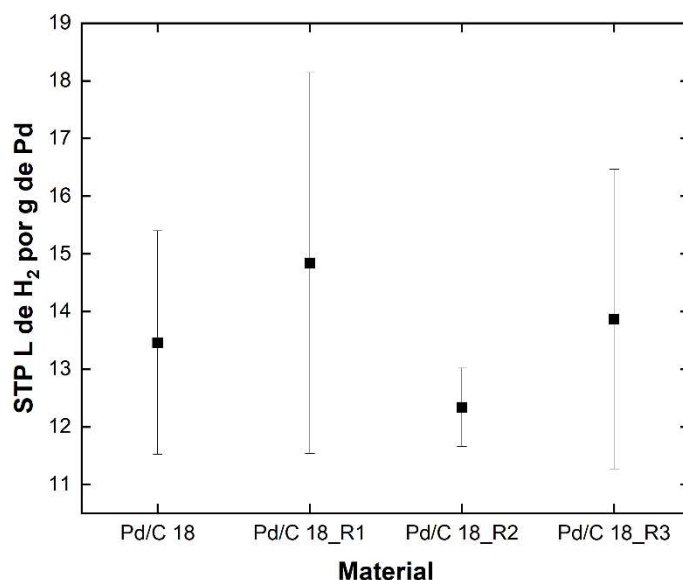


Figura 53 – Hidrogênio teórico produzido durante o processo de EOE para as réplicas catalisador Pd/C 18.

Tabela 14 - Informações mais relevantes obtidas da análise ANOVA de um fator para a etapa 6

Parâmetro	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	11,00	3,67	0,603	0,629
Error	9	54,67	6,07		
Total corrigido	122	65,66			

5.6.2. Difração de raios X

As Figura 54(a) e (b) exibem, respectivamente, os difratogramas e os tamanhos de cristalitos calculados para o material Pd/C 18 e suas réplicas. As pequenas oscilações no tamanho de cristalito entre as réplicas não foram suficientes para alterar significativamente a produção de hidrogênio, o que indica que o método de síntese é confiável para a produção de eletrocatalisadores com propriedades previsíveis.

A Figura 55 apresenta a relação entre a área superficial e o volume de H₂ produzido para as réplicas. O baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,219$) e a dispersão não linear dos pontos corroboram os resultados da ANOVA, indicando que as variações observadas não são sistemáticas

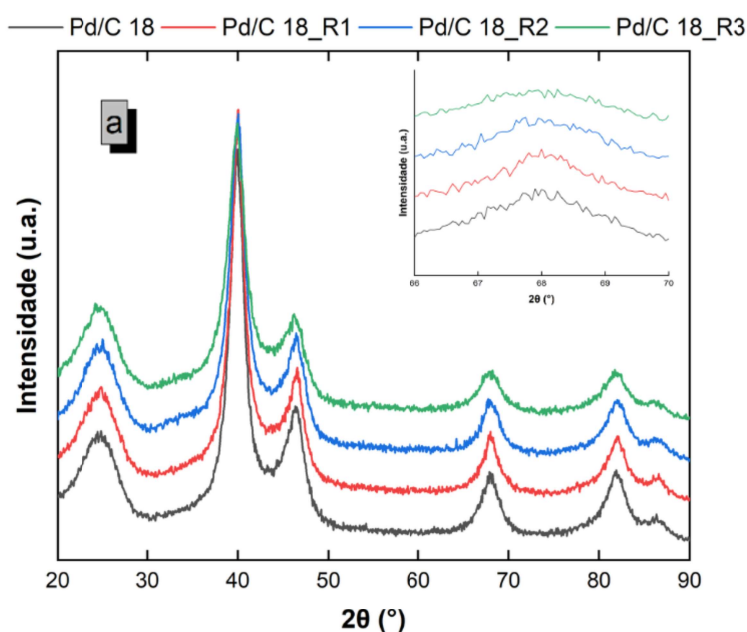


Figura 54 – (a) Difratogramas dos catalisadores da etapa 6 e (b) tamanho dos cristalitos (continua).

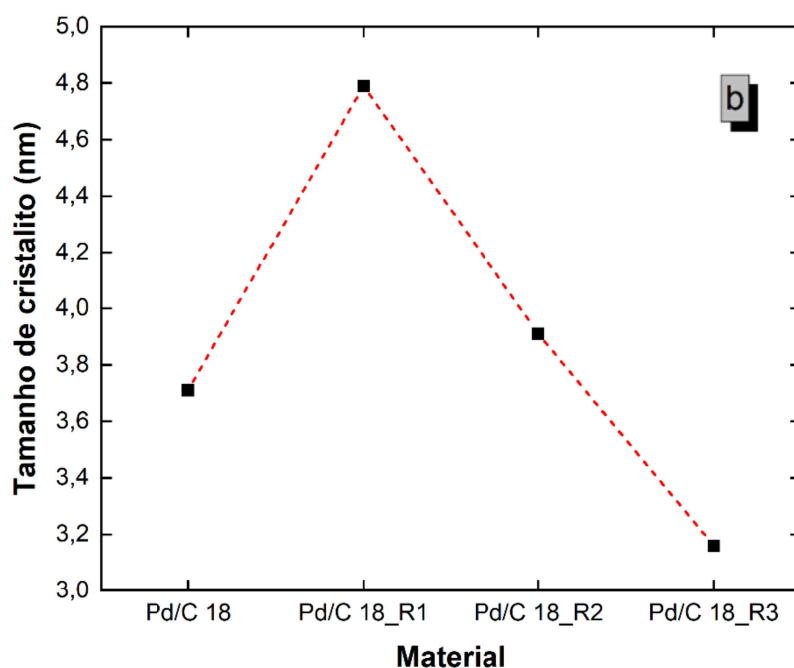


Figura 54 - (b) tamanho dos cristalitos (conclusão).

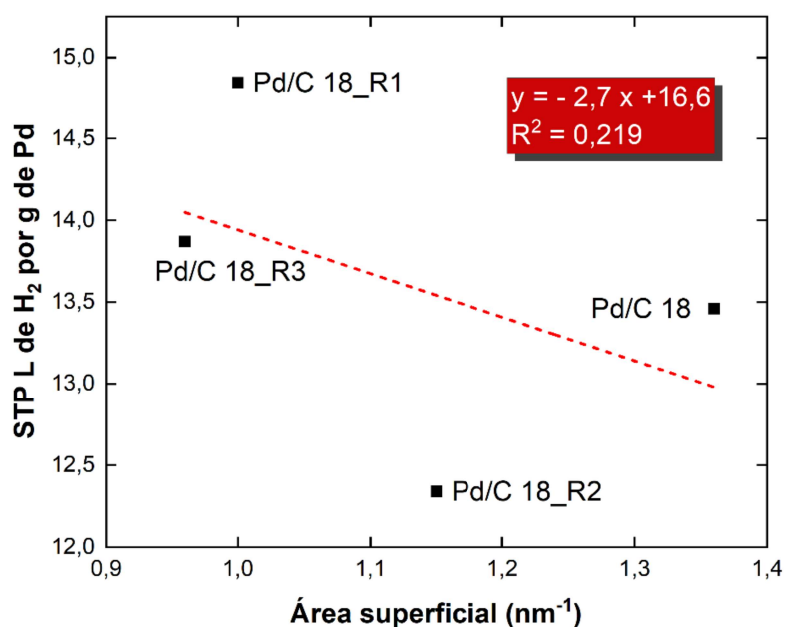


Figura 55 – Relação entre a área superficial e o volume de H₂ produzido de Pd/C 18 e suas réplicas.

5.6.3. Voltametria cíclica em meio alcalino

A Figura 56 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais dessa etapa. Observa-se uma sobreposição dos perfis voltamétricos, com picos de

redução do óxido de paládio apresentando densidades de corrente muito próximas, justificando a pouca variação na ASEA (Figura 57(a) e (b)). Esta uniformidade na resposta eletroquímica ratifica os dados obtidos por DRX e ANOVA, comprovando que o método de síntese não apenas gera estruturas cristalinas similares, mas também garante a reprodutibilidade da superfície ativa do catalisador.

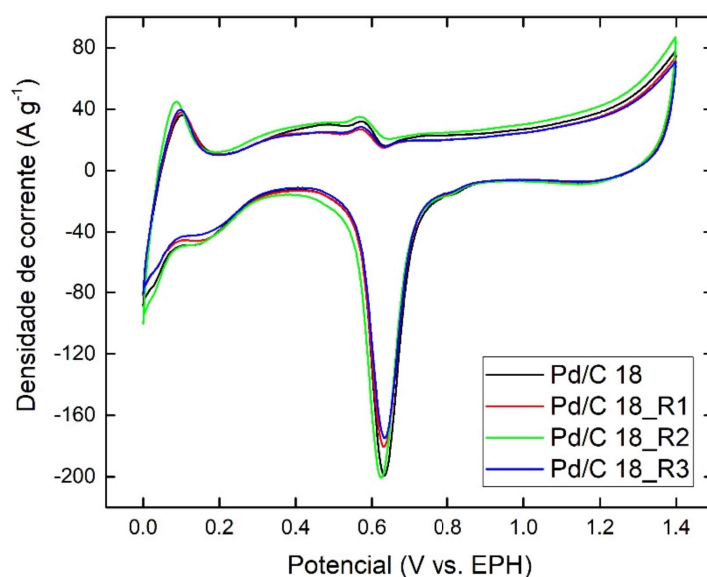


Figura 56 – Voltamogramas cíclicos em KOH 1,0 mol L⁻¹ dos eletrocatalisadores selecionados.

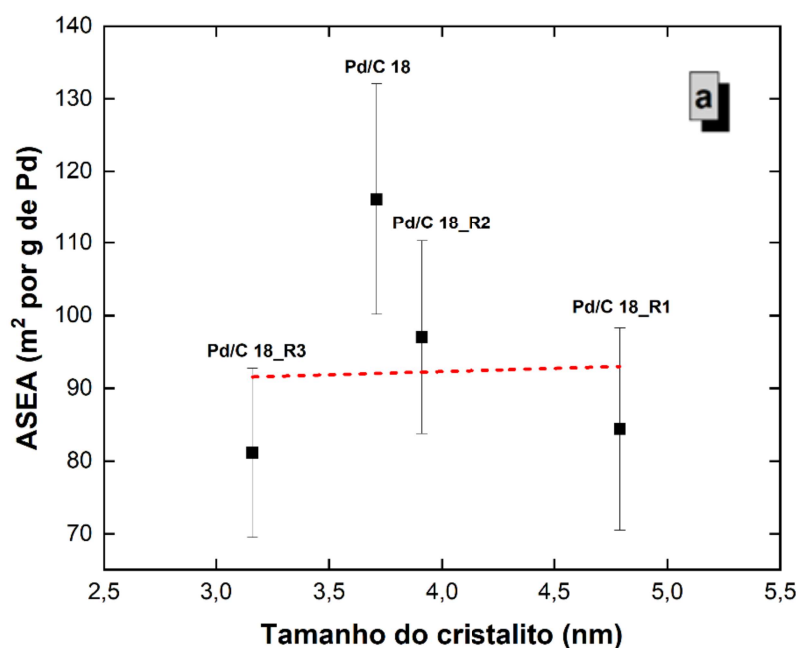


Figura 57 – (a) Relação entre a ASEA e o tamanho do cristalito; e (b) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (continua).

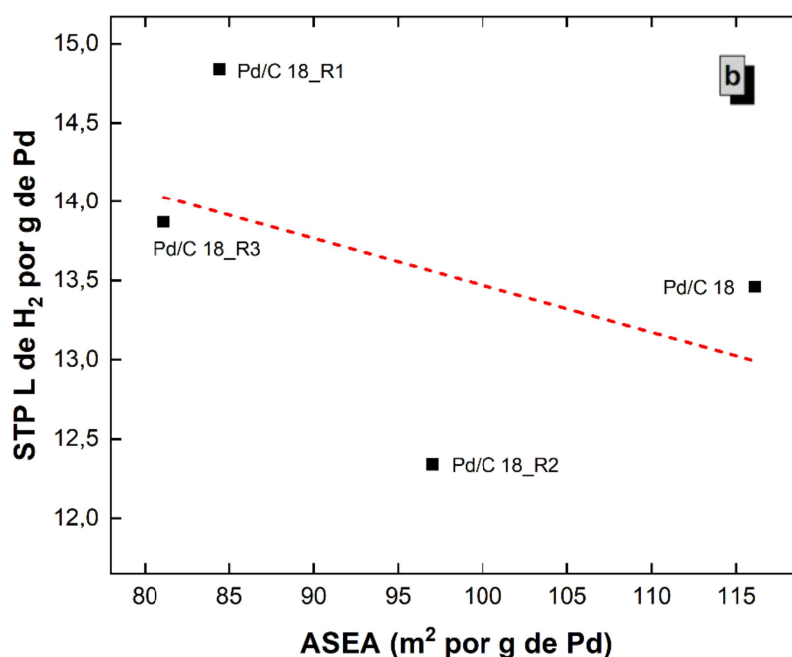


Figura 57 - (b) relação entre a ASEA e a produção de hidrogênio pelos catalisadores (conclusão).

5.6.4. Curvas de oxidação de etanol

A Figura 58 apresenta o comportamento eletrocatalítico frente a EOE. Observa-se que todos os materiais apresentam perfis de oxidação consistentes, com densidades de corrente de pico superiores a 2000 A g^{-1} . O E_{onset} (Figura 59(a)) é coincidente para todas as réplicas, indicando que a natureza e a energia de ativação dos sítios ativos de paládio são mantidas entre as diferentes réplicas. A pequena dispersão nas correntes de pico (Figura 59(b)) é atribuída à sensibilidade da reação de oxidação, mas não compromete a conclusão de que o método de síntese sob atmosfera $\text{N}_2:\text{H}_2$ é reprodutível e eficaz.

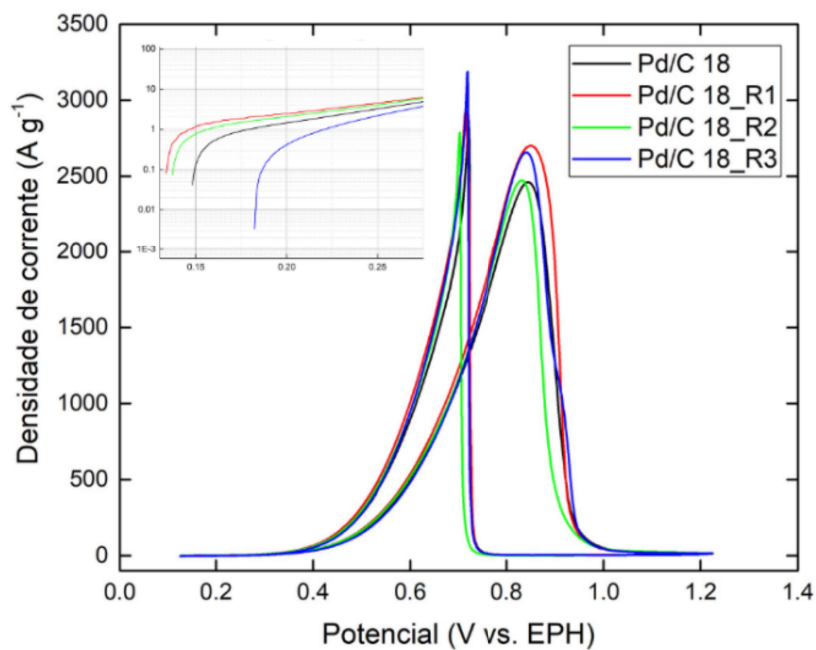


Figura 58 – Curvas de EOE para os diferentes eletrocatalisadores Pd/C 18 e réplicas (inset: curvas para determinar o E_{onset} EOE).

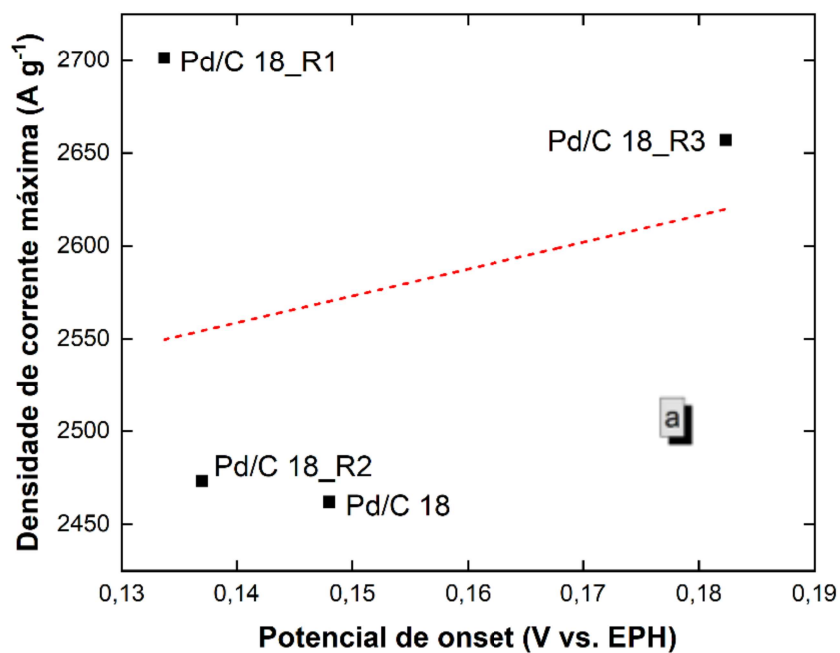


Figura 59 - Valores: (a) do potencial $onset$, (b) da densidade de corrente máxima dos catalisadores da etapa 6 (continua).

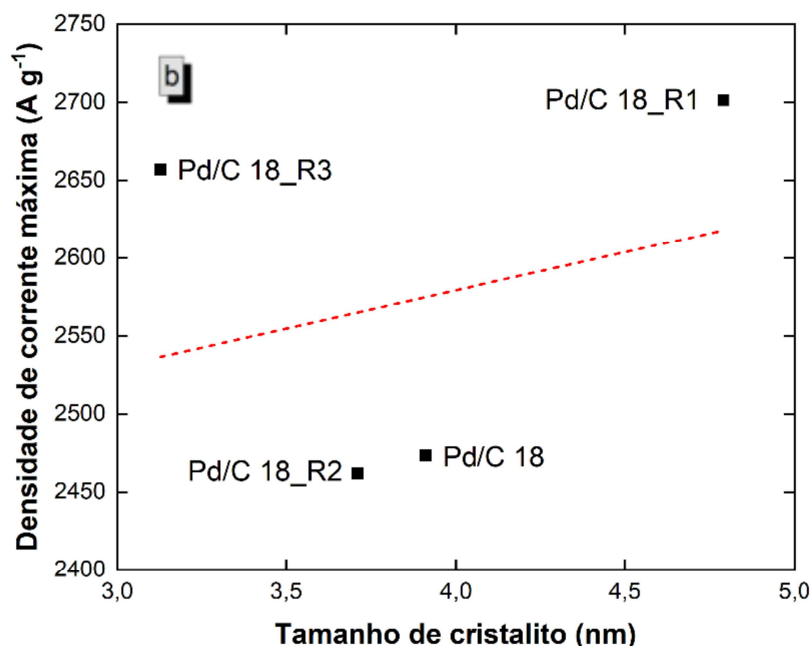


Figura 59 - (b) da densidade de corrente máxima dos catalisadores da etapa 6 (conclusão).

Em suma, os resultados obtidos para as réplicas do material Pd/C 18 validam a eficácia do procedimento de síntese sob atmosfera inerte e redutora. A convergência entre a estabilidade estrutural, a constância da superfície ativa e a performance eletrocatalítica demonstra que o método é reproduzível. A validação estatística via ANOVA, que não apontou diferenças significativas, estabelecendo o Pd/C 18 como catalisador eficiente para geração de hidrogênio pela oxidação de etanol.

6. Ensaio no eletrolisador ácido-alcálico

O eletroreformador apresentou viabilidade de operação espontânea, conforme atestado pelos potenciais de célula positivos registrados nas curvas de polarização (Figura 60(a)). Sob tal regime, o dispositivo realiza a co-geração de energia elétrica e hidrogênio gasoso sem o consumo de potência externa. Esse fenômeno é impulsionado pela contribuição termodinâmica do gradiente de pH (potencial de neutralização) estabelecido entre o anólito alcalino e o católito ácido, que fornece a força eletromotriz adicional necessária para superar as sobretensões de ativação.⁶ Na Figura 60(b), é apresentada a curva de densidade de potência na região espontânea enquanto a Tabela 15 contém os dados de densidade de corrente e potencial de *onset* obtidos nos ensaios no eletrolisador.

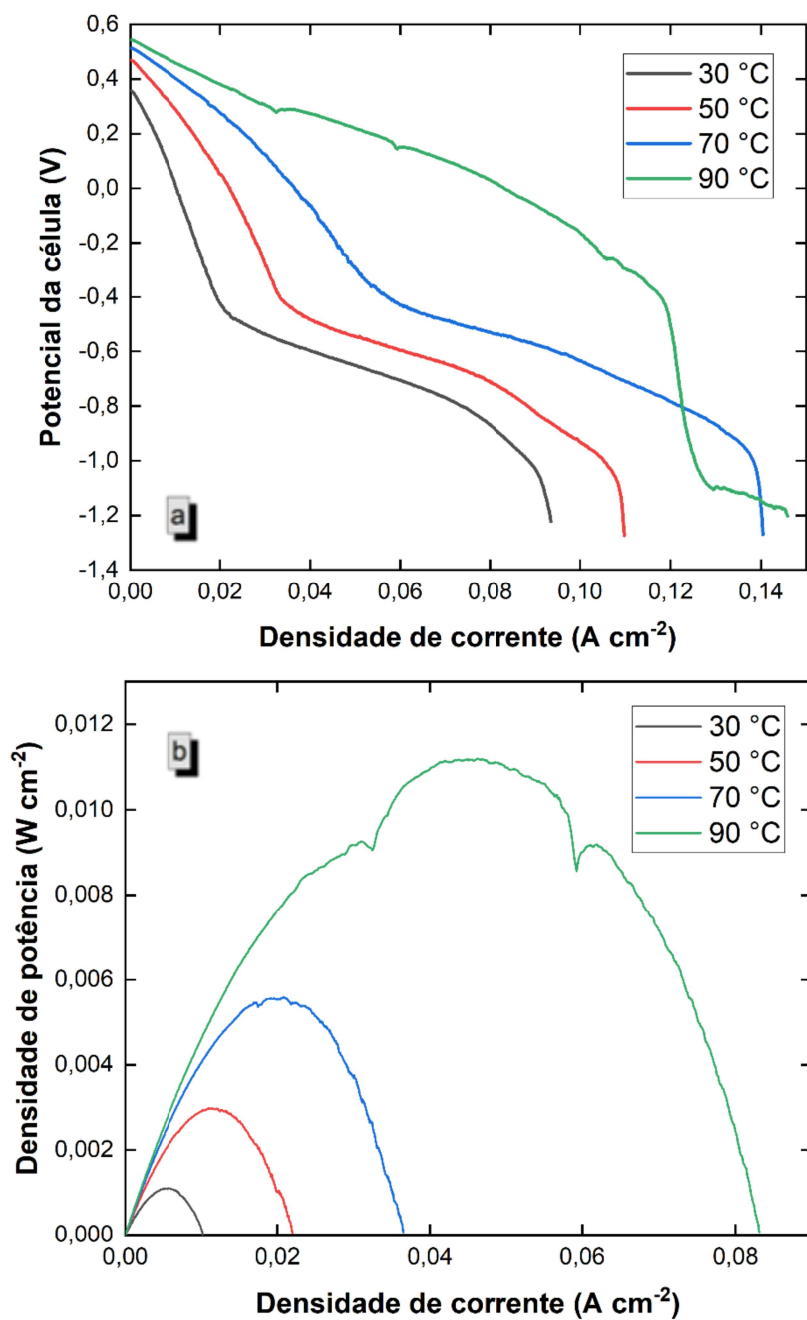


Figura 60 – Curvas de (a) polarização e (b) de densidade de potência comparativas para o eletrolisador montado.

Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos de corrente e potencial médio obtidos para os diferentes eletrolisadores em função da temperatura.

Temperatura (°C)	J ($mA\ cm^{-2}$)	E _{onset} (V)
30	$187,3 \pm 3,1$	$0,29 \pm 0,06$
50	$216,3 \pm 5,0$	$0,43 \pm 0,04$
70	$280,3 \pm 9,6$	$0,52 \pm 0,01$
90	$255,3 \pm 3,8$	$0,53 \pm 0,01$

O incremento da temperatura favoreceu o desempenho do sistema, conforme evidenciado nas curvas de polarização. Inicialmente, observa-se que o potencial de circuito aberto aumenta, indicando uma redução na energia de ativação necessária para iniciar a EOE, tornando-a cineticamente mais rápida e termodinamicamente favorável.⁷⁵ Ao longo da varredura, a menor inclinação das curvas em temperaturas elevadas reflete o aumento da condutividade iônica da membrana e a facilitação do transporte de carga na interface eletrocatalisador/eletrólito.¹⁰¹ Por fim, as densidades de corrente limitante deslocaram-se para valores superiores em altas temperaturas. Esse comportamento é resultado da sinergia entre taxas de reação mais elevadas e o aumento da difusividade dos reagentes, o que posterga a limitação por transporte de massa e amplia a capacidade operacional do sistema.¹⁰² A superioridade do desempenho em temperaturas mais altas observadas corrobora com as observações de Leo et al.¹⁰³ as quais indicam que a elevação da temperatura favorece a eletro-oxidação completa do etanol. Em temperaturas mais baixas, a presença de subprodutos como acetaldeído e ácido acético pode dificultar o transporte iônico através da membrana Nafion®, elevando a resistência ôhmica do sistema. Contudo, conforme a temperatura de operação aumenta, a diferença entre os parâmetros de perda ôhmica diminui, permitindo que a EOE seja mais eficiente.

A partir da Tabela 15, observou-se que a 70 °C o sistema alcançou uma densidade de corrente máxima de $280,3 \pm 9,6 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto a 90 °C, alcançou-se maior densidade de potência na região espontânea, embora apresentando instabilidades no sinal de corrente. Esse comportamento pode ser justificado pela formação e desprendimento vigoroso de bolhas na superfície eletródica, fenômeno que promove microconvecção na camada de difusão, provocando flutuações na área ativa do eletrodo e variações na corrente medida.¹⁰⁴ Definiu-se 70 °C como a temperatura ótima de operação para as análises subsequentes, dado que alcançou a maior densidade de corrente e maior estabilidade no sinal eletroquímico. Essa condição de temperatura proporcionou um pico de densidade de potência máximo de 6 mW cm^{-2} , aproximadamente.

A Figura 61 apresenta as curvas de cronoamperometria para o eletrolisador utilizando o ânodo Pd/C 18. Para viabilizar a posterior identificação qualitativa de

produtos via HPLC (Figura 62), as análises foram conduzidas com um volume reduzido de eletrólito (10 mL).

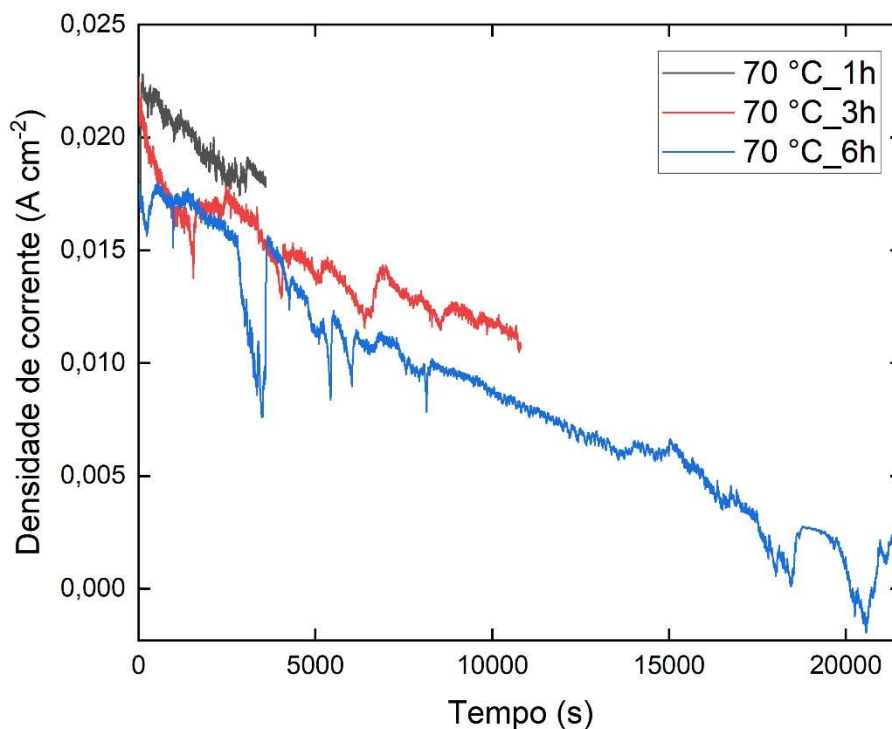


Figura 61 – Cronoamperogramas realizados no eletrolisador ácido-alcálico.

O perfil cronoamperométrico do eletrocatalisador apresenta uma queda abrupta da densidade de corrente nos instantes iniciais, seguida de um declínio mais lento e progressiva. Este decaimento contínuo é atribuído ao envenenamento dos sítios ativos pela adsorção de espécies intermediárias da oxidação do etanol, responsáveis pelo bloqueio da superfície do paládio. Independentemente do tempo de operação, as curvas iniciam-se em patamares de densidade de corrente similares, em torno de $0,022 \text{ A cm}^{-2}$, indicando uma reprodutibilidade do estado inicial do catalisador. Após 3 horas de eletrólise, o material retém aproximadamente 50% da sua atividade inicial, demonstrando uma estabilidade relativa frente as condições operacionais. As flutuações de corrente observadas, acentuadas no ensaio de 6 horas, podem ser atribuídas ao volume reduzido (10 mL), além da formação e desprendimento de bolhas de gás na superfície do eletrodo, as quais reduzem momentaneamente a área superficial ativa.¹⁰⁵ Adicionalmente, o consumo de reagentes e o acúmulo de subprodutos, como o íon acetato, impõem limitações de transporte de massa que contribuem para as instabilidades registradas.

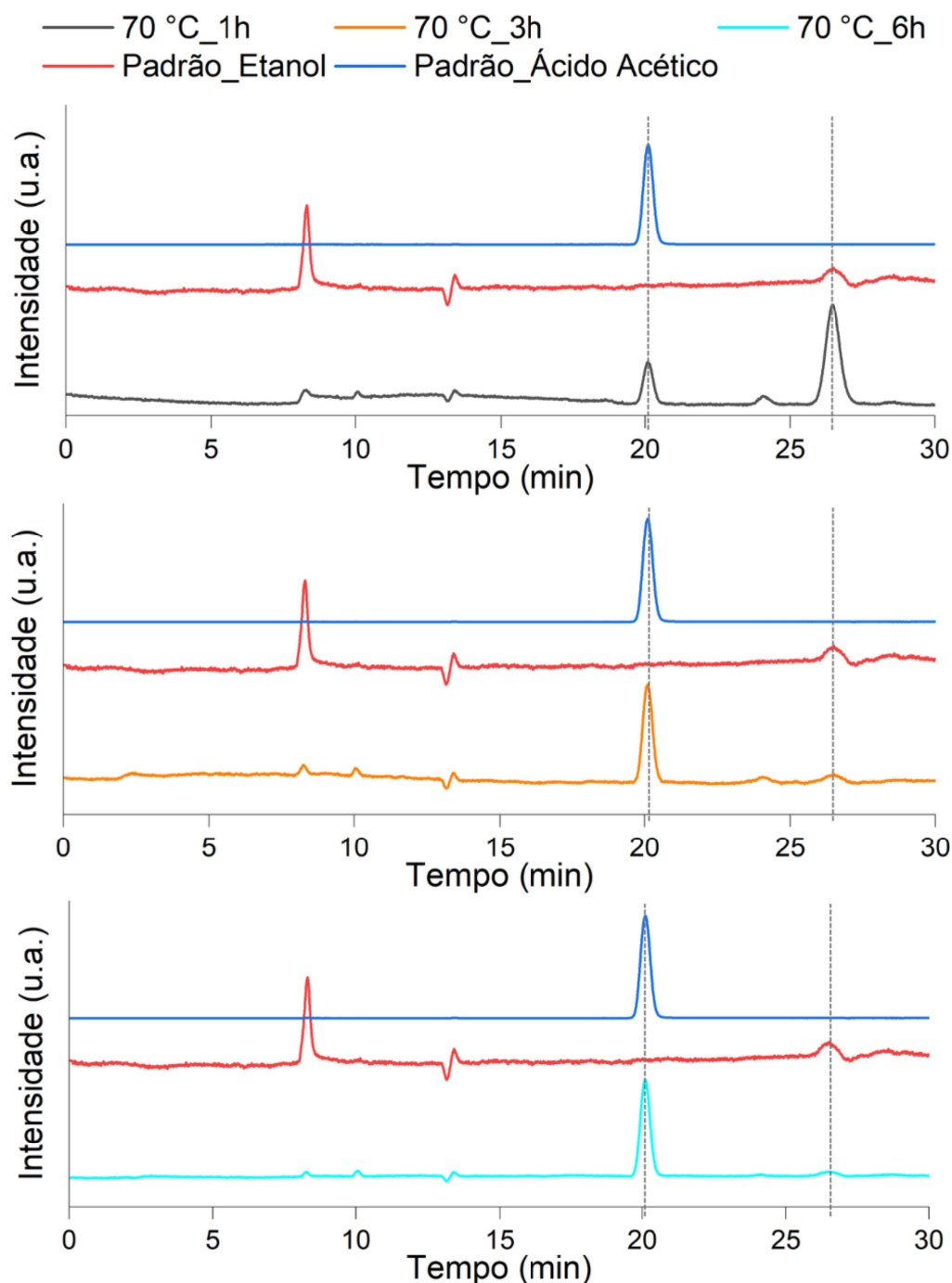
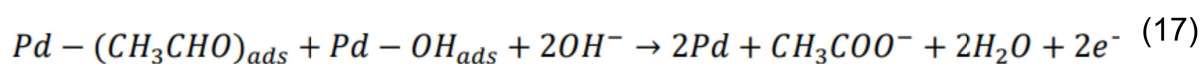


Figura 62 - Identificação dos produtos de oxidação do etanol por comparação de tempos de retenção

Pelo detector PDA, a 210 nm, há dois picos proeminentes em tempos de retenção de aproximadamente 20 minutos e 26,5 minutos. Estes correspondem, respectivamente, ao ácido acético e ao etanol. O primeiro destes aumenta significativamente de intensidade com o aumento do tempo de oxidação enquanto no segundo, o comportamento se inverte.

A análise por HPLC confirmou que a oxidação eletroquímica do etanol sobre o catalisador Pd/C 18 segue majoritariamente a rota de oxidação C₂. A análise dos subprodutos sugere duas interpretações mecanísticas. Na primeira, o etanol é convertido em acetaldeído e, subsequentemente, oxidado a acetato. Nesse cenário, a elevada oxofilicidade das nanopartículas de Pd fornece as espécies OH_{ads} necessárias para a oxidação do intermediário (Eq. 17), promovendo a constante liberação de sítios ativos. Esse mecanismo de autorregeneração da superfície justifica a operabilidade do Pd/C 18 durante as 6 horas de ensaio, compensando a redução gradual da concentração de reagente. Alternativamente, os resultados podem indicar uma alta seletividade intrínseca do catalisador, direcionando a reação exclusivamente para a formação de acetato via oxidação direta.



A separação e a recuperação dos produtos da EOE podem ser conduzidas por acidificação do eletrólito alcalino. Neste processo, utiliza-se H₂SO₄ — parte do qual pode ser proveniente do compartimento catódico — para promover a protonação das espécies de acetato em ácido acético. Subsequentemente, a mistura resultante é submetida à destilação fracionada, permitindo a separação seletiva do etanol residual e do ácido acético com base em seus respectivos pontos de ebulição, respeitando o limite termodinâmico da mistura azeotrópica entre etanol e água. A reação de neutralização entre o KOH e o H₂SO₄ resulta na formação de sulfato de potássio (K₂SO₄), um sal inorgânico que permanece como resíduo sólido após a evaporação dos componentes voláteis, o qual pode ser recuperado pelo método de cristalização. Estes subprodutos obtidos apresentam elevada sinergia com setores estratégicos da economia brasileira. O ácido acético recuperado atua como precursor na síntese de polímeros e insumos químicos de alto valor agregado.^{106,107} Simultaneamente, a conversão para sulfato de potássio oferece uma destinação nobre ao nutriente, atuando como fertilizante de baixo índice salino, essencial para o incremento da produtividade em culturas sensíveis.^{108,109} Ademais, o etanol pode ser reintroduzido no ciclo eletroquímico, minimizando o aporte de matéria-prima e aumentando a eficiência global do sistema.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados eletrocatalisadores de paládio suportados em carbono Vulcan XC-72R (Pd/C), visando a otimização da eletro-oxidação de etanol (EOE). Os resultados indicaram que a atividade catalítica é significativamente influenciada pelo meio, apresentando desempenho superior em condições de pH neutro e alcalino. Observou-se que a adição de KBr atuou como um agente modificador positivo, promovendo ganhos em parâmetros cinéticos, enquanto variações de volume e temperatura de síntese não exerceram influência estatisticamente relevante sobre os resultados.

A caracterização física revelou que o emprego de uma atmosfera controlada de N_2/H_2 foi o fator determinante para a obtenção de nanopartículas com alta homogeneidade e tamanho reduzido. Os resultados dos ensaios em eletroreformador ácido-alcalino suportam duas vias mecanísticas: a conversão sucessiva de acetaldeído a acetato via catálise bifuncional ou a oxidação direta do etanol a íon acetato. No que tange ao desempenho eletroquímico, o catalisador otimizado atingiu marcas expressivas, com densidade de corrente de $280,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e densidade de potência de 6 mW cm^{-2} . Tais resultados reiteram que a combinação estratégica entre o controle de pH e a engenharia de superfície via atmosfera redutora constitui uma metodologia eficaz para a produção de materiais estáveis, homogêneos e com uso eficiente de metais nobres, apresentando-se como uma alternativa viável para o avanço na eletrólise ácida-alcalina de alta performance.

CONSIDERAÇÕES FUTURAS

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, vislumbram-se oportunidades para o aprofundamento do estudo de eletrocatalisadores de paládio voltados à oxidação de etanol. Primeiramente, recomenda-se a investigação do impacto de concentrações mais elevadas de etanol no eletrólito. Uma vez que o presente trabalho estabeleceu o comportamento cinético e a seletividade em condições controladas, avaliar o desempenho do catalisador em concentrações superiores permitirá compreender os limites de saturação da superfície e a resistência do material ao envenenamento por intermediários em condições de operação mais severas, aproximando os resultados de aplicações industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hossain Bhuiyan, M. M.; Siddique, Z. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2025**, *102*, 1026.
2. Reda, B.; Elzamar, A. A.; AlFazzani, S.; Ezzat, S. M. ;*Environ. Dev. Sustain.* **2024**.
3. Lamy, C. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 15415.
4. Colmati, F.; Bastos, T. L.; De Amorim Lino, F. M.; Linares, J. J. In *Comprehensive Renewable Energy*; Elsevier, 2022; Vol. 4, pp. 566–593.
5. Linares, J. J.; Vieira, C. C.; Costa Santos, J. B.; Magalhães, M. M.; Dos Santos, J. R. N.; Carvalho, L. L.; Dos Reis, R. G. C. S.; Colmati, F. In *Energy and Environment Series*; Scott, K., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2019; pp. 94–135.
6. Amorim, F.; Crisafulli, R.; Linares, J. ;*Nanomaterials* **2022**, *12*, 1315.
7. Yaqoob, L.; Noor, T.; Iqbal, N. ;*RSC Adv.* **2021**, *11*, 16768.
8. Liang, C.; Zhao, R.; Chen, T.; Luo, Y.; Hu, J.; Qi, P.; Ding, W. ;*Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2308958.
9. Kaur, J.; Gupta, R. K.; Kumar, A. ;*Discov. Nano* **2024**, *19*, 137.
10. Palaniyandy, N.; Govindarajan, D.; Devaraj, L.; Khezri, R.; Chinnakutti, K.; Kempahanumakkagari, S.; Thippeswamy, R.; S. Amer, M.; Arunachalam, P.; M. Al-Mayouf, A.; Kheawhom, S. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2025**, *146*, 213.
11. Xu, B.; Zhang, Y.; Li, L.; Shao, Q.; Huang, X. ;*Coord. Chem. Rev.* **2022**, *459*, 214388.
12. Moumaneix, L.; Rautakorpi, A.; Kallio, T. ;*ChemElectroChem* **2023**, *10*, e202201109.
13. Zhang, H.; Jin, M.; Xiong, Y.; Lim, B.; Xia, Y. ;*Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1783.
14. Yang, X.; Wang, Q.; Qing, S.; Gao, Z.; Tong, X.; Yang, N. ;*Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100812.
15. Hassan, Q.; Viktor, P.; J. Al-Musawi, T.; Mahmood Ali, B.; Algburi, S.; Alzoubi, H. M.; Khudhair Al-Jiboory, A.; Zuhair Sameen, A.; Salman, H. M.; Jaszczur, M. ;*Renew. Energy Focus* **2024**, *48*, 100545.
16. Alvarez Constante, D. M.; Rosero Erazo, C. R. ;*J. Bus. Entrep. Stud.* **2024**, *8*, 38.
17. International Energy Agency *Global Hydrogen Review 2025*; Global Hydrogen Reviews; Paris, France, 2025.
18. Empresa de Pesquisa Energética *Balanco Energético Nacional 2024, Relatório Síntese*; Ministério de Minas e Energia: Rio de Janeiro, Brazil, 2024; p. 71.
19. Abdin, Z.; Al Khafaf, N.; McGrath, B.; Catchpole, K.; Gray, E. ;*Sustain. Energy Fuels* **2023**, *7*, 2042.
20. Martino, M.; Ruocco, C.; Meloni, E.; Pullumbi, P.; Palma, V. ;*Catalysts* **2021**, *11*, 547.
21. Wang, Z.; Lao, G. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2025**, *117*, 121.
22. Barros de Oliveira, A.; Moreira de Araújo Filho, P. *Engenharia: produção científica e tecnológica*; 1st ed.; Editora Pascal LTDA: São Luís, Brasil, 2021; Vol. 2.
23. International Energy Agency *Global Hydrogen Review 2024*; Global Hydrogen Reviews; International Energy Agency: Paris, France, 2024; p. 295.
24. Ministério de Minas e Energias Programa Nacional do Hidrogênio reforça estratégia do Brasil para liderar a transição energética <https://agenciagov.ebc.com.br/noticias/202312/programa-nacional-do-hidrogenio-reforca-estrategia-do-brasil-para-liderar-a-transicao-energetica> (accessed Jan 15, 2023).
25. Singh, L.; Wahid, Z. A. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 70.

26. Gómez, J.; Castro, R. ;*Energies* **2024**, *17*, 3110.
27. Ishaq, H.; Dincer, I.; Crawford, C. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47*, 26238.
28. Keshri, S.; Sudha, S.; Saxena, A. K. S. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2024**, *32*, 13361.
29. Dvoynikov, M.; Buslaev, G.; Kunshin, A.; Sidorov, D.; Kraslawski, A.; Budovskaya, M. ;*Resources* **2021**, *10*, 3.
30. Elgarahy, A. M.; Eloffy, M. G.; Hammad, A.; Saber, A. N.; El-Sherif, D. M.; Mohsen, A.; Abouzid, M.; Elwakeel, K. Z. ;*Environ. Chem. Lett.* **2022**, *20*, 3453.
31. Campo Schneider, L. P.; Dhrioua, M.; Ullmer, D.; Egert, F.; Wiggenghauser, H. J.; Ghotia, K.; Kawerau, N.; Grilli, D.; Razmjooei, F.; Ansar, S. A. ;*Curr. Opin. Electrochem.* **2024**, *47*, 101552.
32. Zheng, C.; Zhang, L.; Li, Q.; Yang, Y.; Zhang, C.; Dou, Z. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2025**, *98*, 429.
33. Emam, A. S.; Hamdan, M. O.; Abu-Nabah, B. A.; Elnajjar, E. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2024**, *64*, 599.
34. Zhang, K.; Liang, X.; Wang, L.; Sun, K.; Wang, Y.; Xie, Z.; Wu, Q.; Bai, X.; Hamdy, M. S.; Chen, H.; Zou, X. ;*Nano Res. Energy* **2022**, *1*, e9120032.
35. Xu, Y.; Cai, S.; Chi, B.; Tu, Z. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2024**, *50*, 548.
36. Dolle, C.; Neha, N.; Coutanceau, C. ;*Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *31*, 100841.
37. Askari, M. B.; Salarizadeh, P.; Azizi, S.; Shojaeifar, M.; Sani, M.; Jahanbakhshi Zadeh, N. ;*Electrochem. Commun.* **2026**, *184*, 108113.
38. Amorim, F. M. de L.; Crisafulli, R.; Linares, J. J. ;*Electrochem. Commun.* **2023**, *148*, 107452.
39. Pickup, P. G.; Easton, E. B. ;*Curr. Opin. Electrochem.* **2024**, *47*, 10^a figura 153.
40. Oliveira, L. S. B. L.; Cruz, A. J. G. ;*Bioresour. Technol. Rep.* **2023**, *24*, 101694.
41. Ying, Z.; Geng, Z.; Zheng, X.; Dou, B.; Cui, G. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 119.
42. Shakelly, N.; Pérez-Cardona, J. R.; Deng, S.; Maani, T.; Li, Z.; Sutherland, J. W. ;*Procedia CIRP* **2023**, *116*, 630.
43. Li, C.; Wang, K.; Xie, D. ;*Surf. Interfaces* **2022**, *28*, 101594.
44. Rizo, R.; Arán-Ais, R. M.; Herrero, E. ;*Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *25*, 100648.
45. Zhang, K.; Wang, C.; Gao, F.; Guo, S.; Zhang, Y.; Wang, X.; Hata, S.; Shiraishi, Y.; Du, Y. ;*Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214775.
46. Kong, Z.; Wu, J.; Liu, Z.; Yan, D.; Wu, Z.; Zhong, C. ;*Exploration* **2024**, 20230052.
47. Ferreira, H. S.; Rangel, M. D. C. ;*Quím. Nova* **2009**, *32*, 1860.
48. Fu, X.; Wan, C.; Huang, Y.; Duan, X. ;*Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2106401.
49. McCarthy, S.; Braddock, D. C.; Wilton-Ely, J. D. E. T. ;*Coord. Chem. Rev.* **2021**, *442*, 213925.
50. Cooney, D. A.; Way, J. D.; Wolden, C. A. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 19009.
51. Qiang, L.; Wen, W.; Yan, Q.; Zhao, P.; Ma, J.; Liu, C.; Zhao, M.; He, Y.; Xiao, H.; Jia, J. ;*J. Alloys Compd.* **2024**, *1001*, 175120.
52. Almeida, A.-S. F. D.; Bentes, J. L. D. S.; Correa Junior, A. ;*Rev. Agrar. Acad.* **2021**, *4*, 53.
53. Ying, S.; Guan, Z.; Ofoegbu, P. C.; Clubb, P.; Rico, C.; He, F.; Hong, J. ;*Environ. Technol. Innov.* **2022**, *26*, 102336.
54. Ndlwana, L.; Raleie, N.; Dimpe, K. M.; Ogutu, H. F.; Oseghe, E. O.; Motsa, M. M.; Msagati, T. A. M.; Mamba, B. B. ;*Materials* **2021**, *14*, 5094.
55. Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. ;*Catal. Today* **2017**, *285*, 3.
56. Feng, S.-H.; Li, G.-H. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*; Elsevier, 2017; pp. 73–104.

57. Geng, W.; Ma, Z.; Zhao, Y.; Yang, J.; He, X.; Duan, L.; Li, F.; Hou, H.; Zhang, Q. ;*Sens. Actuators B Chem.* **2020**, *325*, 128775.
58. Pandey, P. A.; Bell, G. R.; Rourke, J. P.; Sanchez, A. M.; Elkin, M. D.; Hickey, B. J.; Wilson, N. R. ;*Small* **2011**, *7*, 3202.
59. Anastasopoulos, A.; Davies, J. C.; Hannah, L.; Hayden, B. E.; Lee, C. E.; Milhano, C.; Mormiche, C.; Offin, L. ;*ChemSusChem* **2013**, *6*, 1973.
60. Horwat, D.; Zakharov, D. I.; Endrino, J. L.; Soldera, F.; Anders, A.; Migot, S.; Karoum, R.; Vernoux, Ph.; Pierson, J. F. ;*Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, S171.
61. GEOEge, S. M. ;*Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111.
62. Weber, M.; Collot, P.; El Gaddari, H.; Tingry, S.; Bechelany, M.; Holade, Y. ;*ChemElectroChem* **2018**, *5*, 743.
63. Wang, T.; Chutia, A.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R.; He, G.; Chai, G.; Parkin, I. P. ;*Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 2639.
64. Zhuo, Y.; Sun, W.; Dong, L.; Chu, Y. ;*Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10395.
65. Spinacé, E. V.; Oliveira Neto, A.; Franco, E. G.; Linardi, M.; Gonzalez, E. R. ;*Quím. Nova* **2004**, *27*, 648.
66. Zhu, Y.; Qian, Y. ;*Sci. China Ser. G Phys. Mech. Astron.* **2009**, *52*, 13.
67. Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. ;*Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610.
68. Yoo, S.; Nam, D. H.; Singh, T. I.; Leem, G.; Lee, S. ;*Nano Conver.* **2022**, *9*, 5.
69. Nguyen, Q. N.; Kim, E. M.; Ding, Y.; Janssen, A.; Wang, C.; Li, K. K.; Kim, J.; Fichthorn, K. A.; Xia, Y. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 12040.
70. Xiong, Y.; Xia, Y. ;*Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385.
71. Yang, B.; Zhang, W.; Hu, S.; Liu, C.; Wang, X.; Fan, Y.; Jiang, Z.; Yang, J.; Chen, W. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *600*, 503.
72. Poerwoprajitno, A. R.; Gloag, L.; Cheong, S.; Gooding, J. J.; Tilley, R. D. ;*Nanoscale* **2019**, *11*, 18995.
73. Holade, Y.; Da Silva, R. G.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Canaff, C.; De Andrade, A. R.; Kokoh, K. B. ;*J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 8337.
74. Salzemann, C.; Petit, C. ;*Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2012**, *28*, 4835.
75. Santos, R. M. I. S.; Nakazato, R. Z.; Ciapina, E. G. ;*J. Electroanal. Chem.* **2021**, *894*, 115342.
76. Holzwarth, U.; Gibson, N. ;*Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 534.
77. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. ;*J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
78. Zhao, X.; Wang, S.; Yang, K.; Yang, X.; Liu, X. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *633*, 11.
79. Mentus, S.; Abu Rabi, A.; Jašin, D. ;*Electrochimica Acta* **2012**, *69*, 174.
80. Lei, H.; Wan, Q.; Tan, S.; Wang, Z.; Mai, W. ;*Adv. Mater.* **2023**, 2208209.
81. Senila, M.; Cadar, O.; Senila, L.; Böringer, S.; Seaudeau-Pirouley, K.; Ruiu, A.; Lacroix-Desmazes, P. ;*Materials* **2020**, *13*, 5136.
82. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; 6th ed.; Pearson Education Limited: Harlow, United Kingdom, 2010.
83. Dinno, A. ;*Stata J. Promot. Commun. Stat. Stata* **2015**, *15*, 292.
84. Ozoemena, K. I. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 89523.
85. Lv, H.; Sun, L.; Xu, D.; Li, W.; Huang, B.; Liu, B. ;*CCS Chem.* **2021**, *4*, 2854.
86. Wojnicki, M.; Podborska, A. ;*Arch. Metall. Mater.* **2017**, *62*, 737.
87. Wang, Q.; Wang, Y.; Guo, P.; Li, Q.; Ding, R.; Wang, B.; Li, H.; Liu, J.; Zhao, X. S. ;*Langmuir* **2014**, *30*, 440.

88. Tateishi, N.; Yahikozawa, K.; Nishimura, K.; Takasu, Y. ;*Electrochimica Acta* **1992**, 37, 2427.
89. Zhou, W.; Lee, J. Y. ;*J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3789.
90. Tonda-Mikiela, P.; Napporn, T. W.; Morais, C.; Servat, K.; Chen, A.; Kokoh, K. B. ;*J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, H828.
91. Holade, Y.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Servat, K.; Kokoh, K. B. ;*ECS Trans.* **2014**, 58, 25.
92. Holade, Y.; Morais, C.; Arrii-Clacens, S.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B. ;*Electrocatalysis* **2013**, 4, 167.
93. Holade, Y.; Sahin, N.; Servat, K.; Napporn, T.; Kokoh, K. ;*Catalysts* **2015**, 5, 310.
94. Liu, S.-Y.; Shen, Y.-T.; Chiu, C.-Y.; Rej, S.; Lin, P.-H.; Tsao, Y.-C.; Huang, M. H. ;*Langmuir* **2015**, 31, 6538.
95. Priyadarshini, P.; Ricciardulli, T.; Adams, J. S.; Yun, Y. S.; Flaherty, D. W. ;*J. Catal.* **2021**, 399, 24.
96. Carrera-Cerritos, R.; Ponce De León, C.; Ledesma-García, J.; Fuentes-Ramírez, R.; Arriaga, L. G. ;*RSC Adv* **2014**, 4, 16632.
97. Kershaw, S. V.; Yiu, W. K.; Sergeev, A.; Rogach, A. L. ;*Chem. Mater.* **2020**, 32, 3930.
98. Mayedwa, N.; Mongwaketsi, N.; Khamlich, S.; Kaviyarasu, K.; Et., A. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**.
99. Abdelghani, R. M.; El-Shafai, W.; Morsi, I.; Taha, T. E.; Kashyout, A. E.-H. B. ;*Sens. Actuators B Chem.* **2025**, 423, 136779.
100. Chen, Z.; Liu, G.; Cao, W.; Yang, L.; Zhang, L.; Zhang, S.; Zou, J.; Song, R.; Fan, W.; Luo, S.; Dionysiou, D. D. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2023**, 334, 122825.
101. Alzate, V.; Fatih, K.; Wang, H. ;*J. Power Sources* **2011**.
102. Brega, A.; Brimaud, S. ;*Electrochimica Acta* **2025**, 510, 145365.
103. Leo, T. J.; Raso, M. A.; Navarro, E.; de la Blanca, E. S.; Villanueva, M.; Moreno, B. ;*Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 11642.
104. Vogt, H. ;*Electrochimica Acta* **2017**, 235, 495.
105. He, Y.; Cui, Y.; Zhao, Z.; Chen, Y.; Shang, W.; Tan, P. ;*Energy Rev.* **2023**, 2, 100015.
106. Jakubczyk, M.; Michalkiewicz, S. ;*Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 13, 4251.
107. Khedr, M. A.; Shehata, T. M.; Mohamed, M. E. ;*Eur. J. Pharm. Sci.* **2014**, 65, 130.
108. Sardans, J.; Peñuelas, J. ;*Plants* **2021**, 10, 419.
109. Nascimento, M. O.; Costa Celestino, S. M.; Veiga, A. D.; de Jesus, B. D. A.; de Lacerda de Oliveira, L. ;*Food Res. Int.* **2024**, 188, 114500.