AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Oxidação eletroquímica do etanol em eletrólito alcalino utilizando nanocompósito a base de grafeno/paládio

LUIZA FERREIRA SOBRINHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:

Profa. Dra. Dra. Solange Kazumi Sakata

Coorientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Oxidação eletroquímica do etanol em eletrólito alcalino utilizando nanocompósito a base de grafeno/paládio

LUIZA FERREIRA SOBRINHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:

Profa. Dra. Solange Kazumi Sakata

Coorientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2018

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

FERREIRA SOBRINHO, L. ***Oxidação eletroquímica do etanol em eletrólito alcalino utilizando nanocompósito a base de grafeno/paládio***. 2018. 131 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira Sobrinho, Luiza

Oxidação eletroquímica do etanol em eletrólito alcalino utilizando nanocompósito a base de grafeno/paládio / Luiza Ferreira Sobrinho; orientadora Dra. Solange Kazumi Sakata; co orientador Dr. Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2018.
131 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Óxido de Grafeno. 2. Paládio. 3. Feixe de Elétrons. 4. Célula a Combustível. 5. Oxidação do Etanol. I. Sakata, Dra. Solange Kazumi, orient. II. Oliveira Neto, Dr. Almir, co orient. III. Título.

*“Pai, afasta de mim esse cálice
De vinho tinto de sangue.”*

Chico Buarque

*“Aquele que não pune o mal,
ordena que ele seja feito.”*
Leonardo da Vinci

*“Quando a educação não é libertadora
o sonho do oprimido é ser o opressor.”*

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria Helena Ferreira e Luis João Sobrinho, pelo amor, carinho, ajuda e incentivo.

A minha irmã, Rita Helena Ferreira S. Valli por sempre estar comigo.

Agradeço a minha família pelas palavras de incentivo.

Agradeço ao Samir T. Xavier Silva, por ter me suportado ao longo da trajetória, o que não foi fácil.

A Dra. Solange Kazumi Sakata pela orientação, conselhos e paciência.

Ao Dr. Almir Oliveira Neto pela ajuda e conselhos.

Alexandra Elbakyan, por sua maior criação, retirando as barreiras da ciência.

Aos meus amigos e amigas que fui encontrando ao longo do caminho. Amanda Koike, Jaqueline, Raynara, Aninha, Ana Paula, Camila, Flavio, Regiane.

A Elisabeth e Samir Somessari e o pessoal do irradiador, pela ajuda.

Ao Rafael “Teo” H. L. Garcia pelas análises de DRX.

A Flávia Rodrigues Oliveira Silva, pelas análises de MET.

Ao Julio Nandenha pela gigantesca ajuda nos testes em células. Muito obrigada.

A CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia do CNPEM pelas análises de XPS.

Ao Dr. Lúcio Angnes pela ajuda nas voltametrias.

Ao professor Dr. Renato Altobelli Antunes e ao técnico Rafael Pereira da UFABC pelas análises de XPS.

A Dra. Dalva de Faria, o Otávio M. Gil e Dr. Claudio Mendes pela ajuda nas análises de Raman e Infravermelho.

RESUMO

SOBRINHO, Luiza Ferreira. **Oxidação eletroquímica do etanol em eletrólito alcalino utilizando nanocompósito a base de grafeno/ paládio.** 2018 xx p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Nesse estudo foi sintetizado e caracterizado o óxido de grafeno (OG) a partir do método de Hummers modificado. O OG foi utilizado como suporte para nanopartículas de paládio para uso como eletrocatalisador em células a combustíveis abastecidas diretamente a etanol. O uso de carbono grafite como suporte de nanopartículas metálicas é deteriorado com mais rapidez, levando a diminuição do tempo de vida útil da célula a combustível. O objetivo principal foi a incorporação do paládio no óxido de grafeno via feixe de elétrons, e a comparação com o catalisador incorporado por via química, utilizando o borohidreto de sódio. Foram utilizadas técnicas de caracterização tais como: termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), as espectroscopias de Raman e infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia de transmissão eletrônica (MET), Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) e estudos voltamétricos como a voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados indicaram que para a dose de 288 kGy, houve a incorporação, porém, não foi suficiente para que houvesse a redução dos grupos oxigenados, estudos com o óxido de grafeno previamente reduzido via térmica e incorporado via feixe de elétrons foram comparados na mesma dose.

Palavras-chave: óxido de grafeno; paládio; voltametria cíclica; célula à combustível.

ABSTRACT

SOBRINHO, Luiza Ferreira. **Electrochemical oxidation of ethanol in alkaline electrolyte using graphene / palladium base nanocomposite**. 2018 xx p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

In this study, graphene oxide (GO) was synthesized by the modified Hummers method and characterized. GO was used as support for palladium nanoparticles as an electrocatalyst on direct ethanol fuel cell (DEFC). One of the drawbacks using carbon graphite as a support for metal nanoparticles was because it deteriorates more quickly, leading to shortened fuel cell life. The main objective was the incorporation of Pd on the graphene oxide by the electron beam and was compared with the chemical incorporation, using sodium borohydride. Characterization techniques such as thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Fourier transform infrared (FT-IR), electron transmission microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and voltammetric studies such as cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results indicated that at a dose of 288 kGy, there was an incorporation, however, it was not enough for there to be a decrease in the groups of oxygenates, studies with the graphene oxide downloaded through the thermal and through electron beams were compared in the same dose.

Keywords: graphene oxide; palladium; cyclic voltammetry; fuel cell

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	Células a combustível	20
2.2	Células a combustível a etanol direto (DEFC)	25
2.3	Mecanismo de oxidação do etanol pelo Paládio	26
2.4	Grafeno/óxido de grafeno.....	28
2.5	Síntese do óxido de grafeno	29
2.6	Revisão da literatura sobre Pd/OG	30
2.7	Métodos radiolíticos	33
2.7.1	Feixe de elétrons	35
3	MATERIAIS E METODOS	36
3.1	Reagentes químicos	36
3.2	Equipamentos.....	36
3.3	Vidrarias	36
3.4	Determinação do teor de peróxido de hidrogênio	37
3.5	Síntese do óxido de grafeno	37
3.6	Preparação do óxido de grafeno com poli (cloridrato de dialildimetil amônio)	37
3.7	Redução parcial do óxido de grafeno	37
3.8	Síntese do nanocompósito.....	38
3.8.1	Via feixe de elétrons	38
3.8.2	Via química.....	38
3.9	Caracterização dos nanomateriais	38
3.9.1	Termogravimetria (TG).....	38
3.9.2	Difração de raios-x (DRX).....	39
3.9.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	39
3.9.4	Espectroscopia Raman	39
3.9.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	39
3.9.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)	39

3.9.7	Estudos eletroquímicos	40
3.9.7.1	Confecção dos eletrodos e teste na célula a combustível.....	40
3.9.7.2	Obtenção das curvas de polarização em meio alcalino.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Síntese e caracterização do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido	46
4.1.1	Resultado da determinação do teor de peróxido de hidrogênio	47
4.1.2	Caracterização do óxido de grafeno.....	47
4.1.3	Caracterização do óxido de grafeno reduzido.....	52
4.2	Efeito da dose na irradiação do óxido de grafeno	57
4.3	Efeito do suporte na incorporação de Pd em derivados de grafeno por feixe de elétrons na dose de 288 kGy	62
4.4	Estudo da incorporação do paládio em óxido de grafeno nas doses de 72, 144, 288 e 576 kGy	74
4.5	Preparação dos eletrocatalisadores Pd/OG via radiação ionizante e por reação química	82
4.6	Preparação dos catalisadores de Pd em suportes de óxido de grafeno, grafeno e carbono na incorporação via reação química.....	90
4.7	Estudos voltamétricos	97
4.7.1	Eletrodo de pasta de carbono	97
4.7.2	Em meio de KCl.....	97
4.7.2.1	Eletrodo de pasta de carbono, Pd/OG e Pd/OG _r	100
4.7.3	Eletrodo de pasta de carbono em meio de KOH.....	101
4.7.4	Eletrodo de ouro em meio de KOH	102
4.7.5	Eletrodo de carbono vítreo em meio de KOH	102
4.7.5.1	Voltametria cíclica do OG, OG _r e PDDAOG.....	103
4.7.5.2	Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/OG _r e Pd/PDDAOG incorporados via feixe de elétrons	104
4.7.6	Teste em célula unitária alcalina.....	113
4.7.7	Produto da célula a combustível	115
5	CONCLUSÃO	117
6	TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de uma célula do tipo PEM.	21
Figura 2 Rotas para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino.....	27
Figura 3 Primeira reação indica os primeiros passos da oxidação do etanol no metal na eletrocatalise, segunda reação indica a conversão do aldeído em ácidos carboxílicos e na última equação a clivagem da ligação C-C.	27
Figura 4 Estruturas do carbono que foram descobertas nos anos de 1985, 1991 e 2004.	28
Figura 5 MEA do eletrocatalisador, o lado voltado para cima é o cátodo (Pt/C) e o lado voltado para baixo é o ânodo.....	41
Figura 6 MEA, no ânodo os catalisadores sintetizados (Pd/OG 576 kGy Pd/OG _r 288 kGy, Pd/G 288 kGy) e no cátodo Pt/C comercial da BASF.....	42
Figura 7 Prensa com aquecimento utilizada na prensagem do MEA.	42
Figura 8 Célula unitária utilizada para obtenção das curvas de polarização.....	43
Figura 9 (A) Parte interna da célula onde é inserido o suporte com o e MEA (B) Canais em forma de serpentina na célula a combustível.....	44
Figura 10 Estação para os estudos em célula, acoplado a um potenciostato/galvanostato, alimentado diretamente por etanol.	44
Figura 11 Estrutura do grafite, demonstrando os eixos a e c.....	46
Figura 12 Curva termogravimétrica do óxido de grafeno.	48
Figura 13 Difratoograma do óxido de grafeno (OG).....	49
Figura 14 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do óxido de grafeno.....	50
Figura 15 Espectroscopia Raman do óxido de grafeno.	50
Figura 16 Micrografia do óxido de grafeno.....	51
Figura 17 Espectro de XPS do óxido de grafeno.....	52
Figura 18 Espectro de XPS de alta resolução do carbono para o óxido de grafeno.....	52
Figura 19 Curva termogravimétrica do óxido de grafeno reduzido e do óxido de grafeno.	53
Figura 20 Difratoograma do óxido de grafeno reduzido.	54
Figura 21 Difratoograma do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	54
Figura 22 Espectro infravermelho do óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno.....	55
Figura 23 Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido.	55
Figura 24 Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido e o óxido de grafeno para comparação.....	56

Figura 25 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de ampla varredura para os suportes óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	56
Figura 26 Espectro de XPS de alta resolução do carbono para o óxido de grafeno reduzido. .	57
Figura 27 Termogravimetria (TG) dos óxidos de grafeno irradiados variando o tempo de exposição ao feixe de elétrons.	58
Figura 28 Difrátogramas de raios-x dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses, comparado ao óxido de grafeno sem ser irradiado.	59
Figura 29 Espectros de FT-IR dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses de radiação e o OG para comparação.	59
Figura 30 Espectros Raman das amostras de óxido de grafeno	60
Figura 31 Espectro de fotoelétrons excitados por raios-x para as amostras dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses.	61
Figura 32 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, OGr, G e PDDAOG.	64
Figura 33 Esquema do Pd suportado no OG após a incorporação	65
Figura 34 Difrátograma de DRX do óxido de grafeno, óxido de grafeno e os eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno tratado com PDDA.	66
Figura 35 Espectro ATR-FT-IR para os eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes.	67
Figura 36 Espectro Raman dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes.....	68
Figura 37 (A) Micrografia (MET) do eletrocatalisador Pd/OG e (B) o histograma do tamanho das nanopartículas de paládio.	69
Figura 38 (A) Micrografia (MET) do eletrocatalisador Pd/OGr e (B) histograma do tamanho das nanopartículas de paládio.	69
Figura 39 (A, B e C) Micrografia (MET) para o eletrocatalisador de Pd/PDDAOG.....	70
Figura 40 (A) Micrografia (MET) para o eletrocatalisador de Pd/G. Em (B) é apresentado o histograma.	70
Figura 41 Espectros de XPS por raios-x de ampla varredura para dos eletrocatalisadores.....	71
Figura 42 Espectros C1s de XPS para os eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/OGr e Pd/PDDAOG.	72
Figura 43 Espectros de XPS de alta resolução do paládio para os eletrocatalisadores.	73
Figura 44 Curvas termogravimétricas do Pd/OG a diferentes doses.	75

Figura 45 Difratoograma dos eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno sintetizado a diferentes doses.....	76
Figura 46 Espectros FT-IR para os eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses.	76
Figura 47 Espectros Raman dos eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses.	77
Figura 48 (A, B e C) Micrografia eletrônica de transição do eletrocatalisador obtido na dose de 72 kGy.....	78
Figura 49 (A, B e C) Micrografia eletrônica de transição para o eletrocatalisador obtido a 144 kGy	78
Figura 50 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do Pd/OG 576 kGy e (B) o histograma das nanopartículas.....	79
Figura 51 Espectros de XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses de radiação ionizante.....	80
Figura 52 Espectros de XPS de alta resolução do carbono (C1s).	81
Figura 53 Espectro de XPS de alta resolução para o paládio das amostras de Pd/OG.....	82
Figura 54 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, via feixe de elétrons e via química.....	83
Figura 55 Difratoograma de raios-X dos eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno incorporados via química e via radiação ionizante.....	84
Figura 56 Espectros ATR-FT-IR dos eletrocatalisadores obtidos via química e via radiação ionizante.....	85
Figura 57 Espectros Raman dos eletrocatalisadores de Pd/OG incorporados pelos dois métodos.....	85
Figura 58 (A) Micrografia de MET do Pd/OG via química e (B) histograma do tamanho das nanopartículas metálicas.....	86
Figura 59 (A) Micrografias MET do Pd/OG via química e (B) Pd/OG via feixe de elétrons..	86
Figura 60 Espectros XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores Pd/OG via química e via radiação ionizante.	87
Figura 61 Espectros de XPS de alta resolução do carbono para os eletrocatalisadores de Pd/OG incorporados via química e via radiação ionizante.....	88
Figura 62 Espectro de XPS de alta resolução para o paládio das amostras de Pd/OG obtidas via química e via radiação ionizante.....	89
Figura 63 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, e carbono.....	90

Figura 64 Difrátogramas dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes incorporado via química.	91
Figura 65 Espectros FT-IR para os eletrocatalisadores em diferentes suportes incorporados via química.	92
Figura 66 Espectros Raman para os eletrocatalisadores em diferentes suportes obtidos via química.	93
Figura 67 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador Pd/C e (B) histograma com o tamanho médio das nanopartículas de paládio.....	93
Figura 68 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador Pd/G e (B) histograma com o tamanho médio das nanopartículas de paládio.....	94
Figura 69 Micrografia eletrônica de transmissão do (A) Pd/C, (B) Pd/G e (C) Pd/OG obtidos via reação química.	94
Figura 70 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de ampla varredura dos eletrocatalisadores em diferentes suportes obtidos via química.	95
Figura 71 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de alta resolução do carbono dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes obtidos via química.	95
Figura 72 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de alta resolução dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes obtidos via química.	96
Figura 73 Eletrodo de pasta de carbono. (A) O eletrodo foi confeccionado no Laboratório de Química Analítica Instrumental, situado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). (B) Ângulo do eletrodo em que é aplicada a pasta de carbono com o analito de interesse.	97
Figura 74 Voltamograma cíclico do OG em pasta de carbono, em solução de KCl 1 M e atmosfera de N ₂ a uma velocidade de 10 mV.s ⁻¹ na janela de potencial de -0,45 a 1,0 V.	98
Figura 75 Voltamogramas cíclicos do OG em pasta de carbono, em solução de KCl [1 M] e K ₄ Fe(CN) ₆ [1 M] a uma velocidade de 10 mV.s ⁻¹	98
Figura 76 Voltamogramas cíclicos do OG em pasta de carbono, em solução de KCl [1 M] e ácido ascórbico [1 M] a uma velocidade de 10 mV.s ⁻¹	99
Figura 77 Fórmula estrutural do ácido ascórbico e sua forma oxidada, o ácido deidroascórbico.....	100
Figura 78 Voltametria cíclica do eletrocatalisador de Pd/OG obtido via radiação ionizante em meio de KCl e com alíquotas de K ₄ Fe(CN) ₆ 1M a 10 mV.s ⁻¹	100
Figura 79 Voltametrias cíclicas do Pd/OGr obtido via radiação ionizante em solução de KCl [1M] e com alíquotas de K ₄ Fe(CN) ₆ [1 M] em velocidade de 10 mV.s ⁻¹	101

Figura 80 Voltamogramas cíclicos de OG em pasta de carbono meio de KOH [1 M] e alíquotas de $K_4Fe(CN)_6$ [1 M] em velocidade de 10 mV.s^{-1} .	101
Figura 81 Voltametrias cíclicas para o eletrodo de ouro e OG no eletrodo em meio de KOH [1M] 10 mV.s^{-1} .	102
Figura 82 Voltametria cíclica dos suportes em meio de KOH [1 M] a 10 mV.s^{-1} .	103
Figura 83 Voltametrias cíclicas dos suportes em eletrodo de carbono vítreo, meio de KOH [1M] e etanol [1 M] a 10 mV.s^{-1} .	104
Figura 84 Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores obtidos via radiação ionizante em meio de KOH 1 M e 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.	105
Figura 85 Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores obtidos via radiação ionizante em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] a 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.	106
Figura 86 Cronoamperometria dos eletrocatalisadores obtidos via radiação com potencial controlado de -0,35 V. A cronoamperometria inserida é para o Pd/C obtido via reação química.	108
Figura 87 Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pd/OG em diferentes doses na presença de KOH 1 M e etanol 1 M, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.	109
Figura 88 Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores submetidos a diversas doses em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] a 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.	110
Figura 89 Cronoamperometria dos eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] com potencial controlado de -0,35 V. O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.	112
Figura 93 Desempenhos eletroquímico de uma célula alcalina alimentada a etanol direto 5 cm^2 em $60\text{ }^\circ\text{C}$ usando eletrocatalisadores anódicos de Pd/OG 576 kGy, Pd/OGr 288 kGy e Pd/G 288 kGy preparados por feixe de elétrons, utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , cerca de 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm^{-2} , 20 % em massa de metal no cátodo), membrana de Nafion 117 tratada com KOH, etanol 1 M e oxigênio 150 mL min^{-1} .	113
Figura 94 Desempenhos eletroquímico de uma célula alcalina alimentada a etanol direto 5 cm^2 em $70\text{ }^\circ\text{C}$ usando eletrocatalisadores anódicos de Pd/OG 576 kGy, Pd/OGr 288 kGy e Pd/G 288 kGy preparados por feixe de elétrons, utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , cerca	

de 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm ⁻² , 20 % em massa de metal no cátodo), membrana de Nafion 117 tratada com KOH.	114
Figura 95 Cromatograma do produto do teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OG 576 kGy a 60 °C.	115
Figura 96 Cromatograma do produto de teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OGr 288 kGy a 60 °C.	116
Figura 97 Cromatograma do produto de teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OGr 288 kGy a 70 °C.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tipos de células a combustível AFC: Célula combustível alcalina; DMFC: Célula combustível a metanol direto; PAFC: Célula combustível a ácido fosfórico; PEMFC: Célula combustível membrana de troca iônica; SOFC: Célula combustível de óxido sólido; DEFC: Célula combustível a etanol direto.	20
Tabela 2 Comparação das técnicas de reforma para a produção de hidrogênio.....	22
Tabela 3 Processos de obtenção do hidrogênio utilizando o etanol.	23
Tabela 4 Trabalhos citados sobre o uso de paládio ancorado em óxido de grafeno para oxidação do etanol.	30
Tabela 5 Perdas de massa em função da temperatura do óxido de grafeno.	48
Tabela 6 Posições das principais bandas presentes no óxido de grafeno.	49
Tabela 7 Perdas de massa do OGr em função da temperatura e as porcentagens de massa.	53
Tabela 8 Efeito da irradiação por feixe de elétrons do suporte de óxido de grafeno	57
Tabela 9 Perdas de massa para os óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses em função da temperatura	58
Tabela 10 Posição dos picos de difração das amostras de OG submetidas a radiação em diferentes doses de 72, 144, 288 e 576 kGy e a amostra de OG para comparação.	58
Tabela 11 Amostras utilizadas e caracterizadas.	62
Tabela 12 Perdas de massa de cada eletrocatalisador conforme o aumento de temperatura e as respectivas porcentagens.	64
Tabela 13 Posição dos picos de difração de raios-X das amostras de Pd/OG, Pd/OGr, Pd/G e Pd/PDDAOG.	65
Tabela 14 Tamanho dos cristalitos dos eletrocatalisadores.	66
Tabela 15 Tabela para as relações de intensidade (ID/IG) dos espectros.	68
Tabela 16 Perdas de massa obtidas por TG dos eletrocatalisadores.....	74
Tabela 17 Posição dos picos de DRX das amostras de Pd/OG, obtidos a diferentes doses.	75
Tabela 18 Tamanho dos cristalitos calculado para Pd/OG obtidos a diferentes doses.....	76
Tabela 19 Tabela para as relações de intensidade (ID/IG) dos espectros Raman para os Pd/OG obtidos a diferentes doses.	77
Tabela 20 Perdas de massa dos nanocompósitos Pd/OG via química e via radiação ionizante.	83
Tabela 21 Posição dos picos de difração das amostras de Pd/OG, incorporados via química e via radiação ionizante.	84

Tabela 22 Termogravimetria das amostras de nanopartículas de paládio em diferentes suportes.....	90
Tabela 23 Posição dos picos de difração dos eletrocatalisadores em diferentes suportes, incorporados via química (calcular o tamanho de cristalito).....	91
Tabela 24 Adição de alíquotas de ácido ascórbico, o respectivo pico de densidade de corrente de oxidação e potencial.....	99
Tabela 25 Razões I_f/I_b para os eletrocatalisadores.	107
Tabela 26 Valores de corrente em -0,35 V após 1800 s para oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pd/OG, Pd/G, Pd/PDDA e Pd/OGr preparados via radiação ionizante a 288 kGy.	108
Tabela 27 Razões I_f/I_b para os eletrocatalisadores obtidos a diferentes doses.	111
Tabela 28 Valores de corrente em -0,35 V após 1800 s para oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pd/OG preparados via radiação ionizante utilizando diferentes doses	112
Tabela 29 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol a 60 °C.....	114
Tabela 30 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol a 70 °C.....	114
Tabela 31 Tabela com os compostos identificados na cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.	115

1 INTRODUÇÃO

No estado de São Paulo, a estimativa da frota circulante de veículos motorizados em 2015, foi de aproximadamente: 15.394.614. Desse número, os automóveis foram responsáveis por 73% das emissões de monóxido de carbono no Estado (CETESB, 2017). A diminuição das reservas de petróleo e consequentemente a alta do preço do barril, fará com que o produto final chegue nas mãos do consumidor a preços altos, dificultando o uso do carro como meio de transporte e lazer (SWISSINFO.CH, 2017). Desde 2003, com o incentivo do ex-presidente do Estados Unidos George W. Bush, a comunidade científica está pesquisando sobre o uso de células à combustível para fins automotivos (THE WHITE HOUSE, 2003).

Células a combustível utilizam hidrogênio como combustível e platina como catalisador, é um sistema com quase nenhuma emissão de poluentes e os produtos finais da “queima” do combustível são água e calor. Entretanto, o hidrogênio é de difícil armazenagem e transporte, a platina é um metal de alto valor e escasso na crosta terrestre (APPLEBY, 1988; ROSS, 2006; MINERAL, 2016).

Com o propósito de diminuir o custo e torna-las mais acessível, houve a necessidade da busca de outros combustíveis como os álcoois: metanol, etanol, glicerol que quando oxidados liberam gás hidrogênio, acetaldeído, ácido acético, entre outros (IANNIELLO, et al., 1999). Em substituição a platina, o paládio tem sido utilizado, por ser um metal do mesmo grupo (28), com propriedades catalíticas semelhantes e com reservas maiores em comparação a platina (ANTOLINI, 2009; MINERAL, 2016). Desde 2006, é utilizado o carbono grafite (*carbon black*) como suporte para as partículas metálicas e consequentemente havendo a redução na quantidade de metal utilizado (DICKS, 2006) entretanto, o uso leva a deterioração como a corrosão eletroquímica, fazendo com que a vida útil da célula diminua (BORUP, et al., 2006; MEYERS, 2006).

Para evitar a deterioração do carbono, ele foi substituído por um de seus alótropos, o grafeno. Desde sua descoberta, em 2004, o grafeno demonstrou possuir características distintas de seu material *bulk* (grafite) como, maior área superficial ($2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e condutividade térmica (3000 W.mK^{-1}), características maiores em relação aos do grafite (NOVOSELOV, et al., 2004; SINGH et al., 2011).

Portanto, o uso de derivados do óxido de grafeno como suporte para nanopartículas pode ser uma alternativa para um maior desempenho das células a combustível levando a uma melhor comercialização do produto, diminuição de custos e aumento de vida útil da célula.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do plano foi a obtenção do eletrocatalisador a base de grafeno e nano partículas de paládio por meio de feixe de elétrons para uso em células alcalinas abastecidas diretamente com etanol (ADEFC).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Síntese do eletrocatalisador a partir do composto a base de grafeno utilizando feixe de elétrons para a incorporação de paládio na forma nanométrica.
- Caracterização dos nanocompósitos por métodos espectroscópicos, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, estudos dos comportamentos eletroquímicos por voltametria cíclica e cronoamperometria em meio alcalino.
- Estudo de diferentes doses na incorporação do metal.
- Testes em célula a combustível unitária para observar o desempenho do eletrocatalisador em condições reais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células à combustível

As células à combustível (CaC) são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química em energia elétrica. São uma alternativa atraente a motores de combustão convencionais para a geração de energia limpa e podem ser classificadas pelo tipo de eletrólito empregado (tabela 1).

Tabela 1 Tipos de células a combustível AFC: Célula combustível alcalina; DMFC: Célula combustível a metanol direto; PAFC: Célula combustível a ácido fosfórico; PEMFC: Célula combustível membrana de troca iônica; SOFC: Célula combustível de óxido sólido; DEFC: Célula combustível a etanol direto.

Tipo	Eletrólito	Temperatura de operação	Eficiência	Potência	Aplicação
AFC	KOH	60-90 °C	45%-60%	Até 20 kW	Submarinos, naves espaciais
DMFC	Membrana polimérica	60-130 °C	40%	<10 kW	Portáteis
MCFC	Carbonato fundido líquido	600-800 °C	45%-60%	>1 MW	Estações de energia
PAFC	Ácido fosfórico líquido	160-220 °C	36%-38%	>50 kW	Estações de energia
PEMFC	Membrana de troca de prótons	70-120 °C	40%-60%	Até 250 kW	Carros, ônibus, energia residencial
SOFC	Cerâmica	800-1000 °C	50%-65%	Até 1MW	Pequenas estações de energia
DEFC	Membrana polimérica	60-130 °C	20%	<10 kW	Estações de energia

Fonte: Adaptado de TURKMEN, et al., 2016.

Dentre as células a combustível, as células com membrana trocadora de prótons (Fig.1) (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) são as mais indicadas para estações móveis, como em automóveis. Essas células operam com gás hidrogênio puro no ânodo, gerando subprodutos como água e calor. Essa preferência deve-se à alta densidade de potência, uma relativa partida rápida e baixas temperaturas de operação (MEHTA E COOPER, 2003).

Figura 1 Esquema de uma célula do tipo PEM.

Fonte: <https://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (Adaptado)

As reações de oxidação e redução que ocorrem, respectivamente no ânodo e cátodo estão representadas pelas equações. 1 e 2. No caso do hidrogênio, é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons (WENDT et al., 2000).

A reação global na eq. 3 é acompanhada da liberação de energia na forma de calor.

O hidrogênio é o elemento mais abundante na crosta terrestre, porém menos de 1% do elemento está na forma de gás H_2 . A maior parte está na forma de água (H_2O), outra parte está ligado a hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. Uma das formas da obtenção do hidrogênio puro é através da eletrólise da água, entretanto não é um processo economicamente viável.

Outras três técnicas primárias de obtenção do hidrogênio a partir de hidrocarbonetos são: 1) Reforma a vapor (ROSTRUP-NIELSEN, 1984), 2) Oxidação parcial (JOENSEN e ROSTRUP-NIELSEN, 2002) e 3) Reforma auto térmica (LE BLANC, 1991). As vantagens e desvantagens de cada processo estão resumidas na tabela 2. Essas técnicas geram CO como subproduto, portanto para o uso em CaC seria necessária uma etapa a mais para a purificação, visto que o CO envenena os sítios catalíticos levando a uma desativação do catalisador (SONG, 2002; FARRAUTO, et al., 2003).

Tabela 2 Comparação das técnicas de reforma para a produção de hidrogênio

Processo	Reação	ΔH_{298} (kJ.mol ⁻¹)	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	$\Delta H_{298}^0 > 0$	Produção em larga escala	Tem maior emissão de gases. Requer catálise.
Oxidação Parcial	$C_mH_n + \frac{1}{2}mO_2 \rightarrow mCO + \frac{1}{2}H_2$	$\Delta H_{298}^0 < 0$	Não requer catálise	
Reforma Auto-térmica	$C_mH_n + (12)mH_2O + (14)mCO_2 \rightarrow mCO + ((12)m + (14)m)$	$\Delta H_{298}^0 > 0$	Otimização dos custos energéticos*	

*Esse processo é a junção dos dois primeiros, com a liberação de energia do processo de oxidação parcial, ajuda a fornecer calor para a reforma a vapor.

A reforma a vapor é o processo mais utilizado industrialmente para a produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos, esse processo não requer altas temperaturas e oxigênio como nos outros processos citados, possui a melhor razão H₂/CO (3:1) e eficiência aproximada de 85%. As desvantagens desse processo são a necessidade de um catalisador, a necessidade de dessulfuração do hidrocarboneto, pois o enxofre envenena os sítios catalíticos e também há a liberação de altas quantidades de poluentes na atmosfera (eq. 4, 5 e 6) (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Na oxidação parcial ocorre a conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio pela combustão parcial, não requer catálise, portanto não é necessária a dessulfuração prévia do hidrocarboneto, porém o método tem a menor razão de H₂/CO (1:1 até 2:1) com eficiência para

metano de 60 a 75%. Por ser um processo de combustão incompleta, há a formação de fuligem e requer altas temperaturas.

A reforma auto térmica utiliza tanto processo da oxidação parcial para fornecer calor quanto a reforma a vapor para aumentar a produção do hidrogênio resultando em um processo termicamente neutro. A eficiência é comparável a oxidação parcial (60-75%). Entretanto, há a necessidade de oxigênio puro.

Contudo, o metano é proveniente de combustíveis fósseis e seu uso como produção de energia secundária não é sustentável. Em razão disso há a procura por formas alternativas para a produção de hidrogênio que sejam seguras e limpas. Os álcoois estão entre as matérias primas mais promissora, dentre eles, o etanol é o mais atrativo devido à alta taxa de hidrogênio, disponibilidade, não tóxico, de fácil armazenagem e manuseio seguro. A produção de etanol é embasada em fontes renováveis como fermentação de biomassa e uso de resíduos agroindustriais, resíduos florestais e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (GALBE e ZACCHI, 2002; NI et al., 2007).

A produção de hidrogênio utilizando etanol também é obtido pelas reformas, como no caso dos hidrocarbonetos. Na tabela 3 são apresentados os processos de obtenção do hidrogênio através da reforma a vapor, oxidação parcial e reforma auto-térmica.

Tabela 3 Processos de obtenção do hidrogênio utilizando o etanol.

Processo	Reação (rota desejada)	ΔH°_{298} (kJ.mol ⁻¹)
Reforma a vapor	$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	-347,5
Oxidação parcial	$CH_3CH_2OH + \frac{2}{3}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2$	+14,1

Reforma auto- térmica	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1,8\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2 \rightarrow 4,8\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	0
--------------------------	--	---

FONTE: IOANNIDES et al., 2001.

A reforma a vapor é uma reação endotérmica, que utiliza metais para catalisar a reação e produz hidrogênio e dióxido de carbono, na rota desejada. O processo geral da reforma está na eq. 13.

Entretanto há a formação de subprodutos como monóxido de carbono, metano, acetaldeído e óxido de etileno. O mecanismo de reação principal envolve as rotas de desidrogenação e desidratação. Na reação de desidrogenação ocorre a produção de intermediários de acetaldeído (Eq. 14), que pode levar a descarboxilação, resultando em metano e monóxido de carbono (Eq. 15). O metano então resulta em monóxido de carbono e hidrogênio ao passar pela reforma a vapor como ilustrado na eq. 16 (LLORCA et al., 2002; VIZCAÍNO et al., 2007).

Na reação de desidratação é produzido etileno (eq. 17) como produto intermediário, que é transformado facilmente em carbono (eq. 18) e pode acabar depositando nos sítios catalíticos, promovendo a sua desativação. O etileno também pode reagir com a água (eq. 19) na reforma a vapor, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono. (VIZCAÍNO et al., 2007).

O monóxido de carbono gerado nas reações pode ser facilmente transformado em dióxido de carbono pela reação de troca gás-água (*water-gas shift reaction* - WGS) onde também há a produção de hidrogênio (eq.11) (NAVARRO et al., 2005).

A oxidação parcial do etanol é um processo exotérmico. A quantidade de oxigênio fornecida interfere em qual subproduto será gerado. Quando a quantidade de oxigênio é suficiente (eq. 20), ocorre a oxidação completa gerando dióxido de carbono e quando

insuficiente (eq. 21), monóxido de carbono. Também ocorrem outras rotas da reação como a desidrogenação (eq. 22) formando óxido de etileno e desidratação (eq. 17) (WANG e WANG et al. 2008; DA SILVA et al., 2009).

A reforma auto térmica é o processo mais atrativo, trata-se da reação do álcool com gás oxigênio e vapor d'água para produção de hidrogênio. É um processo que depende do uso de catalisadores metálicos, em especial metais nobres e, portanto, tem a possibilidade de envenenamento e desativação do catalisador (HUANG et al., 2008).

O primeiro passo da reforma é a ativação do etanol, então a reação pode seguir por duas rotas: desidratação a óxido de etileno (eq. 17), levando a adsorção de intermediários carbonados nos sítios ativos e consequentemente, a desativação do catalisador, ou desidrogenação a acetaldeído (eq. 23), que pode ser transformado em metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono (eq. 16) e hidrogênio (eq. 24 a 27) (HUANG et al., 2008; ÁVILA NETO, 2009).

2.2 Células a combustível a etanol direto (DEFC)

O desenvolvimento de células a combustível a etanol direto visa a substituição do hidrogênio e todo o processo de reforma por álcoois como metanol (WENDT et al. 1999) e etanol. Por apresentar uma maior densidade teórica de energia por massa, o etanol é um dos fortes candidatos a substituir o hidrogênio como combustível em CaC. (LI et al. 2007).

As reações que ocorrem nos eletrodos da célula a combustível a etanol direto (DEFC) estão nas equações 28, 29 e 30.

Na oxidação eletrocatalítica do etanol é gerado 12 elétrons no ânodo por molécula de etanol. Contudo, a reação eletroquímica gera intermediários que são adsorvidos, como acetaldeído, ácido acético e CO_2 (IANNIELLO et al., 1999; CALEGARO et al. 2006).

As células de etanol direto também são classificadas em dois tipos de acordo com o meio em que opera: alcalino e ácido. A platina é o catalisador mais utilizado em meio ácido, porém em células a etanol direto é necessário um co-catalisador, devido ao fácil envenenamento por CO e ao baixo desempenho (KAMARUDIN et al., 2013).

As células alcalinas mostraram algumas vantagens como: cinética de reação mais rápida, melhor gerenciamento de água (explicar o que é) e maior grau de liberdade na escolha do combustível. (HE et al., 2009; ANTOLINI e GONZALEZ, 2010; SU et al., 2013)

A substituição da platina pelo paládio, além da redução de custos para o produto final (ANTOLINI e GONZALEZ, 2010), apresenta maior atividade na oxidação do etanol pois OH^- são espécies ativas no processo. (LIANG et al., 2009).

2.3 Mecanismo de oxidação do etanol pelo paládio

O mecanismo de oxidação de álcoois pela platina já foi bem relatado na literatura (ZHOU et al. 2005; DEMARCONNAY et al. 2007; WEI et al. 2008), diferentemente da oxidação do etanol pelo Pd que na maioria dos trabalhos, é reportado somente em *ex situ*.

Em geral, todos os álcoois são oxidados por dois modos: um envolvendo CO adsorvido (CO_{ads}) como intermediário e o segundo no qual não ocorre a quebra da ligação C-C como mostra a Fig.2. Mesmo para o metanol, que possui apenas um carbono esse último caminho também é possível (BIANCHINI e SHEN, 2009).

Figura 2 Rotas para a eletro-oxidação do etanol em meio alcalino

Fonte: KAMARUDIN et al., 2013 (Adaptado)

A oxidação do etanol em um eletrodo de Pd foi investigado por SHEN et al., (2006) e XU et al., (2007) que prepararam catalisadores com o paládio como base e constataram que o metal exibiu maior atividade e estabilidade para a oxidação do etanol frente a platina, ambos em meio alcalino. Embora o mecanismo do processo de oxidação seja incerto, tem sido aceito que os íons de OH^- são primeiro quimissorvidos no estágio inicial da formação de óxidos e então são transformados em óxidos de valência mais altos, conforme o aumento do potencial ilustrado nas equações 31, 32 e 32.

Na figura 3 é ilustrada a oxidação do etanol em uma superfície metálica.

Figura 3 Primeira reação indica os primeiros passos da oxidação do etanol no metal na eletrocatalise, segunda reação indica a conversão do aldeído em ácidos carboxílicos e na última equação a clivagem da ligação C-C.

Fonte: BIANCHINI e SHEN, 2009

Um dos grandes desafios a ser resolvido para que células a combustível cheguem no mercado, é aumentar o seu tempo de vida útil. Testes de durabilidade indicaram que os

suportes convencionais como de carbono (*carbon black*) sofrem alterações morfológicas e induzem agregação de catalisadores durante o seu uso prolongado. (KONGKANAND et al., 2006). Com o avanço nas pesquisas em nano eletrônica de grafeno foi aberta uma nova via para a utilização de material de carbono bidimensional como suporte de nanopartículas em células de combustível do tipo PEM. A capacidade das folhas de grafeno como suporte para nanopartículas abre novas formas de desenvolver eletrocatalisadores para células de combustível (SEGER e KAMAT, 2009).

2.4 Grafeno/Óxido de Grafeno

O grafite consiste em ligações sp^2 de carbonos hibridizados, já o diamante em extensas ligações sp^3 . Ambos apresentam características e propriedades distintas de dureza, condutividade térmica, condutividade elétrica. Contudo, desde o século XIX, o grafite e o diamante perderam o *status* de únicos alótropos do carbono. (HIRSCH, 2010.)

Em 1985 (figura 4) foi observado por KROTO et al. Que uma forma de carbono (C_{60}) formava-se espontaneamente no plasma de carbono e tem a forma parecida com a de uma bola de futebol. No ano de 1991 foi descoberto os nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991) e em 2004 o grafeno (NOVOSELOV et al., 2004). Desde então a descoberta e busca por novos alótropos do carbono continua como os *quantum dots* de carbono, esferas de carbono, nanofibras de carbono (KARTHIK et al., 2014).

Figura 4 Estruturas do carbono que foram descobertas nos anos de 1985, 1991 e 2004.

Fonte: HIRSCH, 2010. Adaptado.

Grafeno é o nome dado a uma única camada de átomos de carbono densamente empacotados em uma estrutura de anel benzênico, inúmeras dessas camadas empilhadas formam o grafite. Por ser instável, o grafeno não ocorre livre na natureza. (NOVOSELOV et al., 2004).

O grafeno mostrou uma alta mobilidade do elétron a temperatura ambiente ($250,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) (NOVOSELOV et al., 2004, 2007), alta condutividade térmica ($5000 \text{ W}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (BALANDIN et al., 2008) e alta propriedade mecânica com o módulo de Young de 1 TPa (LEE et al., 2008), suas aplicações em potencial são: a detecção de uma única molécula de gás, condutores elétricos transparentes, dispositivos de armazenamento de energia, supercapacitores e baterias de íon-lítio (LEE et al., 2008; LI et al., 2008; WU, et al., 2008).

A última definição de grafeno é descrita como uma monocamada bidimensional de átomos de carbono, sendo assim um bloco de construção básico para os materiais grafíticos (SINGH et al., 2011).

2.5 Síntese do grafeno

As propriedades mencionadas anteriormente existem somente quando o material está na escala nanométrica, portanto se as camadas não estiverem bem separadas umas das outras, há a tendência de formação de aglomerados irreversíveis ou mesmo voltar a forma original de grafite devido as forças de Van der Waals. A prevenção da agregação é essencial para as folhas de grafeno continuem com as mesmas propriedades (SINGH et al., 2011).

Os métodos de síntese do grafeno serão descritos a seguir: a primeira delas a ser mencionada é a de esfoliação mecânica, técnica que rendeu o prêmio Nobel aos pesquisadores GEIM e NOVOSELOV (NOVOSELOV et al., 2004). Esse método consiste em colocar uma fita adesiva sobre um pedaço de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), puxar a fita diversas vezes e transferir para um substrato de óxido de silício (SiO_2). Essa transferência para o substrato só é possível porque o grafeno tende a interagir mais fortemente com a maioria dos outros materiais do que com as próprias folhas de grafeno ou grafite. Porém, esse processo é industrialmente inviável, o que justifica a procura por novas rotas para produção de grafeno (MENDES DE SÁ, 2011).

Na deposição química a vapor, ou CVD, uma superfície de metal é colocada dentro de um forno com um gás contendo carbono em sua composição. Quando a temperatura é atingida, a molécula do gás é dissociada e o carbono aderido à superfície do metal, formando o

grafeno. A superfície do metal tem função tanto de catalisar a quebra da molécula quanto o de capturar o carbono. Um dos obstáculos dessa técnica é o difícil controle da uniformidade no número de camadas e grafite distribuídos aleatoriamente (CASTRO, 2011).

A síntese de crescimento epitaxial do grafeno em carvão de silício, consiste na submissão de um cristal de SiC a temperaturas em torno de 1.300 °C, nessa temperatura os átomos de silício no topo do cristal desorvem e os átomos de carbono remanescentes organizam-se formando estruturas gráficas. A medida que o silício sublima, novas camadas de grafeno são obtidas, sobrepondo-se. Essa síntese, portanto, não permite o controle de espessura do produto final (EMTSE, et al., 2009).

No óxido de grafeno, ocorre a oxidação do grafite e então a esfoliação para a separação das camadas. A oxidação do grafite data do começo do século XIX, desde então a síntese tem sido produzida largamente pelos métodos químicos (BRODIE, 1859; STAUDENMAIER, 1898; HUMMERS e OFFEMAN, 1958.). Uma das primeiras investigações foi feita por Brodie com o intuito de explorar a estrutura do grafite investigando a reatividade dos flocos utilizando reagentes como KClO_3 e HNO_3 , obtendo uma composição final de 61,04% carbono, 1,85% hidrogênio e 37,11% oxigênio. Staudenmaier aprimorou o processo de Brodie, fracionando a adição de KClO_3 e adicionando ácido sulfúrico concentrado na reação.

Em publicações mais recentes como KABIR et al., 2016, ZHANG et al., 2017, os autores utilizaram o método de Hummers para a síntese do óxido de grafeno. Esse procedimento é o que apresenta melhor custo benefício e o mais reprodutível.

2.6 Revisão da literatura sobre Pd/OG

A tabela 3 apresenta os trabalhos publicados sobre nanopartículas de paládio suportadas em óxido de grafeno obtidas sob diversas rotas de incorporação para oxidação etanol.

Tabela 4 Trabalhos citados sobre o uso de paládio ancorado em óxido de grafeno para oxidação do etanol.

Autor	Síntese OG	Incorporação	Tam. NPs (nm)
KABIR et al., 2016	Hummers	Hidrato de Hidrazina	6,2
KUMAR et al., 2017	Staudenmaier	Micro-ondas	50
LI et al., 2018	Não relatado	Borohidreto de sódio	3,6; 6,0; 6,4

LIU e FENG et al., 2016	Hummers	Ácido ascórbico	66
NAGARAJU et al., 2014	Hummers	Hidrazina	5
SINGH e AWASTHI, 2011	Hummers	Microondas	2,5; 8,4; 12,6
ZHANG e SHU et al., 2013	Hummers	Ácido ascórbico	10
ZHANG e XIE et al., 2013	Hummers	DMDAAC*/micro-ondas	1,8
ZHANG e NIU et al., 2013	Hummers	Micro-emulsão/Hidrazina	4
ZHAO et al., 2013	Hummers	SnCl ₂ + HCl, sonificado 60 °C	5

*DMDAAC: cloreto de dialil dimetil amônio.

A maioria das sínteses do óxido de grafeno foram obtidas pelo método de Hummers modificado. Com exceção de LI et al. que não descrevem o método de obtenção do OG. Todos os trabalhos usaram esse composto para a oxidação do etanol para células a combustível.

SINGH e AWASTHI em 2011 utilizaram o óxido de grafeno previamente reduzido por NaBH₄, que foi denominado de *graphene nanosheets* (GNS) e a incorporação do paládio foi feita em micro-ondas. Para fins de comparação, os autores estudaram duas amostras: Pd em nanotubos de carbono multi-parede (MWCNTs) e Pd em nanopartículas de carbono (NC). As nanopartículas apresentaram diferentes tamanhos conforme o suporte utilizado, 2,5 nm no suporte GNS; 8,4 nm no suporte de MWCNTs e 12,6 nm em suporte de NC. No estudo realizado indicou que o Pd/GNS apresentou maior área superficial, obtendo nanopartículas de paládio mais dispersas e eletroquimicamente ativas para a oxidação do etanol em meio alcalino. Consequentemente, eletrocatalisador (Pd/GNS) apresentou melhores resultados para a oxidação do etanol (1.178 mA.mg⁻¹ de Pd), 1,29 vezes maior que o Pd/MWCNT e 1,32 vezes maior que o Pd/NC e apresentou maior estabilidade na cronoamperometria frente aos outros eletrocatalisadores.

No trabalho de ZHANG e SHU et al., o óxido de grafeno foi primeiro tratado com poli vinil pirolidona (PVP), após a agitação por 1 h, foi adicionado o tetracloropallato de potássio (K₂PdCl₄) e para a redução e incorporação o ácido ascórbico. O tratamento do OG com o PVP foi utilizado com para que as nanopartículas de Pd pudessem ser incorporadas de forma dispersa no suporte. Nos estudos eletroquímicos, o eletrocatalisador Pd/PVP-OG apresentou uma atividade eletrocatalítica 1,25 vezes maior do que Pd/C e uma melhor estabilidade para a

oxidação do etanol. Os autores concluíram que o suporte de grafeno teve grande importância não apenas na área superficial, como também melhorou a condutividade elétrica devido a sinergia entre as nanopartículas de paládio e o suporte de grafeno.

ZHANG e NIU et al., prepararam uma microemulsão de Hexafluorofosfato de IL-1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]PF₆) como estabilizante para as nanopartículas de Pd e a redução do óxido de grafeno e do Pd foi feita por hidrato de hidrazina. Os autores prepararam três amostras para comparação, o Pd/OG, Pd/Grafenomic (preparado via microemulsão) e Pd/Grafenosol (preparado em solução aquosa). Como demonstrado por microscopia eletrônica de transmissão as nanopartículas de Pd estavam mais distribuídas no eletrocatalisador preparado via microemulsão, do que para o preparado via solução aquosa, ambas com uma média de tamanho de partícula de paládio de 4 nm. Nos estudos voltamétricos, o Pd/Grafenomic apresentou corrente 1,5 vezes maior para a oxidação do etanol do que o Pd/Grafenosol. O eletrocatalisador preparado via microemulsão também apresentou melhor tolerância aos intermediários produzidos durante a catálise do etanol em meio alcalino.

ZHANG e XIE et al., trataram o OG com cloreto de dimetildialilamônio (DMDAAC), um polímero catiônico, que não só foi utilizado como agente estabilizante do metal, mas também para aumentar a condutividade e evitar a agregação das folhas de OG. A redução e incorporação do metal foi feita por micro-ondas, a carga do metal foi de 80% (m/m) e o tamanho médio de partícula foi de 1,8 nm. Comparado com o Pd/OG, o material sintetizado (Pd/DMDAAC-OG_r) apresentou melhor atividade eletrocatalítica, com densidade de corrente 4,1 vezes maior e melhor estabilidade frente a oxidação do etanol em meio alcalino. Esse aumento foi devido a adição do DMDAAC, que faz parte importante na estabilização e dispersão e das nanopartículas de Pd nas camadas do OG_r.

No estudo de KUMAR et al., foi utilizado o micro-ondas para a redução e incorporação do Pd no OG em diferentes tempos de exposição: 55, 90 e 125 s. Quanto maior tempo de exposição, maiores foram as perfurações que as nanopartículas proporcionam, apresentando melhor atividade catalítica para oxidação do etanol. Durante a reação, foram atingidas temperaturas altas permitindo a fusão das nanopartículas de paládio. Essas partículas migram randomicamente no suporte e gradualmente vão dissolvendo átomos de carbono na malha e eventualmente levando a formação de buracos e diferentes tamanhos e formatos. Esse material foi utilizado para aumentar a sensibilidade para a eletro-oxidação do etanol, com uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

NAGARAJU et al., 2014 incorporou no grafeno nanopartículas de Pd utilizando hidrato de hidrazina. Foi adicionado também amônia para que as nanopartículas ficassem mais dispersas no suporte. O nanocompósito Pd/G apresentou boa atividade eletrocatalítica e transferência eficiente de elétrons para etanol em meio alcalino indicando um ótimo ânodo para células à combustível. Com a presente metodologia pode ser aplicada aos outros metais como prata, ouro ou até mesmo para nanopartículas bimetálicas na incorporação grafeno, que podem ser utilizados em células a combustível, sensores, baterias, entre outros.

KABIR et al., 2016 utilizou o método de redução livre de tensoativos (SARM), a redução térmica e química utilizando hidrato de hidrazina. As nanopartículas de paládio foram suportadas em grafeno, que os autores denominaram de *3D-Graphene nanosheets*. Para fins de comparação, a mesma incorporação foi feita em carbono (Vulcan). Os resultados apresentaram que a amostras no suporte de *3D-Graphene nanosheets* com alto grau de ligações de carbono sp^2 que contribuiu para uma maior dispersão das nanopartículas e reduziu o tamanho de cristalito de Pd. Entre as técnicas de redução, a redução térmica foi a que obteve o menor tamanho de partícula 6,3 nm e exibiu maior estabilidade em alta densidade de corrente ($1568 \text{ Ag}_{\text{Pd}}^{-1}$) sendo maior 1,5; 2,5; e 3 vezes maior do que os obtidos em técnica de redução química no grafeno, no carbono Vulcan e no Pt/C comercial, respectivamente.

LIU e FANG et al., 2016 utilizaram o ácido ascórbico como agente redutor e diretivo de estrutura. As nanopartículas de paládio previamente reduzidas com o ácido ascórbico foram então incorporadas (em banho de ultrassom) no óxido de grafeno reduzido, a redução do OG foi feita em banho de óleo a 153°C por 6 h. Comparando com a nanopartícula de paládio e o catalisador Pd/C comercial, o desempenho eletrocatalítico do nanomaterial sintetizado foi excelente, que foi atribuído a nova morfologia da nanopartícula e a maior condutividade e área de superfície que o óxido de grafeno reduzido propôs. Os autores ainda incluem que a capacidade de eletro-oxidação de compósitos de metal suportados em derivados de grafeno pode ser aplicada para a catálise de diversos combustíveis e em potencial no tratamento de água residuais.

LI et al., 2018 relataram a síntese de um novo eletrocatalisador denominado de Pd/NCNTs@NGS. Para a obtenção do suporte de NCNTs@NGS o primeiro passo foi a dopagem de nanotubos de carbono (CNT) com nitrogênio, as camadas de grafeno também foram dopadas. A inserção dos nanotubos entre as camadas de grafeno foi por processo hidrotérmico. Para incorporar o paládio foi utilizado o borohidreto de sódio. O tamanho das nanopartículas de Pd para o suporte NCNTs@NGS foi de aproximadamente 4,56 nm, medido

pelas imagens de MET. Os autores também mencionaram que a arquitetura única da estrutura apresentou sítios ativos abundantes e fornecendo uma melhora nos processos de oxidação. Consequentemente, o Pd/NCNTs@NGS apresentou um excelente comportamento eletroquímico para a oxidação do etanol em meio alcalino como alta atividade eletrocatalítica, cinética de reação acelerada, estabilidade a longo prazo devido a habilidade de anti-envenenamento por CO. Nos testes eletroquímicos o eletrocatalisador sintetizado apresentou corrente de oxidação máxima de $1823,2 \text{ mA.mg}^{-1}$, 6,3 vezes mais alta que a catálise por Pd/C.

Trabalhos mais recentes como de THEMSIRIMONGKON et al., (2018); BHUNIA et al., (2018); WANG et al., (2018); FENG et al., (2018); utilizaram eletrocatalisadores bi e tri-metálicos como PdNi, PdCu e Au@Pd para melhorar a tolerância aos intermediários produzidos durante a oxidação do etanol.

2.7 Métodos radiolíticos

Os tipos de radiação ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama, proveniente de fontes radioativas e feixe de elétrons proveniente de aceleradores de elétrons. O mecanismo de interação desses dois tipos de radiação com a matéria é bastante semelhante. Com o feixe de elétrons, os elétrons incidentes, juntos com os elétrons secundários gerados pela colisão daqueles com as moléculas da solução irradiadas dão origem a radiações livres, íons, íons radicais, entre outros (TSOULFANIDIS, 2010).

As principais diferenças entre os raios gama provenientes de fontes radioativas e o feixe de elétrons provenientes de um acelerador industrial são o poder de penetração e a taxa de dose da radiação. A radiação gama apresenta um grande poder de penetração (dependendo da energia da radiação em questão), mas baixa taxa de dose, enquanto que o feixe de elétrons tem menor penetração e uma alta taxa de dose (dependendo da corrente do feixe). A penetração efetiva do feixe de elétrons é da ordem de $0,4 \text{ g.cm}^{-2}$ por MeV. Em meio aquoso, dada a densidade de 1 g.cm^{-3} , a penetração do feixe equivale a 0,4 cm por MeV (PAYNE et al., 2009).

A especificação mais importante para qualquer processo de irradiação é dose absorvida. Os efeitos quantitativos estão relacionados a este fator. A dose absorvida é proporcional a energia emitida por massa do material. A unidade de dose no sistema internacional é gray (Gy), que é definida pela absorção de um joule por quilograma (J.kg^{-1}). A taxa de dose absorvida é definida pela dose absorvida pela unidade de tempo, a unidade é definida por Gy.s^{-1} .

2.7.1 Feixe de elétrons

Os aceleradores de elétrons funcionam a base de eletricidade e produzem elétrons com alta energia cinética. Os elétrons são retirados de um filamento de tungstênio, aplicando-se a este uma tensão elevada. O campo elétrico vem diretamente dos eletrodos de alta voltagem, ou indiretamente por meio da oscilação de campos magnéticos. A voltagem utilizada nos aceleradores de elétrons é da ordem de bilhões de volts e os elétrons produzidos atravessam uma janela de titânio sendo dirigidos em direção à amostra a ser irradiada (SPINKS e WOODS, 1990).

Independente da fonte de irradiação, a penetração da radiação ionizante é inversamente proporcional à densidade do produto a ser irradiado. Portanto, a espessura e a densidade do material são fatores importantes. O poder de penetração do feixe de elétrons é menor que o da radiação gama. Como por exemplo a água, cuja densidade é de 1 g.cm^{-3} , o poder de penetração de um feixe de elétrons com energia de 10 MeV é de 5 cm, já com a energia de 1,5 MeV a penetração é de aproximadamente 0,7 cm, enquanto que para um irradiação gama, com fonte de ^{60}Co e energia média de 1,25 MeV, a penetração é de cerca de 50 cm (FERRO, 2003).

A utilização do acelerador neste trabalho baseia-se na interação da radiação ionizante, gerada pelo acelerador, com a água e os componentes do meio reacional a ser irradiado, com o objetivo da produção de espécies metálicas nanoestruturadas, estabilizadas e ancoradas em suporte de derivados de materiais gráficos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes químicos

Os reagentes e solventes são comerciais e foram utilizados sem prévia purificação. Grafite em pó fino puríssimo, nitrato de sódio (NaNO_3), permanganato de potássio (KMnO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % da Merck; nitrato de paládio (II) diidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solução de resina perfluorada Nafion® 5 %, poli (cloridrato de dialildimetilamônio) (PDDA) e oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) da Aldrich Chemistry; ácido sulfúrico (H_2SO_4) 96 % da Vetec Química Fina; ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) da CAAL; etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e hidróxido de potássio (KOH) da Labsynth; Pt/C (20 % Pt/Vulcan XC-72 da BASF).

3.2 Equipamentos

Para a síntese do nanocompósito os equipamentos utilizados foram: ultracentrífuga da marca Hitachi modelo CR 20B, ultra sonicador da Sanderultrasonic modelo Soniclean 2PS, disruptor de célula ultrassônico Unique 19kHz 500 w, agitador com aquecimento e manta com agitação magnética da marca Fisatom, balança analítica da Shimadzu modelo AUY220, bomba a vácuo Biomec modelo B740/Q, bomba mecânica de dois estágios Edwards modelo 5, bomba difusora Edwards modelo SB63, forno refratário. O equipamento utilizado nas irradiações foi o acelerador de elétrons Dynamitron de 37,5 kW ($E = 1,5 \text{ MeV}$, 25 mA) da Radiation Dynamics Inc. Para realização dos estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria foi utilizado o potenciostato da marca Metrohm Autolab, modelo $\mu\text{AutoLabIII}/\text{Fra2}$ e os dados foram adquiridos no software Gpes Para confecção do *MEA* foi utilizada a prensa hidráulica da marca Marconi, modelo MA 098. A célula unitária utilizada para as curvas de polarização foi da marca Electrocell – Fuel Cell Energy. Bomba peristáltica da marca Cole-Pomer, modelo Masterflex L/S.

3.3 Vidrarias

Balões de fundo redondo com 3 bocas esmerilhadas de 1 L, bureta de 50 mL, balão volumétrico 100 mL, condensadores de refluxo Allihn, Béqueres de 100 e 600 mL, termômetros, baguetas de vidro, funis, provetas de 50 e 100 mL, pipetas de Pasteur, pipetas graduadas e Erlenmeyers.

3.4 Determinação do teor de peróxido de hidrogênio

Em um Béquer foram adicionados cerca de 5 g de solução de H_2O_2 , em seguida transferida para um balão volumétrico de 250 mL contendo 100 mL de água deionizada e 2 mL de H_2SO_4 – (1:3). Por fim, foi adicionado água deionizada até completar o volume do balão volumétrico. Uma alíquota de 20 mL desta solução foi retirada com uma pipeta e transferida para um Erlenmeyer de 250 mL contendo uma solução de 60 mL de água deionizada e 15 mL de H_2SO_4 (1:3). A titulação redox foi realizada utilizando como reagente uma solução de KMnO_4 [0,1 M] previamente padronizado com oxalato de sódio [4,5 mM] e H_2SO_4 , até o aparecimento de cor levemente rosa (SOLVAY CHEMICALS, 2004).

3.5 Síntese óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno (OG) foi realizada utilizando o procedimento modificado descrito por HUMMERS e OFFERMAN em 1958 na qual é obtido o óxido de grafite a após a esfoliação foi obtido o OG. Foram adicionados 3 g grafite em pó, 3 g de NaNO_3 e 140 mL de H_2SO_4 , e gradualmente 18 g de KMnO_4 , sob agitação. A temperatura foi mantida em torno de 35 °C por cerca de uma hora. Em seguida foram adicionados cuidadosamente 200 mL de água deionizada e a mistura mantida sob agitação a 90 °C. Ao fim da reação foram adicionados 100 mL de água deionizada e 18 mL de H_2O_2 (30%) (v/v). O óxido de grafite foi lavado e centrifugado a 12.000 rpm sucessivamente com NaOH [1,0 M] e HCl [1,0 M] até atingir o pH = 7. Após a adição de etanol, o óxido de grafite foi disperso no desrusptor de célula ultrassônico e o óxido de grafeno foi seco a temperatura ambiente.

3.6 Preparação do óxido de grafeno com poli (cloridrato de dialildimetilamônio)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado uma solução de OG em água deionizada [2,14 g.L⁻¹]. e mantido sob agitação por 30 minutos. Após este período foi adicionado 0,8 mL de PDDA e aquecido a 90 °C por 5 h. No final do processo a amostra foi lavada com água e centrifugada (BIN et al., 2015).

3.7 Redução parcial do óxido de grafeno

O processo consiste na redução térmica do óxido de grafeno com o uso de um forno refratário e uma bomba de ultra vácuo. Para o estágio do vácuo foi utilizado bomba mecânica até atingir a ordem de 10⁻³ bar e a bomba difusora foi utilizada no estágio de alto vácuo até 10⁻⁶ bar. A temperatura foi cerca de 200 °C por aproximadamente 1 hora em aquecimento lento com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. (HUH, 2011).

3.8 Síntese do Nanocompósito

Foram utilizadas duas rotas para a obtenção do eletrocatalisador de paládio incorporado nos suportes de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno, carbono e óxido de grafeno tratado com PDDA, por feixe de elétrons e via química.

3.8.1 Via feixe de elétrons

Foram adicionados 2,0 mL de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3 g.L^{-1}] em uma solução contendo o suporte (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno e óxido de grafeno tratado com PDDA) previamente esfoliado em água/isopropanol (1:1) e mantida em banho de ultrassom por 15 min. A mistura foi saturada com gás N_2 e submetido ao feixe de elétrons na taxa de $1,6 \text{ kGy.s}^{-1}$ em diferentes doses. Em seguida as amostras foram secas em estufa a 50°C por 24 h (SILVA, 2009).

3.8.2 Via química

Após a dispersão do OG em solução de água/isopropanol (1:1), foram adicionados 0,8 mL de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$50,0 \text{ g.L}^{-1}$] e mantida em banho de ultrassom por cerca de 10 min. Após esse período foi adicionado uma solução de 71,0 mg NaBH_4 em 10 mL de NaOH [$0,01 \text{ M}$] e a mistura foi mantida sob agitação por 40 min. à temperatura ambiente. Ao final da reação, a mistura foi lavada com água DI e filtrada, o sólido obtido foi seco em estufa a 70°C por 2 h. (NETO et al., 2011)

3.9 Caracterização dos nanomateriais

As técnicas de caracterização do óxido de grafeno e os respectivos nanocompósitos de paládio em óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno, carbono e óxido de grafeno tratado com PDDA.

3.9.1 Termogravimetria (TG)

O equipamento é composto por uma termobalança, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registradores e controle da atmosfera do forno.

Neste estudo foi utilizado o equipamento da TA Instruments, modelo TG-SDT Q6000. Os experimentos de termogravimetria foram realizados em um cadinho de alumina, com temperatura inicial de 50°C até 800°C e rampa de aquecimento de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ em ar

sinético condição de fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A caracterização foi feita no Centro de Tecnologia das Reações (CTR) situado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

3.9.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises por difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8ADVICE equipado com tubo de Cu operando em 40 KVe 30 mA, monocromador de grafite e detector de cintilação fendas anti espalhamento e divergente de 2,0 mm, o raio do goniômetro é de 250 mm e fenda de recepção de 0,4 mm, 2θ de 2 a 70° , 2 seg por passo de $0,04^\circ$. A caracterização foi realizada no Centro do Combustível Nuclear (CCN) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

3.9.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram analisadas por Refletância Total Atenuada (ATR) com 32 varreduras e janela de 4000 a 450 cm^{-1} , no espectrômetro marca Bruker, modelo Alpha do Laboratório de Espectroscopia Molecular, localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

3.9.4 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas no equipamento da marca Renishaw, modelo InVia com comprimento de onda de 514 nm e intensidade de 0,05 % no Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). A deconvolução dos espectros foi realizada utilizando o programa GRAMS/AI™ Spectroscopy Software - Thermo Fisher Scientific.

3.9.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanomateriais foram obtidas pelo Microscópio da marca JEOL modelo JEM-2100 200 kV do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

3.9.6 Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

O equipamento utilizado foi da Thermo Scientific modelo K-Alpha, fonte de raios-X - Monocromador micro focalizado, Al $K\alpha$ com tamanho de ponto variável (30-400 μm em

passos de 5 μm) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) situado no Centro Nacional de Pesquisas em Materiais (CNPEM) e na Universidade Federal do ABC (UFABC).

3.9.7 Estudos eletroquímicos

Para avaliação do potencial de oxidação do etanol [1,0 M] os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidos em meio alcalino de KOH [1,0 M] com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} nos potenciais de -0,85 V até 0,20 V.

Para a estabilidade dos eletrocatalisadores foram realizados estudos de cronoamperometria em potência controlada de -0,35 V por 30 min. em etanol [1,0 M] e meio de KOH [1,0 M].

Os eletrodos de carbono vítreo, ouro e pasta de carbono foram utilizados como eletrodo de trabalho com diâmetro de 3 mm e superfície modificada com os eletrocatalisadores de Pd/OG, Pd/OG_r, Pd/PDDAOG e Pd/G. O procedimento para a modificação dos eletrodos é descrito a seguir. O eletrocatalisador foi disperso em água deionizada e isopropanol (9:1) [6,0 g.L⁻¹] utilizando uma sonda ultrassônica até a formação de uma mistura homogênea, em seguida foram adicionados 20,0 μL de Nafion (5 %) (v/v). Para o revestimento do eletrodo de trabalho foi depositado 3,5 μL dessa mistura na superfície e seco a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h. Os experimentos foram realizados em uma célula de compartimento único.

O eletrodo de referência utilizado consiste em um fio de prata recoberto com cloreto de prata e imerso em solução saturada de cloreto de potássio [3 M] (Ag/AgCl) (KCl saturado), para o eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina de 1 mm de diâmetro.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica Instrumental, situado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP).

3.9.7.1. Confecção dos eletrodos e teste na célula a combustível

Para a realização dos testes em célula abastecida por etanol direto foi utilizado o MEA (*Membrane Electrode Assemblies*) (figura 6) que consiste nos seguintes componentes: eletrólito comercial (membrana de Nafion – DuPont) e eletrodos (ânodo e cátodo) para a difusão gasosa.

Figura 5 *MEA* do eletrocatalisador, o lado voltado para cima é o cátodo (Pt/C) e o lado voltado para baixo é o ânodo.

Eletrodos são tecidos revestidos com 10 % de teflon e camada difusora de carbono com 5 cm² de área e com tintas condutoras aplicadas em sua superfície.

Para a preparação a tinta do ânodo, 25 mg do catalisador foi misturado a 292 µL de Nafion (5 %) e cerca de 60 µL de isopropanol. A dispersão foi realizada com o auxílio do banho de ultrassom por aproximadamente 15 min. Após a secagem, o isopropanol foi novamente adicionado e a mistura dispersa em banho de ultrassom por mais 10 min. A tinta resultante foi aplicada no tecido, que foi seco a 75 °C por 2 h.

Para a preparação da tinta do cátodo foi seguido o mesmo procedimento, porém ao invés do eletrocatalisador sintetizado, foi aplicado 25 mg Pt/C comercial.

Para a montagem do *MEA* foi necessário o tratamento em meio alcalino como descrito por NANDENHA, 2016. A membrana de Nafion utilizada como eletrólito apresentou espessura de 183 µm e foi cortada na dimensão de aproximadamente 7 x 7 cm² e lavada com água ultrapura a 80 °C por 1 h. Em seguida foi tratada com H₂O₂ (3 %), lavada com água DI e mantida em H₂SO₄ [1,0 M] a 80 °C por 1 h. Por fim, para a retirada do ácido, a membrana foi lavada com água ultrapura a 80 °C por 1 h e esse processo foi repetido por 3 vezes.

Para os experimentos em meio alcalino, a membrana foi submersa em uma solução de KOH [6,0 M] a temperatura ambiente por 24 h. e feita a lavagem com água ultrapura a 80 °C por 1 h. e esse processo repetido por 3 vezes. Para o armazenamento, a membrana foi imersa em água ultrapura e acondicionada em frasco de vidro limpo. Para os experimentos em células

a combustível alcalina, a membrana foi imersa em solução de KOH [6,0 M] por no mínimo 24 h. antes de serem utilizadas.

O MEA foi colocado no suporte (Figura 6) e preparado por prensagem à quente em uma prensa hidráulica (Figura 7) na temperatura de 125 °C a uma pressão de cerca de 246 Kgf.cm² por 10 min.

Figura 6 MEA, no ânodo os catalisadores sintetizados (Pd/OG 576 kGy Pd/OGr 288 kGy, Pd/G 288 kGy) e no cátodo Pt/C comercial da BASF.

Figura 7 Prensa com aquecimento utilizada na prensagem do MEA.

Para a avaliação do desempenho do eletrocatalisador na célula a combustível, foi realizado o estudo de curva de polarização, que consiste na relação entre o potencial da célula,

a densidade de corrente e com a densidade de potência na célula (WU et al., 2008; NANDENHA, 2016).

A célula unitária (Figura 8) foi utilizada para a obtenção das curvas de polarização e é composta de duas placas de grafite, com dois orifícios cada, para a entrada do combustível e saída do excesso que não foi consumido durante a eletrocatálise.

Figura 8 Célula unitária utilizada para obtenção das curvas de polarização

O gás oxigênio, alimentado no cátodo passou por câmara de umidificação, onde foi aquecido a aproximadamente 85 °C e distribuído uniformemente pelo eletrodo por canais em forma de serpentina (Figura 9). A célula unitária dispõe de uma entrada para o termopar e um conjunto de resistências que permitem o controle da temperatura (NETO et al., 2010; NANDENHA, 2016).

Figura 9 (A) Parte interna da célula onde é inserido o suporte com o e *MEA* (B) Canais em forma de serpentina na célula a combustível.

Os testes em célula a combustível foram realizados no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP).

3.9.7.2. Obtenção das curvas de polarização em meio alcalino

Para a obtenção das curvas de polarização, foi preparada uma solução de KOH [2,0 M] com presença de etanol [1,0 M] que alimenta diretamente no ânodo da célula.

A célula então foi conectada ao potenciostato/galvanostato e intensificador de corrente. A montagem do equipamento está ilustrada na Figura 10.

Figura 10 Estação para os estudos em célula, acoplado a um potenciostato/galvanostato, alimentado diretamente por etanol.

A temperatura de operação da célula foi ajustada inicialmente para 60 °C, e posteriormente foram realizados testes com a temperatura de 70 °C. A solução combustível foi alimentada no ânodo com fluxo de 1 mL.min⁻¹ por uma bomba peristáltica e fluxo de oxigênio de 150 mL.min⁻¹ alimentado no cátodo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido

Na oxidação do grafite utilizado neste trabalho, foi feito pelo método de Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958.) e a função de cada reagente é descrita a seguir: para a oxidação foi utilizada a combinação do permanganato de potássio e ácido sulfúrico. O permanganato de potássio é um agente oxidante forte, porém a espécie ativa que participa da oxidação é o heptóxido de di-manganês (Mn_2O_7) que é formado a partir da reação entre o permanganato de potássio e o ácido sulfúrico, representado nas equações (34 e 35).

O nitrato de sódio durante a oxidação tem o efeito de facilitar a adição dos grupos oxigenados nos planos basálticos do grafite, levando a um maior distanciamento entre as camadas (figura 11) (correspondente ao eixo a das folhas de grafite) resultando em uma melhor esfoliação ao longo do eixo c (eixo perpendicular ao das camadas de carbono) (CHOWDHURY et al., 2014).

Figura 11 Estrutura do grafite, demonstrando os eixos a e c.

Ao fim da reação foi adicionado peróxido de hidrogênio para que o excesso de permanganato de potássio seja neutralizado, indicado pela mudança de cor da solução, de verde escuro para amarelo. (CHOWDHURY, et al. 2014) Após lavagem com hidróxido de sódio, ácido clorídrico e posterior esfoliação foi obtido o óxido de grafeno.

Embora o óxido de grafeno seja isolante (GAO, 2015), é possível a sua redução através de processos químicos, utilizando redutores como hidrazina (PARK et al., 2011; STANKOVICH et al., 2007), borohidreto de sódio (SHIN et al., 2009) e também vitamina C (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010). Entretanto, o uso da hidrazina requer grande cuidado no manuseio por sua toxicidade e potencialmente explosiva. Embora o borohidreto seja

hidrolisado pela água, a cinética da reação favorece a sua redução, funcionando efetivamente na redução do OG. A redução com a vitamina C leva em torno de 4 horas.

Outra rota para a redução do óxido de grafeno é a redução térmica, conforme descrito por HUH, (2011), no qual é feito aquecimento gradativo da temperatura até 200 °C em sistema a vácuo. De acordo com o autor, na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente 130 °C há a moderada vaporização das moléculas de água e consequentemente a contração gradual da rede cristalina do OG. De 140 °C a 180 °C ocorre uma drástica vaporização da água resultando em uma forte contração das camadas e na etapa final, até 200 °C ocorre a remoção dos principais grupos oxigenados e uma contração gradual das camadas, resultando no óxido de grafeno reduzido.

4.1.1 Resultado da determinação do teor de peróxido de hidrogênio

O teor de peróxido de hidrogênio utilizado na síntese do óxido de grafeno foi previamente determinado por titulação óxido redução com permanganato de potássio (KMnO₄). Na eq. 36 é apresentado o cálculo para a verificação do teor de H₂O₂ em porcentagem.

$$\%H_2O_2 = \frac{(V)(N)(1,701)(25)}{M} \quad (36)$$

Onde:

V é o volume de KMnO₄ gasto na titulação (mL);

N é a concentração de KMnO₄ (mol L⁻¹)

M é a massa da amostra de H₂O₂ pesada no Béquer (g);

1,701 é a massa em miliequivalente de H₂O₂ X 100;

25 é o fator de diluição.

O peróxido de hidrogênio é quantitativamente oxidado pelo reagente de permanganato de potássio (VOGEL, 1971). A reação do H₂O₂ com KMnO₄ ocorre em meio ácido com H₂SO₄ conforme equação 37.

Na titulação, para 5 g de mostra de solução de H₂O₂ foram gastos 32,01 mL de KMnO₄ e utilizando a eq. 38, o teor de peróxido de hidrogênio do reagente comercial foi de 29,6 %.

Anteriormente foi utilizado o H₂O₂ da marca dinâmica que apresentou teor de 10 %

4.1.2 Caracterização do óxido de grafeno

Uma das técnicas de análise para confirmar a oxidação do grafite a óxido de grafeno pela termogravimetria. A termogravimetria (TG) é a técnica analítica responsável por acompanhar a perda de massa em função do aumento gradual de temperatura.

Os dados de perda de massa em função da temperatura são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 Perdas de massa em função da temperatura do óxido de grafeno.

Temperatura (°C)	Grupo funcional	% Perda de massa
Até 100	Água/Álcool	19,9
150-250	Grupos funcionais com oxigênio	22,3
400-550	Carbono sp^2 e carbono sp^3	54,1
>600	Resíduo	3,70

As perdas de massa do OG geralmente ocorrem em três etapas. A primeira corresponde a perdas até 100 °C que foram atribuídas a moléculas de água intersticial e álcool, associadas ao óxido de grafeno. Na faixa de 150 a 250 °C houve a perda de massa de 22,3 % relacionada a grupos oxigenados como as hidroxilas, carbonilas e epóxidos pertencentes ao óxido de grafeno. Na temperatura de 400 °C, a perda corresponde a oxidação de grupos contendo carbono sp^2 e sp^3 . Esses carbonos oxidados foram transformados CO/CO₂ e eliminados com os gases de exaustão. A curva termogravimétrica típica do OG está ilustrada na figura 12 (ZANGMEISTER, 2010; EL-KHODARY et al., 2014; USMAN et al., 2016).

Figura 12 Curva termogravimétrica do óxido de grafeno.

Na figura 13 é apresentado o difratograma do óxido de grafeno. A técnica permite obter informações das distâncias interplanares e tamanho do cristalito.

Figura 13 Difratoograma do óxido de grafeno (OG).

O pico de difração característico do OG em $2\theta = 11,4^\circ$ foi atribuído ao plano (002) de reflexão cristalina hexagonal do óxido de grafeno. O espaçamento entre as camadas do óxido de grafeno foi de 0,77 nm, calculado pela lei de Bragg (eq. 38) (CALLISTER et al. 2006) ao passo que valor para o grafite correspondeu a 0,34 nm calculados pela lei de Bragg. O aumento do espaçamento do OG observado foi relacionado à adição de grupos oxigenados entre as camadas durante a síntese do OG (SEGER et al., 2009).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (38)$$

Utilizando a equação de Scherrer (eq. 39) foi possível calcular o tamanho do cristalito do OG em 1,3 nm e a estimativa do número de planos empilhados (eq.40) foi em cerca de 3 camadas.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (39)$$

$$N = \frac{D+d}{d} \quad (40)$$

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier feitos com reflectância total atenuada (ATR-FT-IR) permitem a análise dos grupos oxigenados do óxido de grafeno, a tabela 6 indica as posições das bandas e na figura 14 o espectro do OG.

Tabela 6 Posições das principais bandas presentes no óxido de grafeno.

Banda (cm^{-1})	Atribuição
----------------------------	------------

3.406	Vibrações de alongamento da ligação O-H
1.720	Estiramento da ligação C=O de ácido de carboxílico
1.586	Vibração da ligação C=O de cetonas
1.382	Grupo C-OH
1.234	Estiramento da ligação de C-O-C
1.034	Estiramento da ligação de C-O epóxi

Fonte: PAVIA et al., 2010; KRISHNAMOORTHY et al., 2013.

Figura 14 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do óxido de grafeno.

Na figura 15 é apresentado o espectro Raman para o óxido de grafeno. A espectroscopia Raman é considerada um método óptico muito versátil para a caracterização de materiais gráfiticos, identificação dos defeitos na malha e a realização do cálculo do grau de oxidação do material.

Figura 15 Espectroscopia Raman do óxido de grafeno.

A banda G é característica de todas as ligações de carbono hibridizados sp^2 (TUINISTRA e KOENIG, 1970). Essa banda é intensa em 1.600 cm^{-1} devido ao estiramento da

ligação C-C em materiais grafíticos e é comum a todos os sistemas de carbonos sp^2 . A banda D apresenta um pico em 1.360 cm^{-1} menos intenso e pode ser atribuído à formação de defeitos e desordem, como a presença de grupos oxigenados.

A razão de intensidade das bandas D e G (ID/IG) representa o grau de oxidação e o tamanho dos aglomerados de anéis sp^2 em uma rede híbrida sp^3/sp^2 dos átomos de carbono. (FERRARI e ROBERTSON, 2000). No caso, a razão de intensidade para o OG foi de 0,93, indicando um maior grau de oxidação.

Para investigar a morfologia, estrutura na superfície do suporte a base de grafeno foi utilizado a microscopia eletrônica de transmissão.

Na micrografia foi possível observar a transparência do OG que está relacionada ao alto grau de oxidação, tornando esse material adequado para a esfoliação em monocamadas ou em poucas camadas, após o uso do equipamento ultrassônico (KRISHNAMOORTHY et al., 2013). A figura 16 ilustra a micrografia obtida pela microscopia eletrônica de transmissão para o OG.

Figura 16 Micrografia do óxido de grafeno.

A superfície do OG foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, conforme figura 17. A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) foi utilizada para determinar as possíveis ligações e a composição elementar da superfície do material.

Figura 17 Espectro de XPS do óxido de grafeno.

As energias de ligação encontradas em 285,0 e 532,9 eV correspondem ao C1s e O1s, respectivamente. O espectro também apresentou as seguintes porcentagens para os átomos de carbono e oxigênio de 46,27 % e 53,73 %, respectivamente. Com estes dados foi possível o cálculo da razão entre carbono/oxigênio (C/O) de 0,8.

Figura 18 Espectro de XPS de alta resolução do carbono para o óxido de grafeno.

No espectro de alta resolução para o carbono (Figura 18) foram observadas as bandas 284,6; 286,3 e 288,6 eV referentes as ligações C-C, C-O e C=O, respectivamente. Foi observado maior quantidade de ligações C-O, entretanto a quantidade de ligações C-C foi predominante.

4.2 Síntese e caracterização do óxido de grafeno reduzido

Com a redução térmica do óxido de grafeno é esperada a diminuição das porcentagens em massa dos grupos funcionais contendo oxigênio, na faixa de temperatura

150-250 °C, evidenciado na tabela 7. Em comparação ao OG (pag.40), a perda em massa foi de 22,3% (OG) para 12,5 (OGr) e conseqüentemente, houve um aumento dos carbonos estruturais em 400-550 °C. A curva de termogravimetria do óxido de grafeno reduzido é apresentada na figura 19.

Tabela 7 Perdas de massa do OGr em função da temperatura e as porcentagens de massa.

Temperatura (°C)	Grupo funcional	% Perda de massa
Até 100	Água/Álcool	8,62
150-250	Grupos funcionais com oxigênio	12,5
400-550	Carbono sp^2 e carbono sp^3	74,4
>600	Resíduo	1,55

Figura 19 Curva termogravimétrica do óxido de grafeno reduzido e do óxido de grafeno.

Na figura 20 é apresentado o difratograma para o óxido de grafeno reduzido, o grau de 2θ e o número de camadas.

Figura 20 Difratoograma do óxido de grafeno reduzido.

O pico de difração característico do óxido de grafeno reduzido é em $2\theta = 23,9$. Com a redução dos grupos oxigenados a distância que era de 0,77 nm do OG passa para de 0,37 nm, houve o deslocamento do pico para a direita (de $11,4^\circ$ para $23,9^\circ$) e um aumento no número de camadas para 4 (SEGER et al., 2009), como ilustrado na figura 21.

Figura 21 Difratoograma do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Na figura 22 é apresentado os espectros de infravermelho do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Figura 22 Espectro infravermelho do óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno.

Com a redução, a banda referente a ligação C=C, antes sobreposta pela banda da cetona, aparece em aproximadamente 1560 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010). Outras bandas referentes a grupos oxigenados não foram observadas como o C-OH (1228 cm^{-1}) e epóxidos (1035 cm^{-1}).

No espectro Raman para o óxido de grafeno reduzido, a banda D (figura 23) apresenta maior intensidade em relação a banda G. Conforme ocorre a redução do OG, a saída dos grupos oxigenados provoca defeitos na malha. Isso pode ser observado com o aumento na relação entre as intensidades (ID/IG), de 0,99 (do OG) para 1,19 indicando diminuição no grau de oxidação conforme descrito por JUNG et al., 2008. Na Figura 24 são apresentados os espectros do OGr e do OG para comparação.

Figura 23 Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido.

Figura 24 Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido e o óxido de grafeno para comparação.

Nas análises de XPS as bandas apresentadas no espectro em 532 e 284 eV são respectivas do oxigênio e carbono. Como observado na figura 25, a intensidade da banda referente ao oxigênio do OG é maior do que observado na amostra OGr. Isso se deve a diminuição dos grupos funcionais de carbonilas com a redução térmica do OG.

Figura 25 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de ampla varredura para os suportes óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Figura 26 Espectro de XPS de alta resolução do carbono para o óxido de grafeno reduzido.

No espectro de alta resolução (figura 26) as bandas 284,6; 286,3 e 288,6 eV são referentes as ligações C-C, C-O e C=O. Observou-se que a banda referente a ligação C-C tem maior intensidade e, portanto, essa ligação é predominante no OGr.

4.3 Efeito da dose na irradiação do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi irradiado em solução volumétrica de (água/isopropanol de 1:1) nas seguintes doses de 72, 144, 288 e 576 kGy, para avaliar o efeito da dose no OG sem a presença do metal, conforme apresentado na tabela 9.

Tabela 8 Efeito da irradiação por feixe de elétrons do suporte de óxido de grafeno

N	Tempo de exposição ao feixe (s)	Dose (kGy)
13	45	72
14	90	144
15	180	288
16	360	576

Os OGs, foram analisados e caracterizados com as técnicas de termogravimetria, Difração de Raios-x, espectroscopias Raman e infravermelho (ATR-FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x.

Na tabela 10 são apresentadas as perdas de massa em função da temperatura dos OGs irradiados variando a dose.

Tabela 9 Perdas de massa para os óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses em função da temperatura

N	Catalisador (kGy)	até 100 °C	150-250 °C	400-550 °C
1	OG	19,9 %	22,3 %	54,1 %
13	OG 72	14,8 %	19,7 %	64,2 %
14	OG 144	13,8 %	19,8 %	64,5 %
15	OG 288	14,7 %	18,5 %	59,6 %
16	OG 576	15,6 %	20,2 %	63,2 %

Observa-se a perda de massa para todos os OG irradiados na faixa de temperatura de 150-250 °C é referente aos grupos oxigenados e foi em torno de 2,7 %. Em consequência, houve um pequeno aumento dos carbonos sp^2 (150-250 °C) (tabela 10). Conforme ilustrado na figura 27, as curvas termogravimétricas apresentaram um discreto aumento na estabilidade térmica, a degradação ocorre acima de 550 °C. O efeito da exposição ao feixe de elétrons, foi o suficiente para o começo da redução dos grupos oxigenados no óxido de grafeno.

Figura 27 Termogravimetria (TG) dos óxidos de grafeno irradiados variando o tempo de exposição ao feixe de elétrons.

De acordo com a tabela 11, foi possível observar um pequeno deslocamento do pico de difração do OG, com o aumento da exposição ao feixe de elétrons. O aumento de grau 2θ é inversamente proporcional a distância entre as camadas, houve indício do início da redução do óxido de grafeno e a adição de cerca de 2 camadas empilhadas. De acordo com a figura 28 é possível observar o deslocamento do pico.

Tabela 10 Posição dos picos de difração das amostras de OG submetidas a radiação em diferentes doses de 72, 144, 288 e 576 kGy e a amostra de OG para comparação.

N	Amostra	OG °	Número
---	---------	------	--------

		(002)	de camadas
1	OG	11,4	3
11	OG 72 kGy	12,2	5
12	OG 144 kGy	12,5	6
13	OG 288 kGy	12,5	5
14	OG 576 kGy	12,4	5

Figura 28 Difratomogramas de raios-x dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses, comparado ao óxido de grafeno sem ser irradiado.

Como apontado por HUH, 2011 com o aumento da temperatura o pico de difração (002) do OG move continuamente para graus mais altos de 2θ com variância de intensidade e de largura de meio pico, isso que pode ser relacionado com o aumento da exposição do OG a doses de radiação, porém o grau 2θ continuou o mesmo, independente da dose.

Na figura 29 é mostrado o espectro ATR-FT-IR dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses de radiação.

Figura 29 Espectros de FT-IR dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses de radiação e o OG para comparação.

Nos espectros dos óxidos de grafeno irradiados, são apresentadas as bandas referentes aos grupamentos C=O, C-OH, C-O-C, C-O e há o surgimento da banda C=C em 1560 cm^{-1} que antes estava sobreposta pela banda referente ao grupo C=O de cetona (PAVIA et al., 2010), indicando assim o começo da redução depois da exposição ao feixe de elétrons.

Na figura 30 são apresentados os resultados de espectroscopia Raman dos óxidos de grafeno irradiados em diferentes doses.

Figura 30 Espectros Raman das amostras de óxido de grafeno

Nos espectros apresentados pode-se visualizar as bandas características para o óxido de grafeno (D e G) em todas as amostras. As razões de intensidade (ID/IG) para os óxidos de grafeno irradiados foram: 0,91; 0,93, 0,95 e 0,93 respectivamente para as doses de 72, 144, 288 e 576 kGy. As mudanças entre as razões de intensidade foram sutis, porém indicam que conforme o aumento da dose, o grau de oxigenação foi diminuído. HUH, 2011 também relata que conforme houve o aumento de temperatura para a redução do OG, houve um aumento na razão de intensidade, o que não foi observado com o aumento ou diminuição da dose.

Na figura 31 são mostrados os espectros de fotoelétrons por raios-x para as amostras de óxido de grafeno submetidas a radiação em diferentes doses.

Figura 31 Espectro de fotoelétrons excitados por raios-x para as amostras dos óxidos de grafeno submetidos a diferentes doses.

Nos espectros de fotoelétrons não foram observadas mudanças nas quantidades (intensidade) de oxigênio na superfície das amostras, assim como a intensidade de carbono.

Foi observado que mesmo na dose mínima de 72 kGy houveram mudanças na estrutura do óxido de grafeno. Para a termogravimetria, houve a redução em porcentagem de aproximadamente 3 % em massa dos grupos oxigenados.

Na difração de Raios-X, o pico do plano (002) referente a materiais grafíticos foi deslocado para a direita, levando a redução da distância entre as camadas, isso pode ser devido a retirada de alguns grupos oxigenados durante a irradiação. Porém na maior dose submetida (576 kGy) o OG não chegou ao mesmo grau 2θ do oxido de grafeno reduzido termicamente.

Nos espectros de infravermelho a mudança observada foi na banda referente a ligação C=O, de 1587 cm^{-1} passou a ser 1560 cm^{-1} (C=C) para os OG submetido as diferentes doses de radiação.

Na espectroscopia Raman a razão de intensidade (ID/IG) obteve um aumento conforme maior dose o material foi submetido. Nas análises de XPS não foram observadas diferenças significativas entre os materiais irradiados.

4.4 Efeito do suporte na incorporação de Pd em derivados de grafeno por feixe de elétrons na dose de 288 kGy

No início a dose de 288 kGy na corrente mínima do feixe ($0,4 \text{ mA} = 1,6 \text{ kGy.s}^{-1}$) foi utilizada como descrito por SILVA, 2009. Essa dose foi estabelecida como suficiente para a redução dos íons de platina em solução após testes com outras doses para o mesmo material. Outras taxas de dose também foram estudadas por SILVA, porém foi relatado que com o aumento da taxa de dose, (8, 16 e 32 kGy.s^{-1} na dose de 288 kGy) houve maior aglomeração das partículas.

Na tabela 11 são reportadas as condições para a preparação dos eletrocatalisadores de Pd suportado.

Tabela 11 Amostras utilizadas e caracterizadas.

Número	Amostra	Dose* (kGy)	Tempo de exposição (segundos)	Paládio (%)	Tipo de incorporação
1	OG	-	-	-	-
2	OGr	-	-	-	-
3	Grafeno	-	-	-	-
4	PDDAOG	-	-	-	-
5	Pd-C	-	-	20	NaBH ₄
6	Pd-OG	-	-	20	NaBH ₄
7	Pd-Grafeno	-	-	20	NaBH ₄
8	Pd-OG	72	45	18,61	Feixe de Elétrons
9	Pd-OG	144	90	20,56	Feixe de Elétrons
10	Pd-OG	288	180	30,32	Feixe de Elétrons
11	Pd-OG	576	360	23,85	Feixe de Elétrons
12	Pd-Grafeno	288	180	30,55	Feixe de Elétrons
13	OG	72	45	-	Feixe de Elétrons
14	OG	144	90	-	Feixe de Elétrons
15	OG	288	180	-	Feixe de Elétrons
16	OG	576	360	-	Feixe de Elétrons
17	Pd-OGr	288	180	21,32	Feixe de Elétrons
18	Pd-PDDAOGr	288	180	19,92	Feixe de Elétrons

*Na taxa de dose de $1,6 \text{ kGy.s}^{-1}$

Para o estudo do efeito incorporação via radiação ionizante dos suportes de OG, OGr, G e PDDAOG foi utilizado o meio reacional de água/isopropanol para o estudo da oxidação do etanol para células ADEFC.

Misturas aquosas quando submetidas ao feixe de elétrons sofrem excitação e ionização das moléculas de água, formando as espécies apresentadas na equação 41 (GETOFF, 1986; WOODS, 1998).

Os elétrons aquosos, e_{aq}^- e os radicais de hidrogênio ($\text{H}^\bullet$) são espécies altamente redutoras, com potenciais de redução de -2,9 e -2,4 V, respectivamente (WARDMAN, 1989; FLYUNT et al., 2014). Há também a formação de radicais hidroxila ($\text{}^\bullet\text{OH}$), um oxidante forte, com potencial de redução de 1,8 V em solução neutra (BUXTON et al., 1988).

As espécies e_{aq}^- e $\text{}^\bullet\text{H}$ são agentes redutores, e os cátion metálicos são reduzidos ao estado de valência zero, como mostram as equações 42 e 43:

Para a remoção do oxigênio livre o meio foi saturado com gás N_2 e para sequestrar os radicais hidroxila, foi adicionado um álcool no caso o isopropanol, cuja reação resultou em um redutor secundário para os íons metálicos eq. 44, 45 (BUXTON et al., 1988).

Nas condições de preparação, os átomos metálicos formados nestas reações se aglomeram ocasionando a formação das nanopartículas metálicas de paládio incorporadas no suporte, de acordo com a equação 46 (BELLONI et al., 1998). Para o paládio, o potencial de redução é de +0,830 V (ATKINS e DE PAULA, 2008).

Na tabela 12 são apresentadas as perdas de massa dos eletrocatalisadores Pd em diferentes suportes a base de grafeno.

Tabela 12 Perdas de massa de cada eletrocatalisador conforme o aumento de temperatura e as respectivas porcentagens.

N	Catalisador (288 kGy)	até 100 °C	150-250 °C	400-550 °C	Resíduo PdO (%)
1	OG	19,9 %	22,3 %	54,1 %	-
10	Pd/OG	10,6 %	17,7 %	33,6 %	30,2
12	Pd/G	6,16 %	-	62,8 %	30,6
17	Pd/OGr	9,02 %	14,0 %	54,2 %	22,1
18	Pd/PDDAOG	6,21 %	14,9 %	64,3 %	12,9

Houve também um aumento na estabilidade térmica dos eletrocatalisadores Pd/OGr e Pd/PDDAOG em relação ao Pd/OG, conforme constatado na figura 32.

Figura 32 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, OGr, G e PDDAOG.

Na tabela 13 são apresentadas as posições para os picos de DRX dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes.

Tabela 13 Posição dos picos de difração de raios-X das amostras de Pd/OG, Pd/OG_r, Pd/G e Pd/PDDAOG.

N	Amostra	OG ° (002)	OG _r ° 2 θ (002)	Pd °		
				(111)	(200)	(220)
10	Pd-OG	-	-	40,1	46,6	68,3
12	Pd-Grafeno	-	Grafeno (26,4)	40,1	46,5	67,8
17	Pd-OG _r	-	24,0	40,1	46,6	68,3
18	Pd-PDDAOG	-	-	40,1	46,5	68,1

Na presença do paládio, não foram observados picos de DRX referente ao óxido de grafeno e derivados. Resultados semelhantes foram relatados por XU et al., (2008) e ZHANG et al., (2013).

ZHAO e HE et al., (2013) sugeriram que a ausência do pico se deve a incorporação do paládio no suporte de OG, indicando que as nanopartículas do metal evitaram que as camadas de OG empilhassem-se novamente (figura 33). Por outro lado, NAGARAJU et al., (2014) e LIU et al., (2016) relataram que o desaparecimento do pico de difração estava relacionado a redução do suporte.

Figura 33 Esquema do Pd suportado no OG após a incorporação

Fonte: Autora da dissertação.

Os três outros picos em aproximadamente 40 °, 46 ° e 68 ° foram atribuídos aos respectivos (111), (200) e (220) planos cristalinos da estrutura cúbica de face centrada (FCC) do paládio (JCPDS No. 46-1043) (CHENG et al., 2008). Os picos de DRX, conforme ilustrado na figura 34, indicaram a formação de nanopartículas metálicas de paládio na superfície do suporte.

Figura 34 Difratoograma de DRX do óxido de grafeno, óxido de grafeno e os eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno tratado com PDDA.

O tamanho do cristalito das nanopartículas de paládio foi diferente em cada suporte e calculado utilizando a lei de Bragg. Para o cálculo de tamanho de cristalito foi analisado o maior pico, referente ao plano (111) em $2\theta = 40^\circ$. Os resultados do tamanho de cristalito são apresentados na tabela 15.

Tabela 14 Tamanho dos cristalitos dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Tamanho do cristalito (nm)
Pd/OG	3,0
Pd/OGr	2,0
Pd/G	4,8
Pd/PDDAOG	4,5

Observou-se que tamanho do cristalito para o Pd/PDDAOG foi similar ao reportado por BIN et al., (2015) incorporado via sonoeletrólise.

Na figura 35 são mostrados os espectros de FT-IR.

Figura 35 Espectro ATR-FT-IR para os eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes.

Os espectros de FT-IR do Pd nos suportes de OG e OGr confirmaram a presença de grupos oxigenados grupos carbonílicos de ácidos carboxílicos nas bordas e epóxi ligados nas bases das folhas de grafeno. Na redução via térmica do OG foi verificada a ausência da banda referente aos grupamentos epóxi e surgimentos da banda C=C em aproximadamente 1560 cm^{-1} (LIN-VIEN et al., 1991).

ZHAO et al., (2013), relatou que ao analisar os espectros FT-IR do Pd/OGr foram observadas, após a incorporação do Pd, bandas na faixa de $1450\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$, proveniente do estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos. Confirmando o início da redução do OG com incorporação do Pd.

Na figura 36 são apresentados os espectros Raman para os eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes incorporados via feixe de elétrons.

Figura 36 Espectro Raman dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes.

Nos espectros, as bandas D e G foram evidentes para todos os eletrocatalisadores. Para constatar se houve redução também foram observadas as razões de intensidade (ID/IG) (tabela 15). Indicando que após a irradiação, os eletrocatalisadores apresentaram indícios de redução.

Tabela 15 Tabela para as relações de intensidade (ID/IG) dos espectros.

N	Catalisador/Suporte	ID/IG
1	OG	0,99
10	Pd/OG	0,98
12	Pd/G	0,84
17	Pd/OGr	0,91
18	Pd/PDDAOG	1,17

BIN et al., (2014) informou que para o PDDAOG, a banda G deslocou de aproximadamente 1600 cm^{-1} para 1616 cm^{-1} , indicando a ocorrência de transferência de elétrons do OG para o PDDA. Entretanto, apesar do método de obtenção do PDDAOG ser o mesmo, não foi observado o deslocamento da banda no Pd/PDDAOG e os valores de razão de intensidade (1,17) foi diferente do relatado pelos autores (1,45) o que sugeriu nesse caso a redução do OG.

Na figura 37 são apresentadas a micrografia para o eletrocatalisador (A) e o histograma das nanopartículas de paládio (B).

Figura 37 (A) Micrografia (MET) do eletrocatalisador Pd/OG e (B) o histograma do tamanho das nanopartículas de paládio.

As nanopartículas apresentaram uma distribuição pouco homogênea, no que se diz respeito ao tamanho de partícula, com um intervalo de tamanho de partícula 1,80 a 6,69 nm e tamanho médio que corrobora com calculado para o cristalito no DRX.

Na figura 38 são apresentadas a micrografia do eletrocatalisador de Pd/OGr e o respectivo histograma.

Figura 38 (A) Micrografia (MET) do eletrocatalisador Pd/OGr e (B) histograma do tamanho das nanopartículas de paládio.

O eletrocatalisador de Pd/OGr apresentou nanopartículas dispersas no suporte havendo regiões de aglomeração, com um intervalo de tamanho de de partícula 1,84 a 4,55 nm, e tamanho médio maior que o calculado para o cristalito de DRX.

Para o eletrocatalisador as nanopartículas estavam muito aglomeradas, motivo pelo qual não foi possível fazer a análise do tamanho de partícula (figura 39).

Figura 39 (A, B e C) Micrografia (MET) para o eletrocatalisador de Pd/PDDAOG.

Para o eletrocatalisador de Pd/PDDAOG as nanopartículas mostraram regiões com bastante aglomerações. ZHANG et al., (2013) afirmou que a presença do polieletrólito nas folhas de grafeno/OG ajudou na formação de nanopartículas menores, altamente concentradas e uniformemente dispersas, entretanto isso não foi observado no eletrocatalisador de Pd/PDDAOG (AL-MARRI et al., 2016).

Na figura 40 são apresentadas a micrografia (A) e histograma (B) do Pd/G.

Figura 40 (A) Micrografia (MET) para o eletrocatalisador de Pd/G. Em (B) é apresentado o histograma.

Para o eletrocatalisador de Pd/G as nanopartículas apresentaram regiões com aglomerações, porém com alguns pontos de aglomeração. O intervalo de tamanho de partícula de 2,21 a 9,01 nm. O tamanho médio está de acordo com o resultado de tamanho de cristalito do DRX.

Na figura 41 são apresentados os espectros de XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores de Pd/OG, Pd/OGr, Pd/G e Pd/PDDAOG e o espectro do OG para comparação.

Figura 41 Espectros de XPS por raios-x de ampla varredura para dos eletrocatalisadores.

Para os eletrocatalisadores sintetizados, três bandas características foram observadas, em 284 eV correspondente ao carbono, duas bandas em 335 e 341 eV referente ao paládio e em 532 eV correspondente ao oxigênio.

Para o eletrocatalisador Pd/OGr, a banda de paládio apareceu com baixa intensidade, como a técnica analisa apenas a superfície do material e é pontual, provavelmente o ponto analisado houve pouca ocorrência do metal, o que confirmou também o espaçamento entre as nanopartículas observadas anteriormente no MET. A intensidade do oxigênio se mostrou menor do que a banda de carbono, confirmando também a diminuição de grupos oxigenados na superfície do material.

Entretanto, para o eletrocatalisador Pd/PDDAOG, a banda de paládio mostrou-se muito intensa, conforme apresentado na a micrografia de MET apontando indícios de aglomeração da nanopartícula.

Na figura 42 é apresentado o espectro de XPS de alta resolução do carbono (C1s) para os eletrocatalisadores.

Figura 42 Espectros C1s de XPS para os eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/OGr e Pd/PDDAOG.

A principal banda em 284,6 eV é associada a ligação C-C, indicando que ligações hibridizadas sp^2 na estrutura gráfica foram dominantes em todas as amostras. Comparando as bandas localizadas em 286,6 eV, relacionada a ligação C-O observou-se que a banda foi ausente no Pd/G, tem baixa intensidade em Pd/OGr e tem alta intensidade na amostra Pd/PDDAOG. Na banda em 288,9 eV, referente a ligação C=O, foi observada com baixa intensidade apenas no Pd/OG, e ausente nos outros eletrocatalisadores. Esses resultados são semelhantes aos apresentados por RATHI, et al., (2016).

Na figura 43 são mostrados os espectros de alta resolução de paládio (Pd3d) para os eletrocatalisadores.

Figura 43 Espectros de XPS de alta resolução do paládio para os eletrocatalisadores.

As amostras contendo paládio apresentaram duas bandas assimétricas em 335 e 340 eV, correspondentes respectivamente ao $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$. Essas bandas confirmaram o estado metálico do paládio incorporado nos suportes, similares aos resultados de DRX. Nas amostras Pd/OG e Pd/OGr foi a banda em 338 eV, que pode ser atribuída a formação em pequena quantidade de PdO (MILITELLO e SIMKO, 1994; RATHI, et al., 2016; LI et al. 2012.)

Para esse estudo foi observado que as nanopartículas foram incorporadas na dose de 288 kGy nos suportes de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno e óxido de grafeno tratado com o polieletrólito (PDDA).

No DRX o tamanho do cristalito foi calculado, segundo as equações de Bragg e Scherrer, esse cálculo pode ser associado com o tamanho da nanopartícula, os resultados então foram comparados com os tamanhos médio de 5,0 a 3,0 nm. Disperso com pequenos pontos de aglomeração.

Na espectroscopia de infravermelho a banda referente a ligação C=C foi observada após a irradiação em todos os compostos. Essa banda pode ser referente a ligação com o metal e também a redução do grupamento cetona (C=O) proveniente da oxidação do grafite a óxido de grafeno. Na espectroscopia Raman a razão de intensidades (ID/IG) apresentou um aumento para 1,00 (0,83 para o OG).

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X de alta resolução do carbono, o Pd/PDDAOG apresentou maior banda referente a ligação C-O do que Pd/OG_r. Para o Pd/G apenas a banda de ligação C-C foi observada, o que já era esperado, para Pd/OG as bandas C-O, C=O e C-C são evidentes. Para a alta resolução do paládio, foi confirmado que o metal está no estado 0, de acordo com a energia de ligação das bandas e corroboram com os resultados de DRX.

4.5 Estudo da incorporação do paládio em óxido de grafeno nas doses de 72, 144, 288 e 576 kGy

Na tabela 16 são apresentadas as perdas de massa em função da temperatura para os eletrocatalisadores preparados a diferentes doses de radiação (72, 144, 288 e 576 kGy).

Tabela 16 Perdas de massa obtidas por TG dos eletrocatalisadores.

N	Catalisador (kGy)	até 100 °C	150-250 °C	400-550 °C	Resíduo PdO (%)
1	OG	19,9 %	22,3 %	54,1 %	-
8	Pd/OG (72)	11,6 %	17,1 %	41,8 %	20,8
9	Pd/OG (144)	13,5 %	17,1 %	41,1 %	20,2
10	Pd/OG (288)	10,6 %	17,7 %	33,6 %	30,2
11	Pd/OG (576)	8,96 %	17,8 %	40,1 %	23,6

Foram observadas variações de massa significativas para os grupos oxigenados de aproximadamente 5%, perdas de massa maiores foram observadas quando comparadas com os OG irradiados sem o metal (tabela 10). Essas perdas podem ser o indicativo que o metal ajudou na redução do OG, de acordo com TANG et al., (2014). A porcentagem de resíduo (PdO) do paládio incorporado foi de cerca de 20-30 % nas doses irradiadas de 72, 144, 288 e 576 kGy, como ilustrado na figura 44.

Figura 44 Curvas termogravimétricas do Pd/OG a diferentes doses.

Na tabela 17 são apresentadas as posições dos picos de difração para os eletrocatalisadores obtidos a diferentes doses.

Tabela 17 Posição dos picos de DRX das amostras de Pd/OG, obtidos a diferentes doses.

N	Eletrocatalisador (kGy)	OG °		Pd °	
		(002)	(111)	(200)	(220)
1	OG	11,4			
8	72	12,15	40,08	46,65	68,27
9	144	12,15	40,21	46,65	68,00
10	288	-	40,08	46,65	68,27
11	576	-	40,21	46,65	68,27

Como foi relatado na página 58, os picos de DRX referentes ao OG não foram observados nas doses de 288 e 576 kGy. Nas doses baixas de 72 e 144 kGy observou-se o pico que de 11 ° deslocou-se para a direita (12 °), indicando o início da retirada de grupos oxigenados. Os picos de DRX em 40 °, 46 ° e 68 ° foram referentes aos planos (111), (200) e (220) do paládio metálico. Os difratogramas são apresentados na figura 45.

Figura 45 Difratoograma dos eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno sintetizado a diferentes doses.

Para o cálculo do tamanho dos cristallitos (tabela 18) foi utilizado o pico referente ao plano (111) em $2\theta = 40^\circ$ para todos os Pd/OG obtidos a diferentes doses.

Tabela 18 Tamanho dos cristallitos calculado para Pd/OG obtidos a diferentes doses.

N	Eletrocatalisador	Tamanho do cristallito (nm)
10	72 kGy	3,4
12	144 kGy	4,3
17	288 kGy	3,0
18	576 kGy	3,9

Na figura 46 são apresentados os espectros de FT-IR para os eletrocatalisadores Pd/OG submetidos a diferentes doses de radiação.

Figura 46 Espectros FT-IR para os eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses.

As bandas características do óxido de grafeno foram observadas em todas as amostras, a banda referente a C=O tem a intensidade diminuída para os Pd/OG, em comparação ao OG. Foi observado uma banda em 1560 cm^{-1} referente a C=C dos anéis aromáticos (LIN-VIEN et al., 1991).

Na figura 47 são apresentados os espectros Raman para os eletrocatalisadores Pd/OG obtidos a diferentes doses e o OG para comparação.

Figura 47 Espectros Raman dos eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses.

Pelos espectros de Raman foi possível o cálculo das razões de ID/IG que são apresentadas na tabela 19. Esses resultados indicaram, que com o aumento da dose, foi observado uma diminuição para do grau de oxidação, com exceção para a dose de 576 kGy. É digno de nota que comparando as razões de intensidade do OG sem e com o metal o Pd favoreceu a redução do OG após com as razões de intensidade dos OGs irradiados sem a presença do metal, foi observado um aumento na razão.

Tabela 19 Tabela para as relações de intensidade (ID/IG) dos espectros Raman para os Pd/OG obtidos a diferentes doses.

N	Eletrocatalisador	Razão (ID/IG)
13	72 kGy	0,95
14	144 kGy	0,94
15	288 kGy	0,98

16

576 kGy

0,96

Na figura 48 são apresentadas as micrografias de MET para o Pd/OG 72 kGy, o histograma não pode ser confeccionado devido a aglomeração das nanopartículas no suporte, podendo levar a erros de medida.

Figura 48 (A, B e C) Micrografia eletrônica de transição do eletrocatalisador obtido na dose de 72 kGy.

Na dose de 72 kGy as nanopartículas não apresentaram boa distribuição no suporte, havendo muitas aglomerações.

Na figura 49 são apresentadas a micrografia para o eletrocatalisador obtidos na dose de 144 kGy também não foi possível a confecção do histograma, devido a aglomeração das nanopartículas.

Figura 49 (A, B e C) Micrografia eletrônica de transição para o eletrocatalisador obtido a 144 kGy

Para a dose de 144 kGy, as nanopartículas metálicas também apresentaram nanopartículas muito aglomeradas, mas ocupam todo o espaço do suporte.

Na figura 50 são mostrados a micrografia do eletrocatalisador submetido a 576 kGy.

Figura 50 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do Pd/OG 576 kGy e (B) o histograma das nanopartículas.

O eletrocatalisador sintetizados a dose de 576 kGy mostrou nanopartículas não muito bem distribuídas, mas com mais pontos de aglomeração do que nas outras doses. O histograma apresentou distribuição de tamanho pouco homogênea com um intervalo de tamanho de 1,75 a 4,80 nm.

Em comparação com as quatro doses utilizadas no presente trabalho, a que apresentou menor tamanho de partícula foi a dose de 288 kGy (pág. 67) 3,0 nm, porém com a distribuição muito espaçada entre as nanopartículas. Nas doses de 72, 144 e 576 kGy a distribuição das nanopartículas não foi homogênea, com grandes pontos de aglomeração.

Na figura 51 são apresentados os espectros de XPS para os eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses de radiação e o espectro do OG para comparação.

Figura 51 Espectros de XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses de radiação ionizante.

Três bandas características foram observadas, em 284 eV correspondente ao carbono, duas bandas em 335 e 341 eV do paládio e em 532 eV que relacionada ao oxigênio. Para a dose de 72 kGy a banda do paládio foi intensa, enquanto que a banda de carbono é baixa, isso pode ser devido a região da superfície onde a amostra foi analisada, contendo maior quantidade de Pd. Em 144 kGy a banda de oxigênio é intensa, maior do que a de carbono, indicando que a dose não foi suficiente para a redução.

Na dose de 288 kGy foi observado que a intensidade da banda de oxigênio foi ligeiramente menor do que a de carbono, apontando para indícios de redução. Em 576 kGy a banda de oxigênio torna a ficar mais intensa do que a banda de carbono.

Na figura 52 são apresentados os espectros de XPS de alta resolução de carbono para as amostras de Pd/OG submetidos a diferentes doses de radiação.

Figura 52 Espectros de XPS de alta resolução do carbono (C1s).

Nos espectros de XPS foram observadas 3 bandas características, predominantes que a banda em 284,6 eV associada a ligação C-C, indicando que carbonos sp^2 hibridizados na estrutura grafítica são predominantes. A banda em 286,6 eV característico da ligação C-O presente nas amostras, um pouco mais intensa para a dose de 144 kGy. A banda em 288,9 eV foi associada a ligação C=O, apresentando pouca evidência nas amostras. (reescrever)

Na figura 53 são apresentados os espectros XPS de alta resolução do paládio para os Pd/OG obtidos a diferentes doses de radiação.

Figura 53 Espectro de XPS de alta resolução para o paládio das amostras de Pd/OG.

As bandas $\text{Pd}3d_{3/2}$ e $\text{Pd}3d_{5/2}$ posicionadas em 340 e 335 eV respectivamente, confirmaram que as nanopartículas de paládio incorporadas no suporte de OG estão na forma metálica, resultados estes que estão de acordo com os DRXs.

A evidência do pequeno grau de redução pode ser observada com a diminuição dos grupos oxigenados no TG, no aumento na razão de intensidade ID/IG dos TGs do Pd/OG apresentaram perda de massa referente aos grupos oxigenados maiores em comparação aos OGs submetidos as mesmas doses (cap.4.4), houve um aumento na razão de intensidade ID/IG na espectroscopia Raman, conforme o aumento na dose submetida, evidenciando um início de redução.

A incorporação do paládio na forma metálica pode ser observada no espectro de XPS de alta de alta resolução do Pd e nos difratogramas de DRX, esses resultados indicaram que mesmo na dose mais baixa de 72 kGy o metal já foi reduzido na forma metálica.

4.6 Preparação dos eletrocatalisadores Pd/OG via radiação ionizante e por reação química

Para comparação entre as formas de incorporação das nanopartículas de Pd no suporte de OG, foram sintetizados o Pd/OG por reação química com o NaBH_4 e via feixe de elétrons na seguinte dose 288 kGy. Na incorporação por reação química o tempo de incorporação foi em torno de 40 minutos, sob agitação. Ao final da reação o catalisador foi

lavado com cerca de 2 L de água DI e seco em estufa por aproximadamente 2 h. Em contraponto, a incorporação via feixe de elétrons foi realizada em cerca de 3 minutos, em seguida foi lavado e centrifugado em tubo Falcon de 15 mL e seco em estufa a 50 °C por 24 h.

Na tabela 20 são apresentadas as perdas de massa em função da temperatura para os eletrocatalisadores de Pd/OG.

Tabela 20 Perdas de massa dos nanocompósitos Pd/OG via química e via radiação ionizante.

N	Catalisador	até 100 °C	150-250 °C	400-550 °C	Resíduo Pd (%)
1	OG	19,9 %	22,3 %	54,1 %	-
6	Pd/OG NaBH ₄	11,1 %	16,1 %	48,1 %	24,4
10	Pd/OG 288 kGy	10,6 %	17,7 %	33,6 %	30,2

Não foram observadas diferenças entre massas na faixa de 150-250 °C, referente aos grupos oxigenados. A porcentagem de resíduo em ambos os casos foi semelhante. Na figura 54 estão as curvas termogravimétricas do Pd/OG.

Figura 54 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, via feixe de elétrons e via química.

Na incorporação química foi observada a diminuição da estabilidade térmica do OG, que obteve a degradação em aproximadamente em 460 °C, em relação a incorporação via feixe de elétrons que ocorreu a 500 °C.

Na tabela 21 são apresentadas as posições dos picos de DRX para os eletrocatalisadores sintetizados pelos métodos de incorporação por reação química e via feixe de elétrons.

Tabela 21 Posição dos picos de difração das amostras de Pd/OG, incorporados via química e via radiação ionizante.

N	Eletrocatalisador	OG ° (002)	OGr ° (002)	(111)	Pd ° (200)	(220)
6	Pd/OG NaBH ₄	-	-	40,08	46,65	68,27
10	Pd/OG 288 kGy	-	-	40,08	46,65	68,27

Conforme discutidos anteriormente, não foram observados picos referentes ao OG ($2\theta = 11,4^\circ$), inclusive na incorporação química. Os picos em 40° , 46° e 68° foram referentes aos planos (111), (200) e (220) do paládio metálico.

Nos DRXs apresentados na figura 55 indicaram que não houveram nenhuma diferença aparente entre os dois métodos de incorporação.

Figura 55 Difratoograma de raios-X dos eletrocatalisadores de paládio em óxido de grafeno incorporados via química e via radiação ionizante.

Na incorporação química o tamanho de cristalito calculado foi de cerca de 4,4 nm e para a incorporação via feixe de elétrons foi de cerca de 3,0 nm. Evidenciando que na incorporação por feixe de elétrons, na dose de 288 kGy, o tamanho da partícula foi menor.

Para o trabalho de KUMAR et al., (2017) as nanopartículas de paládio incorporada foi de aproximadamente 50 nm.

Na figura 56 são apresentados os espectros de FT-IR dos eletrocatalisadores Pd incorporado em OG via química e via radiação ionizante.

Figura 56 Espectros ATR-FT-IR dos eletrocatalisadores obtidos via química e via radiação ionizante.

Nos espectros não foram observadas diferenças entre as duas formas de incorporação das nanopartículas no suporte. Ambas apresentaram bandas referentes as ligações C=O, C-OH, C-O-C, C-O e a banda 1560 cm^{-1} referente a ligação C=C (LIN-VIEN et al., 1991).

Na figura 57 são apresentados os espectros Raman dos eletrocatalisadores incorporados pelos dois métodos.

Figura 57 Espectros Raman dos eletrocatalisadores de Pd/OG incorporados pelos dois métodos.

As bandas D e G foram observadas em ambos eletrocatalisadores. As razões de I_D/I_G para via reação química foi de 0,93 e para a via feixe de elétrons foi de 0,98. Foi observado que na incorporação via feixe de elétrons a razão entre as intensidades foi mais próxima ao OGr (1,12) do que na reação química, podendo ser um indicativo de que houve o início de redução para o OG.

Na figura 58 são apresentados a micrografia do Pd/OG via química e o histograma das nanopartículas de paládio.

Figura 58 (A) Micrografia de MET do Pd/OG via química e (B) histograma do tamanho das nanopartículas metálicas.

As nanopartículas de paládio apresentaram distribuição homogênea sob o suporte de óxido de grafeno, apresentando um intervalo de tamanho de partícula de 2,7 a 7,4 nm. Os tamanhos médios de nanopartícula estão de acordo com os tamanhos calculados anteriormente no DRX.

Quando as micrografias foram comparadas, a incorporação via química apresentou melhor distribuição das nanopartículas no suporte, do que na incorporação via feixe de elétrons (pág. 69), conforme figura 59.

Figura 59 (A) Micrografias MET do Pd/OG via química e (B) Pd/OG via feixe de elétrons.

Na figura 60 são apresentados os espectros de XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores sintetizados via reação química e via radiação ionizante.

Figura 60 Espectros XPS de ampla varredura para os eletrocatalisadores Pd/OG via química e via radiação ionizante.

A banda situada em 284 eV foi correspondente ao carbono, as bandas 335 e 341 eV ao paládio e 532 eV ao oxigênio, foram observadas nos dois catalisadores. A intensidade da banda de oxigênio foi menor no eletrocatalisador via feixe de elétrons em relação a incorporação via química, confirmando o começo da redução observado na espectroscopia Raman. Tendo indício que a redução do OG no EB houve o início da redução do OG na

Na figura 61 são apresentados os espectros de alta resolução do carbono para os eletrocatalisadores obtidos por diferentes técnicas de incorporação.

Figura 61 Espectros de XPS de alta resolução do carbono para os eletrocatalisadores de Pd/OG incorporados via química e via radiação ionizante.

A banda referente a ligação C-C em 284, 5 eV foi dominante em ambos espectros, a banda em 286,6 eV foi referente a ligação C-O, a banda mais acentuada em banda em 286,6 eV, foi observada na incorporação via reação química. Em 288,9 eV foi associado a C=O de carbonila, não foi pouco intensa nas amostras.

Na figura 62 são apresentados os espectros XPS de alta resolução para o paládio para os eletrocatalisadores Pd/OG via reação química e via radiação ionizante.

Figura 62 Espectro de XPS de alta resolução para o paládio das amostras de Pd/OG obtidas via química e via radiação ionizante.

As bandas Pd3d_{3/2} e Pd3d_{5/2} posicionadas em 340 e 335 eV respectivamente, confirmaram que as nanopartículas de paládio foram reduzidas ao estado metálico, como observado no DRX. A banda em aproximadamente 338 eV indicou de que durante a redução houve a formação de PdO, em pequena quantidade, a banda foi mais aparente no eletrocatalisador obtido por radiação ionizante, similar relatado por ZHANG et al., (2013).

Comparando os dois métodos de incorporação, a maior diferença entre as incorporações foi o tempo de preparo do eletrocatalisador. Em média, para a preparação via reação química levou 40 min. Na incorporação via feixe de elétrons, o tempo foi de 3 min.

Para caracterizações, foram observadas pequenas diferenças entre os eletrocatalisadores obtidos na qual se destacam, tamanho de partícula menor para os obtidos por feixe de elétrons, e maior indício de redução do suporte de OG e apresent porém com distribuição menor sobre a distribuição das nanopartículas no suporte, bem distribuídas na incorporação química, e tamanho menor para o feixe de elétrons. Na termogravimetria o feixe de elétrons apresentou maior estabilidade térmica, 500 °C, para incorporação química o material foi totalmente degradado em 460 °C.

E em ambos os casos as nanopartículas foram incorporadas

A partir dos resultados de DRX e XPS de alta resolução para o paládio incorporados e reduzidos via feixe de elétrons, pode ser concluído que o Pd(NO₃)₂ foi reduzido com sucesso a nanopartículas metálicas.

4.7 Preparação dos catalisadores de Pd em suportes de óxido de grafeno, grafeno e carbono na incorporação de paládio via química

As incorporações das nanopartículas de paládio foram feitas nos suportes de carbono, grafeno e óxido de grafeno via reação química, e os resultados da termogravimetria estão apresentadas na tabela 22.

Tabela 22 Termogravimetria das amostras de nanopartículas de paládio em diferentes suportes.

N	Catalisador (NaBH ₄)	H ₂ O (%)	Grupos O ₂ (%)	C-H residuais (%)	Pd (%)
5	Pd/C	-	-	77,5	21,4
6	Pd/OG	11,1	16,1	48,1	24,4
7	Pd/G	7,58		64,9	27,1

Observou-se porcentagem de incorporação das nanopartículas de paládio no suporte de carbono foi de aproximadamente 20 %. Quando o suporte foi o OG observa-se um pequeno aumento de 3 % na incorporação do paládio, em grafeno a porcentagem teve um aumento de 5,7 % isso pode estar relacionado a área superficial. As curvas termogravimétricas dos compostos são apresentadas na figura 63.

Figura 63 Curvas termogravimétricas das amostras de paládio incorporadas nos suportes de OG, e carbono.

Nas curvas das amostras com suporte de carbono a degradação foi súbita, enquanto que no suporte de OG a degradação foi breve, o que é esperado para o óxido de grafeno sem ser reduzido.

Na tabela 23 são apresentadas as posições dos picos de DRX.

Tabela 23 Posição dos picos de difração dos eletrocatalisadores em diferentes suportes, incorporados via química (calcular o tamanho de cristalito).

N	Eletrocatalisador (NaBH ₄)	OG °	OGr °	Pd °		
		(002)	(002)	(111)	(200)	(220)
5	Pd/C		Carbono (24,79)	40,08	46,65	68,27
6	Pd/OG	-	-	40,08	46,65	68,27
7	Pd/Grafeno		Grafeno (26,43)	40,08	46,41	68,27

Os picos de difração em 24 ° e 26 ° são referentes ao carbono e grafeno, o pico para o OG não foi observado. Os outros picos em 40 °, 46 ° e 68 ° são associados aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, da estrutura (FCC) característica do paládio. Na figura 64 são apresentados os difratogramas dos eletrocatalisadores.

Figura 64 Difratogramas dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes incorporado via química.

Para o cálculo do tamanho de cristalito, foi utilizado o pico referente ao plano (111) em $2\theta = 40^\circ$. Para Pd/G o tamanho foi de aproximadamente 4,7 nm, para Pd/OG calculado anteriormente (pág. 76) foi de 4,4 nm e para Pd/C foi de 5,0 nm. De acordo com GERALDES et al., 2015, as nanopartícula de Pd/C via NaBH₄ tendem a ter um tamanho entre 3,0 a 4,0 nm.

Figura 65 Espectros FT-IR para os eletrocatalisadores em diferentes suportes incorporados via química.

Nas análises de FT-IR (figura 65) foram observadas bandas relacionadas aos grupos oxigenados C=O, C-OH, C-O-C e C-O, características do OG, a banda em 1560 cm^{-1} é referente a interação da ligação π do C=C com metal (LIN-VIEN et al., 1991). No suporte de grafeno foi observado uma banda pouco intensa em 1522 cm^{-1} referente as ligações C=C do anel aromático.

No trabalho de WANG et al., (2013) foi observado que após a incorporação das nanopartículas de paládio houve o surgimento de uma banda em 1538 cm^{-1} referente a ligação C=C em anéis aromáticos.

Pela espectroscopia Raman (figura 66) observou-se que bandas D e G estão presentes no espectro para todas as amostras, indicando que na incorporação via química os suportes de carbono e grafeno defeitos na malha. As razões de intensidade para o Pd/OG de 0,93; Pd/G 0,97 e Pd/C 0,85. Para o suporte de OG indica redução na oxidação.

Figura 66 Espectros Raman para os eletrocatalisadores em diferentes suportes obtidos via química.

Na figura 67 são apresentadas a micrografia do eletrocatalisador Pd/C e o histograma para as nanopartículas de paládio.

Figura 67 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador Pd/C e (B) histograma com o tamanho médio das nanopartículas de paládio.

Na micrografia foi observado uma dispersão maior das nanopartículas de paládio no suporte de carbono com pequenos pontos de aglomeração, apresentando um intervalo de tamanho de 2,21 a 9,24 nm.

Na figura 68 são apresentados a micrografia do eletrocatalisador Pd/G e o histograma para as nanopartículas de paládio.

Figura 68 (A) Micrografia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador Pd/G e (B) histograma com o tamanho médio das nanopartículas de paládio.

Foi observado que na incorporação das nanopartículas de paládio no suporte de grafeno também estavam dispersas e apresentaram um intervalo 2,21 a 9,08 nm.

Na figura 69 são mostradas as três micrografias dos eletrocatalisadores obtidos via reação química.

Figura 69 Micrografia eletrônica de transmissão do (A) Pd/C, (B) Pd/G e (C) Pd/OG obtidos via reação química.

Em comparação, nos suportes de grafeno e óxido de grafeno foi observado que as nanopartículas apresentaram pontos de aglomeração, enquanto que no eletrocatalisador Pd/C as nanopartículas estão mais espaçadas.

Os resultados de nanopartículas medidos estão de acordo com os resultados para os cristalitos calculados.

Na figura 70 são apresentados os espectros de fotoelétrons excitados por raios-x para os eletrocatalisadores obtidos via química.

Figura 70 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de ampla varredura dos eletrocatalisadores em diferentes suportes obtidos via química.

Nos espectros referente as amostras Pd/C e Pd/G foram observadas bandas pertencentes ao oxigênio, que podem ser recorrentes a umidade absorvida durante o manuseio, para a amostra Pd/C foi observado que a banda de carbono possui alta intensidade. Para o Pd/OG foi verificada a presença das bandas de oxigênio e carbono.

Na figura 71 são mostrados os espectros de fotoelétrons excitados por raios-x para o carbono dos eletrocatalisadores obtidos via química.

Figura 71 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de alta resolução do carbono dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes obtidos via química.

No espectro, observa-se bandas referentes as ligações C-C e C-O para o Pd/OG, porém essas bandas não foram observadas, indicando que nos espectros de ampla varredura foi devido a umidade os Pd/C e Pd/G.

Na figura 72 são mostras os espectros de fotoelétrons de raio-x de alta resolução na região do paládio.

Figura 72 Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x de alta resolução dos eletrocatalisadores de paládio em diferentes suportes obtidos via química.

Os picos em 340 e 335 eV referentes ao paládio indicam que estão na forma metálica. O borohidreto de sódio foi eficaz como agente redutor.

A diferença entre os suportes na incorporação química foi evidenciada maior diferente nas microscopias. A melhor dispersão de nanopartícula foi no suporte de carbono. Os suportes de OG e G apresentaram aglomerações das nanopartículas. Os tamanhos médios não diferem muito (dentro do erro).

4.8 Estudos voltamétricos

Serão apresentados neste capítulo os estudos eletroquímicos realizados nos eletrocatalisadores de paládio suportado em óxido de grafeno e derivados. Foram analisados: o estudo da voltametria cíclica dos eletrocatalisadores na ausência e presença do etanol e a cronoamperometria para o estudo da estabilidade do catalisador em função do tempo.

Devido à dificuldade, no início dos testes, da adesão do material no eletrodo de carbono vítreo, foram feitos ensaios nos eletrodos de pasta de carbono e ouro, cada eletrodo com a sua devida limitação. Após algumas tentativas para a utilização do eletrodo foi possível definir uma condição apropriada para a realização dos estudos de voltametria.

4.8.1 Eletrodo de pasta de carbono

O eletrodo de pasta de carbono é usado em larga escala, devido a superfície ser facilmente renovada. Também apresenta baixa corrente de fundo e amplo intervalo de potencial (KALCHER et al., 1995). Com base nestes aspectos, foram feitos testes com os eletrocatalisadores utilizando este eletrodo.

4.8.2 Em meio de KCl

Na figura 72 é apresentado o eletrodo de pasta de carbono utilizado na realização da voltametria e na figura 73 é apresentado o voltamograma para o óxido de grafeno em pasta de carbono no meio KCl.

Figura 73 Eletrodo de pasta de carbono. (A) O eletrodo foi confeccionado no Laboratório de Química Analítica Instrumental, situado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). (B) Ângulo do eletrodo em que é aplicada a pasta de carbono com o analito de interesse.

Figura 74 Voltamograma cíclico do OG em pasta de carbono, em solução de KCl 1 M e atmosfera de N₂ a uma velocidade de 10 mV.s⁻¹ na janela de potencial de -0,45 a 1,0 V.

Os valores de corrente observado no voltamograma foi normalizado por grama de óxido de grafeno. Na varredura em meio neutro (KCl) não foram observados picos referentes a oxidação e redução. Ao adicionar o ferrocianeto de potássio [1 M] (figura 75) foram observadas mudanças nos voltamogramas.

Figura 75 Voltamogramas cíclicos do OG em pasta de carbono, em solução de KCl [1 M] e K₄Fe(CN)₆ [1 M] a uma velocidade de 10 mV.s⁻¹.

Ao volume de 100 µL de K₄Fe(CN)₆ o processo foi reversível e o pico de oxidação foi observado em 0,40 V e de redução em 0,11 V ao par que em alíquota menor (50 µL) não foi possível a definição dos potenciais.

Para observar o comportamento do OG em pasta de carbono também foram feitos testes em ácido ascórbico como ilustra a figura 76. Em meio de KCl [1 M] foram adicionadas

alíquotas de 100 μL de ácido ascórbico [1 M] e os voltamogramas registrados em velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Figura 76 Voltamogramas cíclicos do OG em pasta de carbono, em solução de KCl [1 M] e ácido ascórbico [1 M] a uma velocidade de 10 mV.s^{-1} .

Conforme foram adicionadas alíquotas do ácido, houve um deslocamento do potencial de oxidação e um aumento do pico de corrente conforme apresenta a tabela 24.

Tabela 24 Adição de alíquotas de ácido ascórbico, o respectivo pico de densidade de corrente de oxidação e potencial.

Alíquota de ácido ascórbico (μL)	Pico de densidade de corrente de oxidação (mA.mg^{-1})	Potencial (V)
100	3,59	0,50
200	6,74	0,60
300	9,27	0,63
400	11,86	0,67
500	14,04	0,69

Durante a varredura anódica ocorreu a oxidação do ácido ascórbico a ácido deidroascórbico. Não foram observados picos para a redução, portanto o processo não foi reversível para o OG. Na figura 77 é mostrada a forma estrutural do ácido ascórbico e a forma oxidada.

Figura 77 Fórmula estrutural do ácido ascórbico e sua forma oxidada, o ácido deidroascórbico.

Fonte: TORALLES et al., 2008

4.8.2.1. Eletrodo de pasta de carbono, Pd/OG e Pd/OGr

Para o estudo dos eletrocatalisadores de Pd/OG e Pd/OGr os eletrodos foram confeccionados com os eletrocatalisadores e as varreduras foram conduzidas em meio de KCl e adição de alíquotas de $K_4Fe(CN)_6$, ambos com [1 M], conforme figura 78.

Figura 78 Voltametria cíclica do eletrocatalisador de Pd/OG obtido via radiação ionizante em meio de KCl e com alíquotas de $K_4Fe(CN)_6$ 1M a 10 mV.s^{-1} .

Os experimentos realizados para o eletrocatalisador de Pd/OG em meio de KCl para o ferrocianeto não apresentaram picos aparentes, entretanto foi possível observar que a oxidação ocorreu em aproximadamente 0,77 V para ambas quantidades adicionadas de FeCN e redução em -0,12 V. Para o branco, observou-se um pico de máxima corrente 718 mA em 0,76 V na varredura anódica e dois picos com corrente máxima de -420 mA em 0,097 V e outro mais intenso com -521 mA em -0,11 V.

Na figura 79 são apresentados os voltamogramas do eletrocatalisador Pd/OGr em meio de KCl com alíquotas de 50 e 100 μL de ferrocianeto de potássio a [1 M].

Figura 79 Voltametrias cíclicas do Pd/OGr obtido via radiação ionizante em solução de KCl [1M] e com alíquotas de $K_4Fe(CN)_6$ [1 M] em velocidade de 10 mV.s^{-1} .

Foi possível observar que o eletrocatalisador Pd/OGr apresentou somente um pico bem aparente para a redução com a alíquota de $100 \mu\text{L}$. Para o branco e na alíquota de $50 \mu\text{L}$ não foram observados picos de oxidação e redução para o $K_4Fe(CN)_6$.

4.8.3 Eletrodo de pasta de carbono em meio de KOH

Na figura 80 são apresentados os voltamogramas para o óxido de grafeno em meio de KOH e eletrodo de pasta de carbono com alíquotas de 100 e $200 \mu\text{L}$ de ferrocianeto de potássio [1 M].

Figura 80 Voltamogramas cíclicos de OG em pasta de carbono meio de KOH [1 M] e alíquotas de $K_4Fe(CN)_6$ [1 M] em velocidade de 10 mV.s^{-1} .

A janela de potencial aplicada a esse eletrodo foi de 0 a $0,5 \text{ V}$. Quando aplicado o potencial negativo o voltamograma apresentou sinal com pequenas oscilações no sinal registrado, diferente dos outros voltamogramas em que o sinal apresentou sinal sem oscilações. Mesmo no potencial positivo notou-se ruídos. Com a adição do complexo não foi notado pico

de oxidação, contudo foi possível observar um pequeno pico de redução em aproximadamente 0,13 V. Consequentemente eletrodo de pasta de carbono mostrou-se ineficaz para as análises dos eletrocatalisadores em meio de KOH em baixos potenciais.

4.8.4 Eletrodo de ouro em meio de KOH

Outro eletrodo utilizado foi o de ouro, os voltamogramas do eletrodo limpo e recoberto com óxido de grafeno em meio de KOH a 10 mV.s^{-1} e os voltamogramas são apresentados na figura 81.

Figura 81 Voltametrias cíclicas para o eletrodo de ouro e OG no eletrodo em meio de KOH [1M] 10 mV.s^{-1} .

Após aplicado óxido de grafeno na superfície do eletrodo de ouro, o mesmo foi seco por aproximadamente 1 h a temperatura ambiente e em seguida foram realizados os testes de voltametria cíclica. Após o término das varreduras, foi observado que o OG que deveria recobrir a superfície de ouro, estava aderido somente na metade da área do eletrodo, a outra metade estava levantada como se fosse uma película. Ao ser efetuada a varredura do eletrodo limpo, pode-se constatar que durante a voltametria cíclica foi medido a corrente do ouro, em menor intensidade, já que a mesma estava metade recoberta com a amostra de OG. Portanto o eletrodo de ouro mostrou-se inapto para medidas de corrente para o óxido de grafeno.

4.8.5 Eletrodo de carbono vítreo em meio de KOH

Após pesquisas inicialmente realizadas nessa dissertação e a consulta constante da literatura relacionadas a trabalhos que utilizaram o eletrodo de carbono vítreo para os estudos de VC em derivados de óxido de grafeno, foi possível chegar a uma tinta catalítica que quando

depositada no eletrodo obteve a aderência suficiente para a realização das varreduras eletroquímicas (ZHAO et al., 2013; XIE et al., 2013; ZHANG et al., 2013; ZHANG et al., 2014; KUMAR et al., 2017).

4.8.5.1. Voltameria cíclica do OG, OGr e PDDAOG

A figura 82 mostra os voltamogramas cíclicos pra os suportes utilizados no trabalho, em meio de KOH [1 M] e varredura de 10 mV.s^{-1} .

Figura 82 Voltametria cíclica dos suportes em meio de KOH [1 M] a 10 mV.s^{-1} .

Como pode ser observado no voltamograma (fig. 82), o mesmo não apresentou picos relativos para o paládio. Para o óxido de grafeno a corrente foi baixa, como esperado já que o nanocomposto pode ser considerado como isolante (ZHU et al., 2010). Com o tratamento com o polieletrólito (PDDA) na superfície do OG foi observado um pequeno aumento na corrente, isso foi devido ao PDDA ter características condutivas (BIN et al., 2015), porém a maior corrente observada foi para o OGr.

KUMAR et al., em 2016 também realizou experimentos com o OGr em meio de KOH [1 M] e relatou que não foi observado picos referentes ao paládio.

Na figura 83 são mostrados os voltamogramas dos suportes em meio de KOH [1 M] e na presença de etanol [1 M].

Figura 83 Voltametrias cíclicas dos suportes em eletrodo de carbono vítreo, meio de KOH [1M] e etanol [1 M] a 10 mV.s^{-1} .

Ao adicionar etanol [1 M] a solução eletrocatalítica, não foram observadas atividades para a oxidação do etanol. Houve também a diminuição da corrente. Para o PDDAOG foi observado que na varredura catódica, o surgimento de um pico em $-0,38 \text{ V}$, podendo ser o indício da redução de alguma espécie em solução.

Como observado por KUMAR et al., em 2017, o óxido de grafeno reduzido em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] também não apresentou atividade para oxidação do etanol.

4.8.5.2. Voltametria cíclica e cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/OGr e Pd/PDDAOG incorporados via feixe de elétrons

Na figura 84 são apresentados os voltamogramas para os eletrocatalisadores em diferentes suportes obtidos via radiação iônica na dose de 288 kGy em meio de KOH [1 M].

A atividade eletroquímica de um eletrocatalisador avaliado por voltametria cíclica pode ser normalizado tanto pela área eletroquimicamente ativa (ECSA) quanto por massa de catalisador, entretanto ambas técnicas de normalização possuem deficiências. GERALDES et al., (2015) afirmou que para o Pd em meio alcalino o mais indicado seria normalizar a corrente por grama de massa do paládio contida no eletrocatalisador. O Pd é conhecido por absorver o hidrogênio que pode ser difundido no paládio bulk (que não foi reduzido a escala nanométrica), podendo levar a formação de hidreto de paládio e não a adsorção do hidrogênio pelo metal (KUMAR et al., 2012; NIKOLIC et al., 2013).

Portanto neste trabalho os valores de corrente obtidos pela voltametria cíclica foram normalizados por micrograma de paládio, considerando que a adsorção e dessorção do álcool

ocorrem somente nos sítios catalíticos do paládio, em temperatura ambiente, como os estudos de eletrocatalisadores a base de platina (NETO et al., 2003, 2006; AYOUB, 2013).

Figura 84 Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores obtidos via radiação ionizante em meio de KOH 1 M e 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.

Nas análises de voltametria cíclica devem ser observados três principais processos eletroquímicos: redução de óxido na superfície em torno de -0,85 a -0,75 V, oxidação do hidrogênio adsorvido de -0,75 a -0,55 V e formação de óxido de paládio em -0,40 a +0,20 V. Na varredura catódica, houve a redução dos óxidos de paládio por volta de -0,35 V vs. e a adsorção do hidrogênio por volta de -0,85 V vs. Ag/AgCl (GERALDES et al., 2015).

Os eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/PDDA e Pd/OGr apresentaram uma região de adsorção para hidrogênio pouco definidas, indicando uma baixa quantidade de paládio disponível para os processos de adsorção/dessorção do hidrogênio (GRDEŇ, e CZERWIŃSKI, 2008; LIANG et al., 2009) quando comparado ao Pd/C obtido via reação química (fig. 83 gráfico inserido). O pico na varredura anódica referente ao Pd/G em aproximadamente -0,3 V que foi atribuído a formação de óxido de paládio (II) na superfície do eletrocatalisador (LIANG et al., 2009). Na região de dupla camada elétrica de -0,3 a 0,0 V foi observado um alargamento para Pd/OGr e Pd/G indicando que houve uma maior formação de espécies oxigenadas, comparado aos eletrocatalisadores Pd/OG e Pd/PDDAOG.

Apesar do mecanismo no processo de oxidação do etanol ser divergente até o momento atual, quando considerado a opinião de diversos grupos de pesquisa, tem sido aceito que íons OH^- são quimissorvidos na fase inicial da formação do óxido, em seguida são transformados em óxido {Pd(0), Pd(I), Pd(II) e Pd(IV)} nos potenciais mais positivos (HU e

WEN, 1995; LIANG et al., 2009;). A adsorção dos íons de hidroxila inicia-se em um potencial mais negativo, a partir do potencial de início de oxidação do paládio e se sobrepõe parcialmente ao pico de desorção de hidrogênio, indicado pelo pico na faixa de potencial de -0,8 a -0,3 V. Na varredura catódica, os picos observados em -0,3 V foram atribuídos à redução dos óxidos de paládio (II) (LIANG et al., 2009).

Na figura 85 são apresentados os resultados de voltametria cíclica na presença de etanol para os eletrocatalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/PDDAOG e Pd/OG_r.

Figura 85 Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores obtidos via radiação ionizante em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] a 10 mV.s⁻¹. O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.

Dois picos de oxidação para o etanol podem ser observados na voltametria cíclica. Na varredura para direita, o pico de -0,16 V a -0,02 V indicaram a oxidação do etanol. No pico anódico reverso com potencial de -0,25 V a -0,06 V foi resultado da remoção de espécies não carbonáceas não oxidadas formadas durante a varredura para direita (WANG et al., 2009; ZHANG et al., 2014).

A oxidação do etanol foi iniciada em aproximadamente -0,46 V para Pd/OG, para Pd/PDDAOG em -0,49 V, Pd/OG_r aproximadamente em -0,41 V enquanto que para Pd/G a oxidação eletroquímica começou em aproximadamente -0,60 V.

A magnitude do pico na varredura para a direita indicou a atividade eletrocatalítica para a eletrocatalise do etanol em meio alcalino. Ademais, a razão entre o pico de varredura para a direita (I_f) e o pico de corrente na varredura reversa (I_b), I_f/I_b , foi utilizado para a determinar a tolerância as espécies intermediárias carbonáceas que podem acumular na superfície do eletrocatalisador (SINGH e SINGH, 2009; QIN et al., 2010). Quanto maior essa

razão, maior será a tolerância do catalisador ao envenenamento dos sítios catalíticos, as razões podem ser conferidas na tabela 25.

Tabela 25 Razões If/Ib para os eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	If/Ib
Pd/OG	0,46
Pd/OGr	0,61
Pd/G	1,12
Pd/PDDAOG	0,57

A maior razão calculada foi para o Pd/G, esse resultado indicou que o suporte de grafeno apresentou maior tolerância as espécies carbonáceas que podem envenenar os sítios catalíticos do Pd. Em seguida o Pd/OGr apresentou tolerância ao envenenamento e o Pd/PDDAOG. O Pd/OG foi o eletrocatalisador que apresentou maior facilidade de sofrer envenenamento. Por essa razão, o Pd/G foi mais proeminente para resistir ao envenenamento durante a oxidação do etanol (ZHAO et al., 2013).

Dos eletrodos apresentados na figura 84, o Pd/G foi o que obteve maior atividade eletrocatalítica para a eletroxidação do etanol, quando comparado ao Pd/OG. Isso pode ser atribuído a baixa condutividade do OG, indicando que com essa dose de 288 kGy não foi possível a redução e incorporação, na mesma etapa e, portanto, não foi muito adequado para ser usado diretamente como suporte direto de catalisador em células a combustível.

A figura 86 apresenta os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria para os catalisadores Pd/OG, Pd/G, Pd/PDDAOG e Pd/OGr obtidos via radiação iônica. Os estudos de cronoamperometria foram realizados no potencial de -0,35 V, durante 1800 s, na presença de KOH [1 M] etanol [1 M].

Figura 86 Cronoamperometria dos eletrocatalisadores obtidos via radiação com potencial controlado de -0,35 V. A cronoamperometria inserida é para o Pd/C obtido via reação química.

O catalisador de Pd/G apresentou alta densidade de corrente no estágio inicial de $36,4 \text{ mA.mg}^{-1}_{\text{Pd}}$, podendo ser atribuída a dupla camada elétrica e ao grande número de sítios ativos nas superfícies das nanopartículas de Pd. A queda brusca de corrente observada foi associada a formação dos intermediários (espécies carbonáceas) que foram absorvidas na superfície catalítica impedindo a oxidação do etanol. Contudo, neste trabalho os eletrocatalisadores Pd/G e Pd/PDDAOG obtiveram maiores valores de corrente durante o tempo de catálise. BARINOV et al., (2009) em seu estudo apontou para o importante fator da sinergia entre as nanopartículas de Pd e o grafeno que aumentaram a performance eletroquímica do Pd devido a propriedade de transporte superior do grafeno. Já para o Pd/PDDAOG, a maior estabilidade pode ser devido a modificação do OG com o polieletrólito. Os valores de correntes obtidos após os 1800 s podem ser observados na tabela 26.

Tabela 26 Valores de corrente em -0,35 V após 1800 s para oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pd/OG, Pd/G, Pd/PDDA e Pd/OGr preparados via radiação ionizante a 288 kGy.

Eletrocatalisador	Corrente após 1800 s ($\text{mA.mg}^{-1}_{\text{Pd}}$)
Pd/OG	6,52
Pd/G	13,7
Pd/OGr	0,84
Pd/PDDAOG	0,05

Os catalisadores Pd/G e Pd/PDDAOG foram os que apresentaram melhores valores de corrente final, indicando uma melhor atividade catalítica para a oxidação do etanol, em segundo está o eletrocatalisador Pd/OG que apresenta, aproximadamente metade da corrente, referente as maiores doses. No caso do eletrocatalisador Pd/OG_r a corrente final foi a menor de todos.

Para o estudo da dose (figura 87), foram feitas incorporações do paládio em óxido de grafeno nas seguintes doses: 72 kGy, 144 kGy e 576 kGy.

Figura 87 Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pd/OG em diferentes doses na presença de KOH 1 M e etanol 1 M, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.

Os catalisadores testados em meio alcalino apresentaram curvas bem definidas e um alargamento na região de dupla camada elétrica para as doses de 288 e 576 kGy. Nas doses de 72 e 144 kGy não houve a presença de nenhum pico. Para o catalisador obtido a 288 kGy a região de absorção e dessorção do hidrogênio está suprimida. Na varredura anódica o pico em aproximadamente -0,1 V foi correspondente a formação de óxido de paládio (II). Em -0,3 V na varredura catódica foi observado um pico referente a redução do óxido formado na região anódica.

Para o catalisador submetido a dose de 576 kGy, a região de -0,85 a -0,45 V apresentou um pico definido para a adsorção/dessorção do hidrogênio, indicando a adsorção do hidrogênio quando o paládio está presente na composição do catalisador. Apesar da amostra não ter apresentado pico na região de formação de óxido de paládio (II) (-0,3 V) na varredura anódica, o pico de redução do óxido foi bem definido na mesma região na varredura catódica.

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação do etanol foi avaliada por voltametria cíclica em solução aquosa de KOH [1,0 M] contendo [1,0 M] de etanol, na taxa de varredura de 10 mV.s^{-1} , conforme figura 88.

Figura 88 Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores submetidos a diversas doses em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] a 10 mV.s^{-1} . O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.

O eletrocatalisador Pd/OG 576 kGy apresentou início da oxidação do etanol em potenciais ligeiramente menores que aqueles dos demais catalisadores preparados, em aproximadamente $-0,63 \text{ V}$. Apresentou também uma melhor atividade catalítica relativa, ou seja, um maior valor de corrente em toda faixa de potencial estudada. O catalisador obtido na dose de 72 kGy apresentou pior desempenho em relação aos outros eletrocatalisadores estudados, o que é um indicativo de que não há adsorção de etanol sobre a superfície deste catalisador e, conseqüentemente, poderia ser considerado inativo para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

Para as doses de 144 e 288 kGy os voltamogramas apresentaram curvas parecidas na eletrooxidação do etanol, com início de oxidação para o álcool em aproximadamente $-0,51 \text{ V}$, potencial ligeiramente maior em comparação a dose de 576 kGy, além de apresentarem pior atividade catalítica relativa.

As razões entre os picos de oxidação são apresentadas na tabela 27.

Tabela 27 Razões If/Ib para os eletrocatalisadores obtidos a diferentes doses.

Eletrocatalisador	If/Ib
72 kGy	-
144 kGy	0,55
288 kGy	0,35
576 kGy	0,69

A corrente de oxidação para a dose de 72 kGy foi muito baixa, portanto não foi possível calcular a razão. A dose que apresentou maior tolerância as espécies carbonáceas durante a oxidação do etanol foi a 576 kGy e em segundo lugar para a dose de 144 kGy. Esses resultados também foram observados pelos autores KUMAR et al., (2017).

Para KUMAR et al., (2017) esse aumento na densidade de corrente foi devido aos defeitos causados na malha do suporte (OGr) conforme o material foi exposto a radiação de micro-ondas. Os autores concluíram que quanto maior o tempo de exposição, maiores foram os defeitos e conseguinte, maior a densidade de corrente. Isso também foi observado neste trabalho. Com o aumento da dose, e consequentemente o tempo de exposição ao feixe, maior foi a disponibilidade do paládio para catálise, observado no voltamograma na figura 86, e um aumento na densidade de corrente foi observada.

A figura 89 apresenta os resultados obtidos na cronoamperometria para os eletrocatalisadores de Pd/OG nas doses de 72, 144, 288 e 576 kGy. Os estudos foram realizados no potencial controlado de -0,35 V, durante 1800 s, na presença de KOH [1 M] e etanol [1 M].

Figura 89 Cronoamperometria dos eletrocatalisadores submetidos a diferentes doses em meio de KOH [1 M] e etanol [1 M] com potencial controlado de -0,35 V. O voltamograma inserido é para o Pd/C obtido via reação química.

O catalisador Pd/OG 576 kGy apresentou melhor estabilidade para oxidação do etanol, o valor de corrente obtido foi maior do que para os outros catalisadores. Os eletrocatalisadores obtidos nas doses de 72 e 144 kGy apresentaram grande queda na corrente inicial e baixíssimo desempenho para oxidação do etanol em temperatura ambiente. Para a dose de 288 kGy o eletrocatalisador obteve um desempenho inicial similar a dose de 576 kGy, porém tem uma queda drástica conforme o aumento do tempo de operação. Os valores finais de corrente após o tempo de 1800 s de operação em -0,35 V podem ser observados na tabela 28.

Tabela 28 Valores de corrente em -0,35 V após 1800 s para oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pd/OG preparados via radiação ionizante utilizando diferentes doses

Eletrocatalisador	Corrente após 1800 s (mA.mg ⁻¹ Pd)
72 kGy	0,63
144 kGy	1,12
288 kGy	2,86
576 kGy	6,49

O catalisador obtido a 576 kGy foi que apresentou melhor valor de corrente final, indicando uma melhor atividade catalítica entre as doses para a oxidação do etanol, em segundo está o eletrocatalisador na dose de 288 kGy que apresentou aproximadamente metade da

corrente, referente a maior dose. No caso dos eletrocatalisadores nas doses de 72 e 144 kGy a eletroatividade baixa não favoreceu a adsorção e dessorção do álcool.

4.8.6 Testes em célula unitária alcalina

De acordo com os estudos voltamétricos realizados, os eletrocatalisadores que obtiveram melhores resultados foram escolhidos para a realização dos testes em célula alcalina unitária. Portanto, foram preparados *MEAs* com os eletrocatalisadores Pd/OG 576 kGy, Pd/OGr 288 kGy.

A figura 93 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores Pd/OG 576 kGy e Pd/OGr 288 kGy nos estudos em célula a combustível alcalina alimentada diretamente por etanol a temperatura de operação de 60 °C.

Figura 90 Desempenhos eletroquímico de uma célula alcalina alimentada a etanol direto 5 cm² em 60 °C usando eletrocatalisadores anódicos de Pd/OG 576 kGy, Pd/OGr 288 kGy e Pd/G 288 kGy preparados por feixe de elétrons, utilizando uma carga de 1 mg Pd cm⁻², cerca de 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no cátodo), membrana de Nafion 117 tratada com KOH, etanol 1 M e oxigênio 150 mL min⁻¹.

A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador Pd/OG 576 kGy foi de 10 mW cm⁻² e para os demais catalisadores Pd/OGr 288 kGy e foi 4,8 mW. Isso pode ser ao fato da dose maior poder causar maiores defeitos na malha de OG, como observado por KUMAR et al., (2017) deixando o Pd mais disponível para a catálise. Entretanto, para a densidade de corrente o eletrocatalisador que obteve melhor resultado foi o Pd/OGr 288 kGy para 32 mA cm⁻² e 31 mA cm⁻² para o Pd/OG 576 kGy.

Para melhor comparação dos resultados obtidos, foi confeccionada tabela 29 onde foram apresentados os resultados de potencial inicial, densidade de potência e densidade de corrente.

Tabela 29 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol a 60 °C.

Eletrocatalisador	Potencial inicial (V)	Densidade de potência (mW cm ⁻²)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)
Pd/OG 576 kGy	1,02	10,0	31,0
Pd/OGr 288 kGy	0,64	4,8	32,0

Na figura 94 são apresentados os resultados dos testes em célula unitária alcalina para os eletrocatalisadores de Pd/OG 576 kGy e Pd/OGr 288 kGy na temperatura de 70 °C.

Figura 91 Desempenhos eletroquímico de uma célula alcalina alimentada a etanol direto 5 cm² em 70 °C usando eletrocatalisadores anódicos de Pd/OG 576 kGy, Pd/OGr 288 kGy e Pd/G 288 kGy preparados por feixe de elétrons, utilizando uma carga de 1 mg Pd cm⁻², cerca de 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no cátodo), membrana de Nafion 117 tratada com KOH.

Com a elevação da temperatura para 70 °C resultou na melhora do desempenho da célula, as densidades de potência e corrente apresentaram um aumento. Para o eletrocatalisador de Pd/OG 576 kGy a densidade de potência foi de 11,0 mW cm⁻², para Pd/OGr 288 kGy foi de 5,28 mW cm⁻². As densidades de corrente também aumentaram com a elevação da temperatura. Para Pd/OGr 288 kGy 37 mA cm⁻² e 34 mA cm⁻² Pd/OG 576 kGy, respectivamente. Consequentemente, foi elaborada uma tabela (tabela 30) para melhor comparação dos resultados.

Tabela 30 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol a 70 °C.

Eletrocatalisador	Potencial inicial (V)	Densidade de potência (mW cm ⁻²)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)
Pd/OG 576 kGy	1,02	11,0	34,0
Pd/OGr 288 kGy	0,64	5,28	37,0

Em ambas temperaturas foi observado que a maior densidade de potência pertenceu ao Pd/OG 576 kGy. Entretanto, os resultados do óxido de grafeno reduzido (Pd/OG_r 288 kGy) não diferem tanto do Pd/OG 576 kGy e apesar da temperatura de operação da célula alcalina do tipo PEM estar na faixa de 60 °C, os resultados obtidos na temperatura de 70 °C apresentaram um pequeno aumento de densidade de potência e corrente.

4.8.7 Produto da célula a combustível

A figura 95 apresenta o cromatograma (GC) coletado durante a oxidação do etanol pelo eletrocatalisador Pd/OG 576 kGy a 60 °C em meio de KOH 2 M. Como comentado anteriormente (IANNIELLO, et al., 1999), os principais produtos da oxidação do etanol são o H₂ para o funcionamento da célula e CO₂, acetaldeído e ácido acético. Entretanto, não foi detectado o CO₂.

Figura 92 Cromatograma do produto do teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OG 576 kGy a 60 °C.

Foram observados picos com tempos de aquisição de 1,55 e 1,67 min. que foram correspondentes aos compostos de acetaldeído e etanol, respectivamente. Contudo, não foi observado picos referentes ao ácido acético. Os picos observados no cromatograma são apresentados na tabela 31.

Tabela 31 Tabela com os compostos identificados na cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas.

Tempo de aquisição (min.)	Nome do composto
1,5505	Acetaldeído
1,6759	Etanol

Entretanto, não houve material suficiente para a análise do produto da oxidação a 70 °C.

Na figura 96 é apresentado o cromatograma para a célula a 60 °C utilizando o eletrocatalisador de Pd/OGr 288 kGy.

Figura 93 Cromatograma do produto de teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OGr 288 kGy a 60 °C.

Para o catalisador Pd/OGr 288 kGy não foi observado picos referentes ao etanol e acetaldeído, entretanto o cromatograma apresentou um pico referente ao ácido acético com tempo de aquisição em 1,53 min.

Na figura 97 é apresentado o cromatograma para o eletrocatalisador Pd/OGr 288 kGy, porém com a temperatura de funcionamento da célula a 70 °C.

Figura 94 Cromatograma do produto de teste em célula a combustível para o eletrocatalisador Pd/OGr 288 kGy a 70 °C.

Para a temperatura de operação da célula passou a ser 70 °C o ácido acético também foi identificado com tempo de aquisição de 1,53 min.

Para o Pd/OG 576 kGy apesar do valor de densidade de potencia ter sido relativamente mais alto em comparação ao Pd/OGr 288 kGy, nos resultados de cromatografia foi detectada a presença do etanol, que pode ser um indicativo de que nem todo o etanol foi oxidado pelo eletrocatalisador.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foi demonstrado com sucesso a obtenção de eletrocatalisadores para catálise de etanol em meio alcalino utilizando feixe de elétrons como redutor. Usando esse método o tamanho médio de nanopartículas foi de aproximadamente 3 a 4 nm na superfície dos suportes.

Foi observado que no estudo das diferentes doses para o óxido de grafeno na ausência do metal a dose mais baixa apresentou a influência da radiação no OG, foi constatada a melhora na estabilidade térmica, diminuição entre as camadas no DRX, aumento da razão de intensidade (ID/IG) e o aparecimento da banda referente a ligação C=C, indicando o começo da redução. Contudo, o OG não chegou a estado de redução, semelhante a redução térmica, apresentada neste trabalho.

Para a influência do suporte, na dose de 288 kGy, foi observado que o tratamento com o polieletrólito (PDDA) não houve melhora na distribuição das nanopartículas e nem na melhora para a oxidação do etanol. O óxido de grafeno reduzido apresentou melhores resultados entre os suportes, aproximando do grafeno, no quesito de corrente para a oxidação de etanol.

Todas as doses submetidas de 72, 144, 288 e 576 kGy apresentaram a formação de nanopartículas e a incorporação, indicando assim que até mesmo a dose mais baixa de 72 kGy houve alteração no óxido de grafeno. A dose de 576 kGy apresentou melhores regiões de adsorção/dessorção para o hidrogênio, além de maior corrente para a oxidação do etanol. Isso deve-se a provável formação de buracos na malha do OG possibilitando uma maior disponibilidade do paládio para a catálise do etanol. Quando comparado com o OG na ausência do metal, notou-se maior estabilidade térmica, maior ID/IG e também foi observado o surgimento da mesma banda no infravermelho, referente a ligação C=C. Resultados esses que indicaram o começo da redução do OG e também que o metal ajuda na redução do suporte. Entretanto, apesar das micrografias apresentarem regiões com alta aglomeração das nanopartículas, o mesmo não foi observado nos estudos voltamétricos, podendo ser o problema na preparação das amostras para efetuar as análises de MET.

A comparação entre ambos os métodos de incorporação apresentados nesse trabalho, via reação química e via feixe de elétrons, o feixe de elétrons apresentou menor tamanho de partícula, maior redução do suporte, bem como melhor estabilidade térmica e maior razão de intensidade (ID/IG).

Com base nas análises realizadas neste estudo concluiu-se que houve a redução e incorporação de nanopartículas de paládio via feixe de elétrons. Esse método eleva consideravelmente a produção de eletrocatalisadores, já que o tempo para a obtenção do eletrocatalisador foi de aproximadamente de 3 a 6 minutos, não gerando resíduos químicos e colaborando para o meio ambiente, como uma técnica *eco-friendly*.

6 TRABALHOS FUTUROS

Em função das conclusões obtidas com este trabalho, surgiram questões como: qual seria a influência do polieletrólito no OGr? Seria a dose de 576 kGy, aliada com o OGr produziria um efeito melhor para a catálise do etanol? Será que um eletrocatalisador bimetálico aumentaria a tolerância ao envenenamento? Para responder a essas questões propõe-se a continuação do trabalho realizando os experimentos a seguir:

- Tratamento do OGr com PDDA, caracterizar, fazer a voltametria e incorporar o metal.
- Utilizar a dose de 576 kGy que apresentou um bom resultado para OG no OGr e grafeno térmico para incorporação e redução do metal.
- Obter eletrocatalisadores bimetálicos via feixe de elétrons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-MARRI, A. H.; KHAN, M.; SHAIK, M. R.; MOHRI, N.; ADIL, S. F.; KUNIYIL, M.; KHAN, M. Green synthesis of Pd@ graphene nanocomposite: Catalyst for the selective oxidation of alcohols. **Arabian journal of chemistry**, v. 9, n. 6, p. 835-845, 2016.
- ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 915-931, 2009.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells, **Journal of Power Sources**. v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- APPLEBY, A. J. **Fuel cell handbook**. 1988.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. v. 1. LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- ÁVILA NETO, Cícero Naves. **Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta**. 2009. Tese de doutorado. Universidade de Campinas.
- AYOUB, Jamil Mahmoud Said. **Preparação de eletrocatalisadores PtSb₂O₅. SnO₂ suportados em carbono e ATO pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; & LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, v. 8(3), p. 902-907, 2008.
- BARINOV, A.; MALCIOGLU, O. B.; FABRIS, S.; SUN, T.; GREGORATTI, L.; DALMIGLIO, M.; KISKINOVA, M. Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: photoemission study and density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 21, p. 9009-9013, 2009.
- BELLONI, J.; MOSTAFAVI, M.; REMITA, H.; MARIGNIER, J.L.; DELCOURT, M.O; Radiation-induced synthesis of mono and multi-metallic clusters and nanocolloids. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1239-1255, 1998.
- BHUNIA, K.; KHILARI, S.; PRADHAN, D. Monodispersed PtPdNi Trimetallic Nanoparticles-Integrated Reduced Graphene Oxide Hybrid Platform for Direct Alcohol Fuel Cell. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7769-7778, 2018.
- BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4183-4206, 2009.
- BIN, D.; REN, F.; WANG, Y.; ZHAI, C.; WANG, C.; GUO, J.; ... & DU, Y. Pd-Nanoparticle-Supported, PDDA-Functionalized Graphene as a Promising Catalyst for Alcohol Oxidation. **Chemistry–An Asian Journal**, v. 10, n. 3, p. 667-673, 2015.

BORUP, R. L.; DAVEY, J. R.; GARZON, F. H.; WOOD, D. L.; & INBODY, M. A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. **Journal of Power Sources**, v. 163, n. 1, p. 76-81, 2006.

BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249-259, 1859. Disponível em: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/149/249.short>. Acesso: 2 de set. 2017.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{O}$ in aqueous solution. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.

CALLISTER, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006.

CASTRO, M. O. **Síntese de grafeno pelo método CVD**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2016 [recurso eletrônico] / Coordenação geral Maria Helena R.B. Martins; Coordenação técnica Clarice Aico Muramoto; Equipe técnica Maria Helena R.B. Martins ... [et al.]; Mapas Thiago De Russi Colella. - - São Paulo, 2017.

CHENG, F.; WANG, H.; SUN, Z.; NING, M.; CAI, Z.; ZHANG, M. Electrodeposited fabrication of highly ordered Pd nanowire arrays for alcohol electrooxidation, **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 798–801, 2008.

CHOWDHURY, D. R.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 29, p. 15138-15145, 2014. Disponível: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra01019a>. Acesso: 28 de abril de 2017.

DA SILVA, C. H. F.; MADUREIRA, A. J. V.; TÔRRES, E. S.; CARVALHO, A. M. Produção de Hidrogênio através de Reforma de Etanol. **Anais do V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica V Citenel**, Belém, 2009. Disponível em: <<http://www.mfap.com.br/pesquisa/arquivos/20090922131205-6.pdf>>. Acesso em: 21 abril 2018.

DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C.; & LÉGER, J. M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 169-180, 2007.

DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.

EL-KHODARY, S. A., EL-ENANY, G. M., EL-OKR, M., & IBRAHIM, M. Preparation and characterization of microwave reduced graphite oxide for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 150, p. 269-278, 2014.

FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; ILINICH, O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: generating hydrogen for the PEM fuel cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33(1), p. 1-27, 2003.

FENG, J. J.; CHEN, S. S.; CHEN, X. L.; ZHANG, X. F.; WANG, A. J. One-pot fabrication of reduced graphene oxide supported dendritic core-shell gold@ gold-palladium nanoflowers for glycerol oxidation. **Journal of colloid and interface science**, v. 509, p. 73-81, 2018.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J., GUARDIA, L., PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., SOLÍS-FERNÁNDEZ, P., MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCON, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114(14), p. 6426-6432, 2010.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. F. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.

FERRO, W. P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem reforço fibra de vidro**. 2003. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo

FLYUNT, R.; KNOLLE, W.; KAHNT, A.; PRAGER, A.; LOTNYK, A.; MALIG, J.; ABEL, B. Mechanistic aspects of the radiation-chemical reduction of graphene oxide to graphene-like materials. **International journal of radiation biology**, v. 90, n. 6, p. 486-494, 2014.

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 59, n. 6, p. 618-628, 2002.

GAO, Wei. The chemistry of graphene oxide. In: **Graphene oxide**. Springer, Cham, 2015. p. 61-95.

GETOFF, N. Radiation-induced degradation of water pollutants – state of the art. **Radiat. Phys. Chem**, 47(4), pp.581-593, 1986.

HE, Q.; CHEN, W.; MUKERJEE S.; CHEN, S.; LAUFEK, F. Carbonsupported PdM (M= Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**. v. 187, p. 298-304, 2009.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, v. 9, n. 11, p. 868, 2010.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; & WANG, Y. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HU, C. C., & WEN, T. C. Voltammetric investigation of palladium oxides—I: their formation/reduction in NaOH. **Electrochimica acta**, v. 40, n. 4, p. 495-503, 1995.

HUANG, L.; XIE, J.; CHEN, R.; CHU, D.; CHU, W.; HSU, A. T. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 24, p. 7448-7456, 2008.

HUH, S. H. Thermal reduction of graphene oxide. In: **Physics and Applications of Graphene-Experiments. InTech**, 2011.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

IANNIELLO, R., SCHMIDT, V. M., RODRÍGUEZ, J. L., & PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 167-179, 1999.

IJIMA, S. Synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IOANNIDES, Theophilos. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 17-25, 2001.

JOENSEN, F.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. **Journal of power sources**, v. 105, n. 2, p. 195-201, 2002.

JUNG, I.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D. & RUOFF, R. S. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. **Nano letters**, v. 8, n. 12, p. 4283-4287, 2008.

KABIR, S.; SEROV, A.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P. Design of novel graphene materials as a support for palladium nanoparticles: highly active catalysts towards ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 144-153, 2016.

KALCHER, K.; KAUFFMANN, J. M.; WANG, J.; ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; NEUHOLD, C.; & YANG, Z. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990–1993. **Electroanalysis**, v. 7, n. 1, p. 5-22, 1995.

KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438-9453, 2013.

KARTHIK, P. S.; HIMAJA, A. L.; SINGH, Surya Prakash. Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbonlett*, v. 15, n. 4, p. 219-237, 2014.

KONGKANAND, A.; KUWABATA, S.; GIRISHKUMAR, G.; KAMAT, P. Single-wall carbon nanotubes supported platinum nanoparticles with improved electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Langmuir*, v. 22, n. 5, p. 2392-2396, 2006.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, v. 53, p. 38-49, 2013.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C. This Week's Citation Classic®. *Nature*, v. 318, p. 162-3, 1985.

KUMAR, L. V.; NTIM, S. A.; SAE-KHOW, O.; JANARDHANA, C.; LAKSHMINARAYANAN, V.; & MITRA, S. Electro-catalytic activity of multiwall carbon nanotube-metal (Pt or Pd) nanohybrid materials synthesized using microwave-induced reactions and their possible use in fuel cells. *Electrochimica acta*, v. 83, p. 40-46, 2012.

KUMAR, R.; SAVU, R.; SINGH, R. K.; JOANNI, E.; SINGH, D. P.; TIWARI, V. S.; MOSHKALEV, S. A. Controlled density of defects assisted perforated structure in reduced graphene oxide nanosheets-palladium hybrids for enhanced ethanol electro-oxidation. *Carbon*, v. 117, p. 137-146, 2017.

LE BLANC, J. R. **Autothermal steam reforming process**. U.S. Patent n. 5,011,625, abr. 1991.

LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321(5887), p. 385-388, 2008.

LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C e PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 24, p. 6622-6629, 2007.

LI, P.; WANG, L.; ZHANG, L.; WANG, G. W. Magnetic nanoparticles-supported palladium: a highly efficient and reusable catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Heck reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 354, n. 7, p. 1307-1318, 2012.

LI, X., WANG, X., ZHANG, L., LEE, S., DAI, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, v. 319(5867), p. 1229-1232, 2008.

LIANG, Z. X., ZHAO, T. S., XU, J. B., ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 8, p. 2203-2208, 2009.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. Elsevier, 1991.

LIU, Z.; FENG, Y.; WU, X.; HUANG, K.; FENG, S.; DONG, X.; ZHAO, B. Preparation and enhanced electrocatalytic activity of graphene supported palladium nanoparticles with multi-edges and corners. **RSC Advances**, v. 6, n. 101, p. 98708-98716, 2016.

LLORCA, J.; HOMES, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P. R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306-317, 2002.

MEHTA, V.; COOPER, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 32-53, 2003.

MENDES DE SÁ, T. G. **Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica**. 2011. 96p. Dissertação (Mestre em Ciências)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MEYERS, J. P.; DARLING, R. M. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 8, p. A1432-A1442, 2006.

MILITELLO, M. C.; SIMKO, S. J. Elemental palladium by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, n. 4, p. 387-394, 1994.

MINERAL, Sumário. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério das Minas e Energia. Brasília, p. 135, 2016.

NAGARAJU, D. H.; DEVARAJ, S.; BALAYA, P. Palladium nanoparticles anchored on graphene nanosheets: Methanol, ethanol oxidation reactions and their kinetic studies. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 150-157, 2014.

NANDENHA, Júlio. **Estudo da oxidação eletroquímica do ácido fórmico utilizando eletrocatalisadores Pd/C-Sb₂O₅. SnO₂, PdAu/C-Sb₂O₅. SnO₂, PdIr/C-Sb₂O₅. SnO₂ e PdAuIr/C-Sb₂O₅. SnO₂ preparados via redução por borohidreto de sódio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NAVARRO, R. M., ALVAREZ-GALVAN, M. C., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C., ROSA, F., FIERRO, J. G. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, n. 4, p. 229-241, 2005.

NETO, A. O.; BRANDALISE, M.; DIAS, R. R.; AYOUB, J. M. S.; SILVA, A. C.; PENTEADO, J. C.; SPINACÉ, E. V. The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅. SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅. SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. **International Journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 17, p. 9177-9181, 2010.

NETO, A. O.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; & LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.

NETO, A. O.; TUSI, M. M.; DE OLIVEIRA POLANCO, N. S.; DA SILVA, S. G.; DOS SANTOS, M. C.; & SPINACE, E. V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10522-10526, 2011.

NETO, A. Oliveira; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.

NI, M.; LEUNG, D. YC; LEUNG, M. KH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238-3247, 2007.

NIKOLIC, V. M.; ZUGIC, D. L.; PEROVIC, I. M.; SAPONJIC, A. B.; BABIC, B. M.; PASTI, I. A.; KANINSKI, M. P. M. Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 26, p. 11340-11345, 2013.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306(5696), p. 666-669, 2004.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S. V.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. **Science**, v. 315(5817), p. 1379-1379, 2007.

PARK, S.; AN, J.; POTTS, J. R.; VELAMAKANNI, A.; MURALI, S.; & RUOFF, R. S. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. **Carbon**, v. 49(9), p. 3019-3023, 2011.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PAYNE, T. E.; ITAKURA, T.; COMARMOND, M. J.; HARRISON, J. J. Environmental mobility of cobalt—Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry. **Applied radiation and isotopes**, v. 67, n. 7-8, p. 1269-1276, 2009.

QIN, Y. H.; YANG, H. H.; ZHANG, X. S.; LI, P.; MA, C. A. Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7667-7674, 2010.

RATHI, A. K.; GAWANDE, M. B.; PECHOUSEK, J.; TUCEK, J.; APARICIO, C.; PETR, M.; ZBORIL, R. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles (γ -Fe₂O₃-Pd): applications in the Heck–Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2363-2373, 2016.

ROSS, D. K. Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. **Vacuum**, v. 80, n. 10, p. 1084-1089, 2006.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reforming. In: **Catalysis**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-117, 1984.

SEGER, B.; KAMAT, P.V. Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 7990-7995, 2009.

SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 184-188, 2006.

SHIN, H. J.; KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S. M.; PARK, H. K., JUNG, I. S., ... & LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, 19(12), 1987-199, 2009.

SILVA, D. F. da. **Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C utilizando feixe de elétrons para aplicação como anodo na oxidação direta de metanol e etanol em células a combustível de baixa temperatura**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SINGH, R. N.; AWASTHI, R. Graphene support for enhanced electrocatalytic activity of Pd for alcohol oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 5, p. 778-783, 2011.

SINGH, R. N.; SINGH, A. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: methanol electrooxidation in 1 M KOH. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 4, p. 2052-2057, 2009.

SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S. I., & SEAL, S. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in materials science**, v. 56(8), p. 1178-1271, 2011.

SOLVAY CHEMICALS, "Determination of hydrogen peroxide concentration (30% to 70%)", Technical Data Sheet, TDS HH-121, 2004.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis today**, v. 77, n. 1-2, p. 17-49, 2002.

SPINKS, John William Tranter; WOODS, Robert James. An introduction to radiation chemistry. 1990.

STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45(7), 1558-156, 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898.

SU, P. C., CHEN, H. S., CHEN, T. Y., LIU, C. W., LEE, C. H., LEE, J. F., WANG, K. W. Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4474-4482, 2013.

SWISSINFO.CH. **Opep estima queda em reservas globais de petróleo, mas preço estável**, 2017. Disponível em: < <https://www.swissinfo.ch/por/opep-estima-queda-em-reservas-globais-de-petr%C3%B3leo--mas-pre%C3%A7o-est%C3%A1vel/43589266>> Acesso em: 03 de janeiro de 2018.

TANG, M.; WANG, X.; WU, F.; LIU, Y.; ZHANG, S.; PANG, X.; QIU, H. Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@ polystyrene microspheres. **Carbon**, v. 71, p. 238-248, 2014.

THE WHITE HOUSE. **Ceq Advances President's Hydrogen Initiative With Hydrogen Fuel Cell Car**, 2003. Disponível em: < https://georgewbush-whitehouse.archives.gov/ceq/hydrogen_090908.html> Acesso em: 03 de janeiro de 2018.

THEMSIRIMONGKON, S.; OUNNUNKAD, K.; SAIPANYA, S. Electrocatalytic enhancement of platinum and palladium metal on polydopamine reduced graphene oxide support for alcohol oxidation. **Journal of colloid and interface science**, v. 530, p. 98-112, 2018.

TORALLES, R. P.; VENDRUSCOLO, J. L.; VENDRUSCOLO, C. T.; DEL PINO, F. A. B.; & ANTUNES, P.; L. Determinação das constantes cinéticas de degradação do ácido ascórbico em purê de pêssago: efeito da temperatura e concentração. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 18-23, 2008.

TSOULFANIDIS, Nicholas. **Measurement and detection of radiation**. CRC press, 2010.

USMAN, A.; HUSSAIN, Z.; RIAZ, A.; & KHAN, A. N. Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 592-599, 2016.

VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1450-1461, 2007.

WANG, F.; QIAO, J.; WANG, J.; WU, H.; YUE, X.; WANG, Z.; SUN, K. Reduced graphene oxide supported Ni@ Au@ Pd core@ bishell nanoparticles as highly active electrocatalysts for ethanol oxidation reactions and alkaline direct bioethanol fuel cells applications. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 1-9, 2018.

WANG, W.; WANG, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 5035-5044, 2008.

WANG, X.; WANG, W.; QI, Z.; ZHAO, C.; JI, H.; ZHANG, Z. High catalytic activity of ultrafine nanoporous palladium for electro-oxidation of methanol, ethanol, and formic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1896-1899, 2009.

WANG, Y., ZHAO, Y., HE, W., YIN, J., & SU, Y. Palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide: facile synthesis and highly efficient electrocatalytic performance for methanol oxidation. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 88-92, 2013.

WARDMAN, Peter. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989.

WEI, Z. D.; FENG, Y. C.; LI, L.; LIAO, M. J.; FU, Y.; SUN, C. X.; SHEN, P. K. Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 84-91, 2008.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

WOODS, R.J. Radiation chemistry and its application to environment pollution. In: COOPER, J.C.; CURRY, R.D.; O'SHEA, K.E. ed. *Environmental Applications of Ionizing Radiation*. New York, John Wiley & Sons, Inc., p. 1-32 1998.

WU, J.; BECERRIL, H. A.; BAO, Z.; LIU, Z.; CHEN, Y.; & PEUMANS, P. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 26, p. 237, 2008.

WU, J.; YUAN, X. Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J. J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 6, p. 1735-1746, 2008.

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

XU, C.; WANG, X.; ZHU, J.; YANG, X.; LU, L. Deposition of Co₃O₄ nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 46, p. 5625-5629, 2008.

ZANGMEISTER, Christopher D. Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220 C. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 19, p. 5625-5629, 2010.

ZHANG, G.; NIU, F.; SUN, R. Graphene-supported Pd nanoparticles composites synthesized in ionic liquid microemulsion. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 9, p. 1241-1246, 2014.

ZHANG, M., XIE, J., SUN, Q., YAN, Z., CHEN, M., JING, J., & HOSSAIN, A. S. In situ synthesis of palladium nanoparticle on functionalized graphene sheets at improved performance for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 855-861, 2013.

ZHANG, Y.; SHU, H.; CHANG, G.; JI, K.; OYAMA, M.; LIU, X.; & HE, Y. Facile synthesis of palladium–graphene nanocomposites and their catalysis for electro-oxidation of methanol and ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 570-576, 2013.

ZHANG, Y.; TAN, Y. W.; STORMER, H. L.; & KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438(7065), p. 201, 2005.

ZHOU, W. J., SONG, S. Q., LI, W. Z., ZHOU, Z. H., SUN, G. Q., XIN, Q., ... & TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

1) SOBRINHO, L. F; GARCIA, R. H. L.; SILVA, F. R. O.; NETO, A. O.; SAKATA, S. K. Characterization of palladium nanoparticles anchored on graphene oxide obtained by electron beam. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2017, Belo Horizonte. Characterization of palladium nanoparticles anchored on graphene oxide obtained by electron beam, 2017.

2) SOBRINHO, L. F; GOTO, P. T.; GARCIA, R. H. L. ; FRANCISCO, D. ; ANGNES, L. ; SAKATA, S. K. . The study of chemical and physical properties of Polyaniline-Graphene Oxide and Palladium Polyaniline-Graphene Oxide composites. In: 1st Pan-American Nanotechnology Conference, 2017, Guarujá. The study of chemical and physical properties of Polyaniline-Graphene Oxide and Palladium Polyaniline-Graphene Oxide composites, 2017.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**