

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais – GPEA

Dissertação de Mestrado

**Nanopartículas de ouro suportadas em diferentes substratos carbonosos visando a
eletrogeração de peróxido de hidrogênio: um estudo da interação metal-suporte**

Letícia Mira

São Carlos - SP

2023

LETÍCIA MIRA

Nanopartículas de ouro suportadas em diferentes substratos carbonosos visando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio: um estudo da interação metal-suporte

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

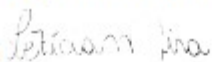
Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza.

São Carlos - SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: 
Data: 23/02/2023

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Mira, Leticia

Nanopartículas de ouro suportadas em diferentes substratos carbonosos visando a eletrogeração de peróxido de hidrogênio: um estudo da interação metal-suporte / Leticia Mira. — São Carlos, 2023.
95 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

1. Peróxido de hidrogênio. 2. Reação de redução do oxigênio. 3. Nanopartículas de ouro. 4. Materiais carbonáceos. 5. Dopagem com nitrogênio. I. Título.

Sônia Alves - CRB: 4280/8



AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, por sempre me dar forças, me iluminar e me amparar nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Valdinei e Marta, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiaram em todas as minhas decisões, lutaram pelos meus sonhos e nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

Ao meu irmão, Otávio, pelos momentos de apoio, carinho, conversas e risadas.

A toda minha família pelas orações, pelas palavras de incentivo, pelo amor, carinho, compreensão e por cada momento juntos.

Ao meu orientador, Marcos, pela paciência, oportunidade, confiança, por acreditar em mim e, principalmente, pelo incentivo à vida acadêmica.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial (mais que eu mesma). Em especial a Isabela, Juliano e Tábata pelas palavras de conforto em horas difíceis e pelas risadas.

Aos meus amigos de graduação do grupo “Barcos Furados” por sempre escutarem minhas reclamações e dividirem comigo as derrotas da vida.

Ao Guilherme do GPEA, que se tornou um amigo muito especial e me ajudou muito em cada etapa na realização deste trabalho.

A todos meus amigos e companheiros de trabalho do GPEA pelas contribuições, em especial a Beatriz, Fausto e Kronka pela amizade, pela troca de experiência e incentivo.

Aos técnicos Guto e Bene por todo o suporte e aos demais funcionários e docentes do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

A todos os meus professores que, com toda a certeza, contribuíram muito para minha formação.

E a todos que, cada um à sua maneira, direta ou indiretamente, contribuíram com este trabalho.

Desejo que meu material seja útil a todos que o consultarem.

*“O correr da vida embrulha tudo. A vida é
assim: esquenta e esfria, aperta e daí
afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que
ela quer da gente é coragem.”*

Guimarães Rosa

RESUMO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto químico com ampla gama de aplicações industriais, comerciais e domésticas. Porém, sua principal forma de produção em larga escala não é ambientalmente amigável e aponta sérias limitações logísticas e de segurança com base no seu manuseio e armazenamento, fato que tem impulsionado a busca por novas tecnologias eficientes capazes de produzir o H_2O_2 próximo ao local de aplicação/consumo. Visto como uma tecnologia alternativa viável, dispositivos eletroquímicos que utilizam a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) via transferência de dois elétrons para eletrogerar H_2O_2 *in situ* têm recebido enorme atenção nos últimos anos. No entanto, um dos grandes obstáculos para a implementação dessa tecnologia eletroquímica é o desenvolvimento de materiais catalisadores eficientes e duráveis. Portanto, este presente trabalho visou desenvolver, aplicar e avaliar catalisadores a base de materiais carbonosos modificados com nanopartículas de ouro (Au) para a eletrogeração de H_2O_2 . Foram produzidos nanocompósitos a base de nanopartículas de Au suportadas em diferentes materiais carbonosos funcionalizados com oxigênio e/ou nitrogênio. Os nanocompósitos produzidos foram caracterizados físico-quimicamente pelas técnicas de: análise elementar CNHS/O, análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), difração de raios X (XRD), espectroscopias de impedância eletroquímica (EIS) e de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A performance eletrocatalítica e a seletividade para a eletrogeração de H_2O_2 dos eletrocatalisadores sintetizados foram avaliadas por meio de ensaios eletroquímicos hidrodinâmicos utilizando as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear utilizando eletrodos de disco e anel rotatórios (RRDE). Os resultados da caracterização físico-química foram correlacionados com o desempenho eletrocatalítico dos materiais sintetizados, onde o resultado mais eficiente foi relacionado ao nanocompósito carbono amorfo do tipo Printex XE2B modificado com nanopartículas de Au (CPXE2B/Au), que apresentou significativa melhora na seletividade em relação a sua matriz pura na eletrogeração de H_2O_2 e se apresentou como o material mais eletrocatalítico. O desempenho superior apresentado pelo catalisador CPXE2B/Au foi correlacionado à sua alta área superficial e a presença de grupos funcionais oxigenados do tipo carboxila presentes no suporte carbônico, capazes de levar à alta dispersibilidade das nanopartículas de Au e reduzida resistência à transferência de carga.

Palavras-chave: Peróxido de hidrogênio; Reação de redução do oxigênio; Nanopartículas de ouro; Materiais carbonáceos; Dopagem com nitrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is a chemical compound with a wide range of industrial, commercial, and domestic applications. However, its main form of large-scale production is not environmentally friendly and poses serious logistical and safety limitations based on its handling and storage, a fact that has driven the search for new efficient technologies capable of producing H_2O_2 near the place of application/consumption. Seen as a viable alternative technology, electrochemical devices that utilize the Oxygen Reduction Reaction (ORR) via two-electron transfer to electrogenerate H_2O_2 in situ have received enormous attention in recent years. However, one of the major obstacles for the implementation of this electrochemical technology is the development of efficient and durable catalyst materials. Therefore, this present work aimed to develop, apply and evaluate catalysts based on carbonaceous materials modified with gold (Au) nanoparticles for H_2O_2 electrogeneration. Au nanoparticle-based nanocomposites supported on different carbonaceous materials functionalized with oxygen and/or nitrogen were produced. The produced nanocomposites were physically and chemically characterized by the following techniques: elemental analysis CNHS/O, thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS). The electrocatalytic performance and selectivity for H_2O_2 generation of the synthesized electrocatalysts were evaluated by means of hydrodynamic electrochemical tests using the techniques of cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry using rotating disk and ring electrodes (RRDE). The results of the physicochemical characterization were correlated with the electrocatalytic performance of the synthesized materials, where the best result was related to the Printex XE2B amorphous carbon nanocomposite modified with Au nanoparticles (CPXE2B/Au), which presented significant improvement in selectivity in relation to its pure matrix in H_2O_2 electrogeneration and presented itself as the most electrocatalytic material. The superior performance presented by the CPXE2B/Au catalyst was correlated to its high surface area and the presence of carboxyl-type oxygenated functional groups present in the carbon support, capable of leading to high dispersibility of Au nanoparticles and reduced charge transfer resistance.

Keywords: Hydrogen peroxide; Oxygen reduction reaction; Gold nanoparticles; Carbonaceous materials; Nitrogen doping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de mercado de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos Estados Unidos da América (EUA) em 2015.....	17
Figura 2 – Esquema do mecanismo da reação de redução de oxigênio (RRO).	19
Figura 3 - Representação esquemática do método de síntese dos nanocompósitos C/Au.	28
Figura 4 - Representação do RRDE, onde (A) aponta o disco de carbono vítreo e (B), o anel de platina.....	34
Figura 5 - Respostas termogravimétricas obtidas para os nanocompósitos C/Au produzidos.	42
Figura 6 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador CPL6/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.....	44
Figura 7 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-CPL6/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.	44
Figura 8 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador CPXE2B/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.....	45
Figura 9 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-CPXE2B/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.....	46
Figura 10 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador GONR/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.	46
Figura 11 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-GONR/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.....	47
Figura 12 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material CPL6/Au.....	48
Figura 13 - Imagens representativas de MET do material N-CPL6/Au.....	49

Figura 14 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material CPXE2B/Au. ...	50
Figura 15 - Imagens representativas de MET do material N-CPXE2B/Au.	51
Figura 16 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material GONR/Au.	52
Figura 17 - Imagens representativas de MET do material N-GONR/Au.	53
Figura 18 – Histograma das amostras CPL6/Au e N-CPL6/Au.	55
Figura 19 - Histograma das amostras CPXE2B/Au e N-CPXE2B/Au.	55
Figura 20 - Histograma das amostras GONR/Au e N-GONR/Au.	55
Figura 21 – Padrões de Difração de Raio-X (XRD) para as amostras de nanocompósitos produzidos.	56
Figura 22 - Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para as amostras de nanocompósitos produzidos. (A) Espectro de varredura geral. (B) Espectro de alta resolução para a região Au 4f. (C) Espectro de alta resolução para a região O 1s. (D) Espectro de alta resolução para a região N 1s.	58
Figura 23 – Espectros de XPS de alta resolução da região C 1s obtidos para as amostras de nanocompósitos produzidos.	60
Figura 24 - Voltamograma cíclico obtido em N ₂ e O ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) na faixa de potencial de -0,6 a 1,4 V _{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 50 mVs ⁻¹ para o eletrodo de carbono vítreo modificados com 200 µg cm ⁻² das amostras CPL6 e N- CPL6 com e sem a modificação com Au.	63
Figura 25 - Voltamograma cíclico obtido em N ₂ e O ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) na faixa de potencial de -0,6 a 1,4 V _{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 50 mVs ⁻¹ para o eletrodo de carbono vítreo modificados com 200 µg cm ⁻² das amostras de CPXE2B e N-CPXE2B com e sem a modificação com Au.	64
Figura 26 - Voltamograma cíclico obtido em N ₂ e O ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) na faixa de potencial de -0,6 a 1,4 V _{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 50 mVs ⁻¹ para o eletrodo de carbono vítreo modificados com 200 µg cm ⁻² das amostras de suporte de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au.	65
Figura 27 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte CPL6 com e sem a modificação com Au.	67

Figura 28 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte N-CPL6 com e sem a modificação com Au.	68
Figura 29 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte CPXE2B com e sem a modificação com Au.	69
Figura 30 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte N-CPXE2B com e sem a modificação com Au.	70
Figura 31 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte GONR com e sem a modificação com Au.	71
Figura 32 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N ₂ em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) para as amostras de suporte N-GONR com e sem a modificação com Au.	72
Figura 33 – Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de CPL6 e N-CPL6 com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) saturado em O ₂	74
Figura 34 - Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de CPXE2B e N-CPXE2B com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) saturado em O ₂	74
Figura 35 - Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) saturado em O ₂	75
Figura 36 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de CPL6 e N-CPL6 com e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução 0,1 mol L ⁻¹ K ₂ SO ₄ (pH = 2,5 – H ₂ SO ₄) na faixa de potencial de -0,6 V à 0,75 V _{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 5,0 mVs ⁻¹	78
Figura 37 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de CPXE2B e N-CPXE2B com	

e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) na faixa de potencial de $-0,6 \text{ V}$ à $0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ com velocidade de varredura em $5,0 \text{ mVs}^{-1}$ 79

Figura 38 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) na faixa de potencial de $-0,6 \text{ V}$ à $0,75 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ com velocidade de varredura em $5,0 \text{ mVs}^{-1}$ 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características físicas dos materiais carbônicos utilizados como suportes.....	26
Tabela 2 - Análise elementar (AE) da composição mássica das amostras do material de carbono.	40
Tabela 3 - Respostas termogravimétricas sobre a massa de metal e sobre o carregamento de Au para as amostras de suporte de carbono/Au.....	43
Tabela 4 - Principais características morfológicas e morfométricas dos nanocompósitos produzidos. Os valores de tamanho foram estimados a partir das imagens de MEV (Figuras 6-11).	54
Tabela 5 – Tipos, posições e conteúdo percentual de grupos funcionais presentes nos nanocompósitos produzidos. Valores obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução para a região C 1s apresentados na Figura 23.	61
Tabela 6 - Valores estimados de ECSA através da capacitância dos catalisadores.....	73
Tabela 7 - Valores estimados da resistência da solução (R_s) e de transferência de carga (R_{ct}) para os diferentes catalisadores. Valores estimados a partir das Figuras 33-35....	76
Tabela 8 – Informações sobre o carregamento de Au, tamanho das partículas, área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA), resistência de transferência de carga (R_{ct}), atividade e seletividade da RRO para as amostras de suporte de carbono/Au.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Au	Elemento Ouro
C_{dl}	Capacitância eletroquímica da dupla camada da superfície
CPL6	Carbono Printex 6L
CPXE2B	Carbono Printex XE2B
CV	Carbono Vítreo
DMF	Dimetilformamida
e⁻	Elétron
E°	Potencial padrão
EA	Análise Elementar (do inglês: “ <i>Elemental Analysis</i> ”)
ECSA	Área de Superfície Eletroquimicamente Ativa (do inglês: “ <i>Electrochemical Surface Area</i> ”)
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês: “ <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ”)
GONR	Nanofitas de Óxido de Grafeno (do inglês: “ <i>Graphene Oxide Nanoribbons</i> ”)
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês: “ <i>high-resolution transmission electron microscopy</i> ”)
<i>In situ</i>	Síntese atrelada ao meio reacional
Loading	Carga de recobrimento da microcamada
NPs	Nanopartículas
OCP	Potencial de Circuito Aberto (do inglês: “ <i>Open Circuit Potential</i> ”)
POA	Processos oxidativos avançados
PEOA	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado
PTFE	Politetrafluoretileno
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
rpm	Rotação por minuto

RRDE	Eletrodo de disco-anel rotatório (do inglês: “ <i>Rotating Ring Disc Electrode</i> ”)
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
S (%H₂O₂)	Seletividade da RRO via transferência de 2 elétrons
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês: “ <i>Scanning Electron Microscopy</i> ”)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês: “ <i>Transmission Electron Microscopy</i> ”)
TG	Análise Termogravimétrica
v	Velocidade de Varredura
VC	Voltametria Cíclica
VLH	Voltametria Linear Hidrodinâmica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (do inglês: “ <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> ”)
XRD	Difração de Raios-X (do inglês: “ <i>X-Ray Diffraction</i> ”)
HO•	Radical hidroxila

SUMÁRIO

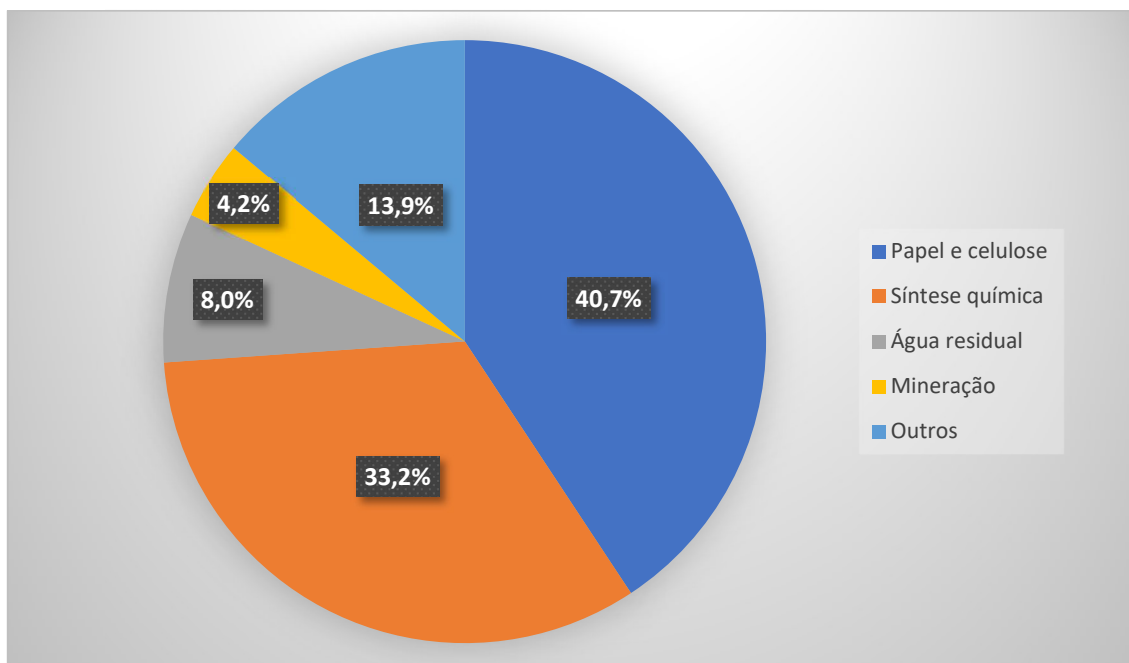
1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Reação de Redução do Oxigênio (RRO).....	18
1.2	Eletrocatalisadores.....	19
2.	OBJETIVOS GERAIS	23
2.1	Objetivos específicos.....	23
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1	Escolha dos suportes e síntese dos materiais carbônicos modificados com Au... 24	
3.1.1	Suportes carbonosos	24
3.1.2	Síntese dos nanocompósitos carbonosos N-dopados	27
3.1.3	Síntese dos nanocompósitos suporte carbônico-Au (C/Au e N-C/Au)	27
3.2	Caracterização físico-química dos nanocompósitos C/Au e fundamentos das técnicas utilizadas	29
3.2.1	Análise elementar CHNS/O	29
3.2.2	Análise termogravimétrica (TG)	30
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	30
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	31
3.2.5	Difração de Raio-X (XRD)	32
3.2.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	32
3.3	Caracterização eletroquímica e estudo da atividade catalítica e seletividade para a RRO	33
3.3.1	Instrumentação.....	33
3.3.2	Preparação da microcamada porosa (filme fino).....	34
3.3.3	Voltametria cíclica (VC)	35
3.3.4	Voltametria linear hidrodinâmica (VLH) utilizando eletrodos de disco-anel rotatórios (RRDE)	36
3.3.5	Capacitância da dupla camada elétrica e área eletroquimicamente ativa (ECSA)	37
3.3.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização dos nanocompósitos C/Au	40
4.2	Estudo eletroquímico dos materiais sintetizados utilizando eletrodos de carbono vítreo.....	62
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

7	Produção Científica	95
---	---------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

O H_2O_2 é considerado um dos compostos químicos mais importantes na atualidade, sendo muito visado nos últimos anos principalmente como agente de desinfecção na batalha contra o corona vírus (SARS-CoV-2), causador da Covid-19 [1]. É uma substância versátil, ambientalmente amigável e um forte oxidante. Apresentando ampla gama de aplicações industriais, comerciais e domésticas, o H_2O_2 também se faz presente no tratamento de águas residuais [2–4]. A Figura 1 retrata o percentual da aplicação do H_2O_2 no mercado.

Figura 1 - Percentual de mercado de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos Estados Unidos da América (EUA) em 2015.



Fonte: adaptado de Yang et al., 2018 [3].

Atualmente, a produção em larga escala e em altas concentrações de H_2O_2 é produzida quase que exclusivamente pelo processo de síntese indireta em batelada que envolve a hidrogenação da antraquinona [3–5]. Porém, esse processo acarreta grandes desvantagens e riscos como a utilização de reagentes perigosos, na necessidade de purificação do H_2O_2 , problemas no transporte e armazenamento dos reagentes, o que acaba por motivar o desenvolvimento de novos meios alternativos, como os métodos eletroquímicos, que permitem uma síntese pouco exigente em relação a energia e uma produção no local, o que é altamente desejável e promissor principalmente para aplicações que requerem soluções diluídas de H_2O_2 , como no caso de aplicações para o tratamento de água residuais [3,4,6,7].

Para aplicações onde baixas concentrações de H_2O_2 (<10 %) são necessárias como, por exemplo, no tratamento de efluentes onde o H_2O_2 é muito utilizado como precursor do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), a produção de H_2O_2 através da reação de redução do oxigênio (RRO) tem recebido enorme atenção, principalmente por ser um método descentralizado e ambientalmente amigável [3,8–10].

1.1 Reação de Redução do Oxigênio (RRO)

A eletrogeração de H_2O_2 *in situ* pode ocorrer por meio da RRO na superfície do cátodo. As vantagens do mecanismo são: i) descartar problemas no transporte e armazenamento; ii) não utilização de reagentes perigosos; iii) não necessária purificação de H_2O_2 ; iv) utilização do elétron como reagente, sendo considerado ambientalmente correto [2,11–14].

Tem sido proposto visando uma alta eficiência e uma operação segura que a RRO pode ocorrer na superfície do eletrodo por basicamente duas vias (mecanismos): direta e indireta [4,15,16]. Na via direta, em meio ácido, o oxigênio molecular, os íons hidrogênio e quatro elétrons, são reduzidos à água conforme a equação (E1):



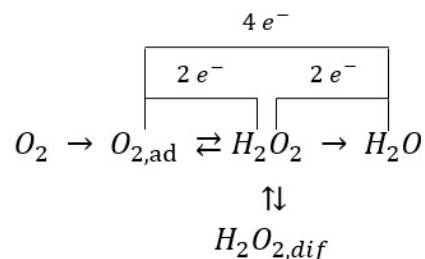
Enquanto que, pela via indireta em meio ácido, o O_2 reage com íons hidrogênio, mais dois elétrons para ser reduzido a H_2O_2 (E2), que posteriormente poder ser reduzido à água ou ser decomposto quimicamente, conforme as equações (E3) e (E4), respectivamente:



Entretanto, existe uma complexidade na distinção entre os mecanismos direto e indireto na reação eletroquímica da RRO, onde pode ser possível as duas vias ocorrerem paralelamente na mesma superfície, sendo que as duas vias resultam em água como produto final [15,16].

Esses mecanismos para a RRO podem ser identificados conforme a figura abaixo, proposta por Wroblowa et al. (1976) [17].

Figura 2 – Esquema do mecanismo da reação de redução de oxigênio (RRO).



Fonte: Adaptado de Wroblowa et al. (1976) [17].

Para a obtenção do H_2O_2 , a RRO deve acontecer, exclusivamente, via mecanismo envolvendo dois e^- , de forma que não seja consumido em uma segunda redução ocorrendo a formação de água, que não ocorra uma reoxidação à O_2 ou que aconteça uma decomposição química após o contato com a solução do eletrólito [3,7].

Um eletrólito ácido é considerado mais promissor em comparação com um eletrólito alcalino, pois o H_2O_2 não está protonado, oferecendo a vantagem de maior estabilização do H_2O_2 [3,4,6,18–20]. Por isso, este estudo se concentra na produção eletroquímica de H_2O_2 em meio ácido.

O principal complicador para dispositivos que dependem que a RRO ocorra é a sua cinética lenta resultante da ligação $O=O$ altamente estável. Dessa forma, para que a RRO ocorra é necessário a presença de camadas de materiais eletrocatalisadores nos eletrodos. Os eletrocatalisadores servirão para diminuir a barreira de energia e fornecer altas densidades de corrente em potenciais mais próximos possível do potencial de equilíbrio (padrão) da reação. É interessante que o material catalisador seja eletroativo, capaz de favorecer a reação para ocorrer o mais próximo possível do potencial de equilíbrio, ou seja, que apresente menores sobrepotenciais eletroquímicos possíveis, diminuindo assim o custo energético para a eletrossíntese do produto [7,16]. Além disso, no caso do interesse em produzir H_2O_2 ao invés de água, é importante que os materiais catalisadores sejam altamente seletivos pela via reacional de 2 elétrons, de forma a apresentar interação com a molécula de O_2 de modo que a reação ocorra na superfície do catalisador sem levar à quebra da ligação $O=O$ [2,3].

1.2 Eletrocatalisadores

Nos últimos anos, o interesse no desenvolvimento de materiais catódicos de baixo custo que sejam capazes de apresentar alta eficiência catalítica para a eletrogeração de H_2O_2 por meio

da RRO vem aumentando significativamente, como materiais a base de carbono, que por conta de grupos funcionais presentes em quantidades significativas em sua superfície como quinonas, antraquinonas e ácidos carboxílicos, acabam tendo uma forte interação com O_2 , influenciando na formação do produto da RRO [2,3,12,21–23].

Nesse sentido, materiais carbonosos, tais como carbono amorfo, nanotubos de carbono e grafeno, têm surgido como um expoente dentre os diferentes materiais disponíveis atualmente devido as suas vantagens como abundância, baixo custo, possibilidade de ser produzido em larga escala, alta condutividade e estabilidade química para a produção de H_2O_2 . A atividade electrocatalítica desses materiais tem sido atribuída a diversos fatores tais como pequeno tamanho de partícula, alta área superficial, porosidade e a presença de grupos funcionais oxigenados que ativam a RRO [3,12,14,21,23,24].

Estudos apresentam as propriedades catalíticas que podem ser otimizados por processos de funcionalização e dopagem de materiais com nitrogênio em um material a base de carbono [12,25–30], onde esses materiais N-dopados podem favorecer os produtos gerados a partir da RRO (H_2O e H_2O_2).

No entanto, esses materiais carbonáceos não modificados ou livres de metais tendem a apresentar atividade catalítica inferior às outras classes de materiais tais como sistemas metálicos envolvendo metais nobres, o que tem levado a inúmeras tentativas de modificações visando melhorar sua atividade catalítica. Nesse sentido, estudos têm mostrado que a presença de baixas quantidades de metal em uma matriz de carbono podem trazer melhorias para a RRO em seletividade e atividade [2,6,12,21,23,24,28,31].

Metais nobres como Pt, Pd, Au, Ag e Hg são amplamente utilizados para a RRO [2,18,19,24,32]. Metais como Au, Ag e Hg, interagem fracamente com o O_2 e são reconhecidamente materiais seletivos para a RRO via dois e^- , porém, tendem a apresentar baixa atividade catalítica [4,33]. Já materiais como a Pt e Pd, que interagem fortemente com a molécula de O_2 , tipicamente apresentam alta atividade catalítica, porém, são considerados materiais escassos e caros e não alcançam alta seletividade na eletrogeração de H_2O_2 , pois tendem a reduzir o O_2 à H_2O via quatro e^- . No entanto, como todos esses metais nobres mencionados são capazes de suportar as condições reacionais severas impostas pelos dispositivos electroquímicos reais em que a RRO opera, sendo assim os materiais catódicos mais estudados. No caso de Pt e Pd, tem se buscado melhoramentos no quesito seletividade, enquanto no caso de materiais a base de Au e Ag têm se buscado melhoramentos em relação à atividade catalítica. Dessa forma, diferentes estratégias de aumento de atividade e seletividade para a

RRO têm sido propostas [19,31,33–36]. Nanopartículas bimetálicas que possam aumentar a seletividade são muito estudadas [24,32,33,35]. Esses catalisadores bimetálicos são conhecidos por aprimorar a atividade em comparação a metais puros devido a seus efeitos eletrônicos, geométricos e de conjunto [37].

Com o intuito de potencializar o número de sítios catalíticos disponíveis e diminuir as quantidades de metal utilizadas, é muito comum a ancoragem e dispersão de metais nobres sobre materiais carbonosos usados como suporte que são menos ativos e mais abundantes [2,38–42]. Através dessa estratégia, também é possível alcançar alto desempenho catalítico devido aos efeitos decorrentes do uso de suportes que apresentam transferência de elétrons facilitada entre metal-suporte e transporte de massa facilitado devido ao aumento da área superficial ativa provocada pela porosidade [24]. Dessa forma, metodologias de confecção de eletrocatalisadores a base de nanocompósitos metal-carbono tem ganhado espaço. Nessa classe de catalisadores, além do tipo de metal utilizado, as propriedades físicas e químicas do material carbônico são igualmente importantes para a potencialização da atividade eletrocatalítica do material compósito produzido. Adicionalmente, efeitos da interação metal-suporte carbônico podem gerar impactos sinérgicos que tendem a contribuir para o aumento da atividade catalítica dos nanocompósitos em comparação com suas contrapartes puras [24,43,44].

A interação suporte/catalisador entre materiais carbonáceos e as nanopartículas de metal também pode apresentar um papel importante na seletividade reacional desempenhada pelo eletrocatalisador [2,6,16,24]. Quando a interação metal-suporte é muito intensa, pode acabar acarretando efeitos de bloqueios superficiais que são capazes de influenciar na forma como a molécula de O_2 pode se adsorver no sítio ativo metálico [6]. A adsorção dissociativa de O_2 e as decomposições consecutivas a H_2O_2 requerem o uso de um conjunto de átomos metálicos próximos para fornecer locais de ligações separados para os dois átomos de oxigênio em O_2 e H_2O_2 . Assim, a eliminação dos conjuntos de metais ativos acessíveis pode aumentar a seletividade de produção de H_2O_2 [6]. Dessa maneira, as nanopartículas metálicas podem ser constituídas por um único metal ou por uma mistura (ligas) que dificultam a quebra da ligação de O_2 ou H_2O_2 . Além disso, a adição de componentes metálicos pode aumentar a atividade, seletividade e estabilidade em relação a um metal puro em suporte carbônico [24].

Os materiais de carbono amorfo (conhecido em inglês como *carbon black*) do tipo Printex são empregados em muitos estudos e apresentados como materiais altamente reativos para a redução de O_2 , obtendo alta quantidade de carbono sp^2 , alta área superficial, hidrofobicidade, excelente condutividade e um grande número de grupamentos funcionais em

sua composição, sendo reportados na literatura os melhores materiais a base de carbono para estudo da RRO [2,12,14,21,31,45–48]. Os carbonos do tipo Printex são gerados a partir da combustão incompleta ou decomposição térmica de produtos derivados do petróleo [14,49,50].

Entre os materiais carbônicos disponíveis, aqueles a base de grafeno vem se tornando promissores e de destacando na literatura [11,29,40,51–55]. Vantagens como alta área superficial, mobilidade e boa estabilidade o tornam interessantes para a ancoragem de nanomateriais como metais ou semicondutores [34,56], trazendo progresso na investigação em sínteses de compósitos grafeno/metal [34,40,53,55].

Reconhecidamente visto como um metal quimicamente estável em ambientes típicos de dispositivos eletroquímicos, o ouro (Au) tem sido apontado como o material eletródico de menor dissolução eletroquímica perante a aplicação de altos sobrepotenciais elétricos [33,36,37,57,58]. Embora sua atividade eletrocatalítica e seletividade para a RRO dependa da sua orientação cristalográfica, o Au é conhecido como um catalisador redox de extrema eficácia, com alta tendência a ser seletivo na produção de H_2O_2 [18,59]. Sua alta seletividade é atrelada à alta energia de adsorção do O_2 que dificulta o rompimento da ligação $\text{O}=\text{O}$, característica que também torna sua atividade catalítica inferior quando comparada à metais como Pt e Pd [18]. Apesar de uma menor atividade, o uso de pequenas quantidades de Au empregadas na composição de eletrocatalisadores para a RRO em meio ácido é atraente, pois pode aumentar a eficiência da eletrogeração com H_2O_2 , bem como acarretar alta estabilidade eletroquímica para o catalisador quando comparada com materiais livres de metais, dada à sua difícil dissolução em ambientes drásticos como o de um eletrolisador ou célula a combustível [33,34,59,60]. Porém, existe o custo, a cinética lenta e a aplicação de altos potenciais a serem avaliados em seu uso [7,31,36].

2. OBJETIVOS GERAIS

Produzir e caracterizar materiais eletrocatalisadores a base de nanopartículas de Au suportadas em três diferentes substratos carbonosos modificados ou não através da inserção de grupos nitrogenados (Printex L6 (CPL6), Printex XE2B (CPXE2B) e Nanofitas de Óxido de Grafeno (GONR)) visando investigar as propriedades estruturais e físico-químicas da interação metal-suporte para eletrocatalisar eficientemente e seletivamente a RRO para a produção de H_2O_2 .

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades dos materiais carbonosos dos tipos CPL6, N-CPL6, CPXE2B, N-CPXE2B, GONR e N-GONR;
- Modificar com nanopartículas de Au os materiais à base de carbono;
- Caracterizar a matriz carbonosa modificada com nanopartículas de Au utilizando as técnicas de Análise Elementar (EA), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS);
- Investigar os perfis eletroquímicos utilizando Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Capacitância;
- Investigar as atividades eletrocatalíticas e mecanismos de reação na RRO utilizando voltametria linear hidrodinâmica (VLH) através de um eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE);

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta etapa, são descritos os materiais utilizados, procedimentos, reagentes, metodologias e os instrumentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Todos os reagentes utilizados para a realização dos experimentos eram de grau analítico. Os reagentes empregados foram: pigmento de carbono do tipo Printex L6 e XE2B (Orion Engineered Carbons). Para a síntese do material foi utilizado ácido cítrico anidro (Synth), cloreto de ouro (III) hidratado (Sigma-Aldrich, 99%), pluronic F-127 (Sigma-Aldrich) e álcool isopropílico (Synth, 99,5%). Como eletrólito foi utilizado sulfato de potássio (Sigma-Aldrich, 99%). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura de um sistema Milli-Q com resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ e temperatura de 25°C . As vidrarias utilizadas para a execução dos experimentos foram previamente lavadas com uma solução alcóolica de KOH (10% v/v, Sigma-Aldrich).

3.1 Escolha dos suportes e síntese dos materiais carbônicos modificados com Au

Neste presente trabalho, foi escolhido para estudo três suportes de diferentes substratos carbônicos que também foram N-dopados a fim de aumentar os grupos funcionais dos materiais nitrogenados, dentre os quais estão o CPL6, CPXE2B e GONR, que foram submetidos a análises visando compreender os impactos causados na interação metal-suporte durante a síntese modificadora com NPs de Au.

3.1.1 Suportes carbonosos

De forma geral, os materiais carbônicos foram escolhidos devido à alta seletividade electrocatalítica para a formação de H_2O_2 previamente reportada na literatura [12,21,23,29–31,45,61]. Além disso, os três materiais carbônicos utilizados foram determinados devido as diferenças entre suas propriedades físicas e químicas, tais como grau de grafitação, área superficial, porosidade, nanoestrutura, tamanho de partícula adequado, além de diferenças no tipo e teor de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados presentes [12,16,61].

O carbono amorfo do tipo Printex L6 (CPL6) é um negro de fumo comercialmente disponível pela empresa Orion Engineered Carbons. O CPL6 se tornou muito popular nos

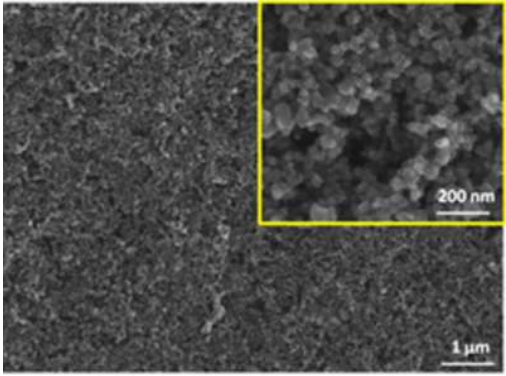
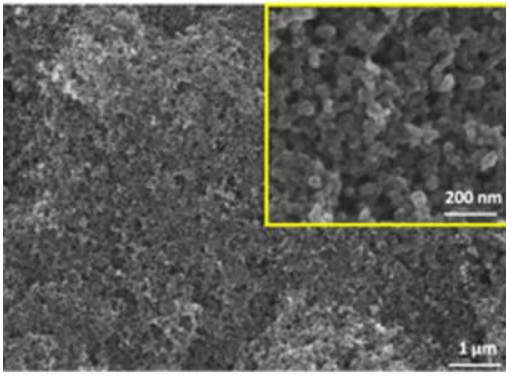
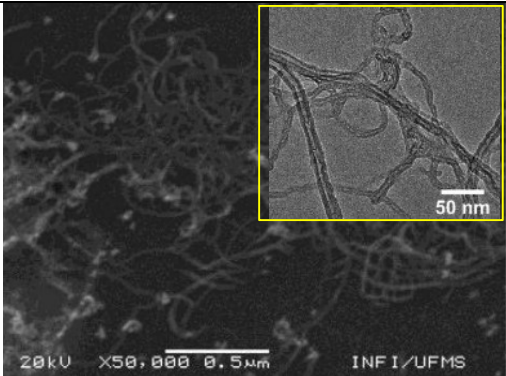
estudos recentes, que apresentam o CPL6 como um material catódico altamente seletivo para a eletrogeração de H_2O_2 , o apresentando como um material de alta área superficial e com uma presença significativa de grupos funcionais oxigenados [12,14,22,23].

O carbono amorfo do tipo Printex XE2B (CPXE2B) é outro tipo de negro de fumo amorfo e condutor que também é comercialmente disponível pela empresa Orion Engineered Carbons. Ele apresenta algumas vantagens em comparação com o CPL6 como uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados e maior área de superfície, porém, existem poucos estudos na literatura com o material utilizado como catalisador empregado na RRO [12].

Já as Nanofitas de Óxido de Grafeno (GONR) foram produzidas em parceria com o Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) sob a coordenação do professor Dr. Gilberto Maia. A produção do GONR seguiu o método de síntese descrito na referência [62] e que decorre de uma série de adaptações do método publicado por Hummers e Offeman (1958) [63], bem como do método originalmente proposto por Kovtyukhova et al (1999) [64]. Basicamente, as nanofitas de óxido de grafeno são produzidas a partir da abertura de nanotubos de carbono por ataque químico utilizando fortes agentes oxidantes como ácido sulfúrico, permanganato de potássio e persulfato de sódio. O uso das nanofitas de grafeno e óxido de grafeno impregnadas com nanopartículas metálicas tem se destacado atualmente devido ao seu potencial em inúmeras aplicações, incluindo eletrocatalise e fotoeletrocatalise [30,52–55,65].

Na Tabela 1, são apresentadas as principais características físicas dos três materiais carbônicos utilizados, as informações e imagens foram obtidas a partir de dados publicados na literatura.

Tabela 1 - Principais características físicas dos materiais carbônicos utilizados como suportes.

Suporte	Area superficial BET (m^2g^{-1})	Grupamentos funcionais presentes	Imagem da superfície
CPL6	264	Oxigenados, Sulfurados	
CPXE2B	1028	Oxigenados, Sulfurados	
GONR	254	Oxigenados, Sulfurados e nitrogenados	

Fonte: Dados e imagens para CPL6 e CPXE2B [12]. Dados e imagens para GONR [29,53]

Os materiais carbonosos amorfos do tipo Printex (CPL6 e CPXE2B) foram tratados termicamente a 120 °C por 24 horas antes de serem utilizados na síntese como matrizes para a ancoragem de nanopartículas de Au.

3.1.2 Síntese dos nanocompósitos carbonosos N-dopados

Os substratos carbônicos CPL6, CPXE2B e GONR foram dopados com nitrogênio utilizando a metodologia proposta por Cardoso et al. (2020) [30]. Para tanto, 120 mg do pó seco do substrato carbônico (CPL6, CPXE2B ou GONR), 6 g de sulfato de hidrazina e 6 mL de uma solução de hidróxido de amônia (28% v/v) que foram dispersados em 60 mL de água ultrapura com a ajuda de ultrassom. Na sequência, a mistura foi aquecida a 95°C e a temperatura mantida por 3 h sob agitação. Após esse período, o aquecimento foi cessado e a mistura foi mantida sob agitação até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o material formado foi lavado 3 vezes por centrifugação utilizando água ultrapura. Subsequentemente, o precipitado foi dispersado em 80 mL de solução de hidróxido de amônio e submetido a aquecimento a 150° C durante 12 h em autoclave de teflon com camisa de aço. O produto formado foi lavado e centrifugado utilizando água ultrapura por 15 vezes. Finalmente, o precipitado lavado foi seco em forno a 40°C durante 24 h para então produzir o pó do material dopado (N-CPL6, N-CPXE2B ou N-GONR).

3.1.3 Síntese dos nanocompósitos suporte carbônico-Au (C/Au e N-C/Au)

Atualmente, existem diferentes métodos de síntese de partículas metálicas em um substrato carbônico (NPs), sempre visando reduzir os altos sobrepotenciais necessários no processo eletrocatalítico e seletivo para a RRO via dois e⁻, gerando uma melhoria no gasto energético durante a eletrodução de H₂O₂ [6,16,69,18,19,31,32,46,66–68]. Para sintetizar as nanopartículas de Au sobre os diferentes suportes carbonosos presentes neste estudo, o método hidrotérmico proposto por Fortunato et al. (2018) [19] a pressão ambiente utilizando um agente redutor químico foi utilizado.

O método hidrotérmico é uma rota de síntese muito comum e utilizada, que pode se ampliar facilmente para aplicações que requerem grandes quantidades de catalisador [19]. Sua típica aplicação em altas temperaturas (acima de 500° C) pode limitar sua utilização para suportes carbônicos devido ao processo de oxidação do carbono [31]. As vantagens da síntese hidrotérmica consistem em sua fácil solubilidade em solventes, a uma melhora significativa na atividade química do reagente, na possibilidade de substituir a síntese no estado sólido, no fácil controle e tamanho precisos e na distribuição de forma cristalina do produto final por meio de ajustes nos parâmetros (temperatura, tempo, tipo de solvente, tipo de surfactante e tipo de precursor). Já suas desvantagens são mínimas, como a dificuldade de observar o processo de

reação, a necessidade de autoclaves para os compostos N-dopados e problemas de segurança em relação a utilização dos equipamentos durante o processo [70].

A utilização do agente redutor no método hidrotérmico permite que os metais precursores sejam reduzidos ao mesmo tempo, e isto está atrelado ao potencial de oxidação do agente redutor utilizado. No caso, o uso do ácido cítrico anidro é vantajoso devido à sua capacidade de estabilizar as nanopartículas de Au além de reduzi-las [19].

Na Figura 3, podemos entender de acordo com a representação esquemática os procedimentos da síntese dos nanocompósitos C/Au.

Figura 3 - Representação esquemática do método de síntese dos nanocompósitos C/Au.



Fonte: autoria própria.

No processo de produção das NPs de Au sobre diferentes materiais carbônicos buscou-se melhorar um relativo carregamento de metal (15% em massa) com relação ao material de carbono, de forma a minimizar os custos do catalisador e tentativamente aumentar a eficiência da produção de H_2O_2 via RRO. Para se atingir um máximo aproveitamento catalítico do metal empregado no catalisador, o principal desafio consiste em distribuir homogeneamente as NPs em quantidades menores possíveis (maior superfície de contato) sobre a superfície do material suporte. E essa distribuição dependerá de vários fatores, tais como suporte utilizado, método de redução, agente redutor utilizado, uso ou não de agente estruturante e as condições em que o processo de síntese é conduzido.

Neste estudo, para a síntese dos catalisadores C/Au foi utilizado como agente redutor moderado o ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$), que também é um estabilizante de nanopartículas de ouro. Através do precursor de ouro, o cloreto de ouro (III) hidratado ($HAuCl_3 \cdot H_2O$), as nanopartículas metálicas de Au foram formadas a partir da redução química dos íons Au^{3+} pelo ácido cítrico (previamente solubilizado em água) quando foi adicionado no meio reacional sob

aquecimento. Para a preparação da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado a razão de 341,43 mg: 1 mL (reescrever).

A síntese foi composta por uma massa do suporte de 16 mg e, de acordo com a massa, foi calculado a quantidade de 4,2 mg de surfactante Pluronic F-127 adicionada de acordo com os dados da literatura, sendo, após, diluído em uma quantidade de aproximadamente 10 mL de água. O uso do surfactante ocorreu com a intenção de aumentar a absorção, disposição e orientação das nanopartículas sintetizadas na camada das matrizes carbônicas. O surfactante teve seu uso e sua concentração controlado através de testes e baseado na literatura, usado em quantidade adequada e relativamente baixa, para não bloquear a superfície da NPs e assim diminuir a atividade eletrocatalítica.

Após o suporte carbono e o surfactante dispersos em água ultrapura permanecer em banho ultrassônico por 30 minutos, foi então adicionado 120 μL da solução de ouro $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada anteriormente. No mesmo, foi adicionado 18,8 mg do agente redutor, ácido cítrico anidro, solubilizado em 1 mL de água ultrapura e permaneceu em ebulição por 5 minutos. Após a temperatura diminuir, a solução foi submetida a agitação por 2 horas. O nanocompósito formado foi lavado por 15 vezes durante a centrifugação para remover as espécies não reagidas presentes na mistura e, finalmente, seco em estufa à 80°C durante 24 horas.

3.2 Caracterização físico-química dos nanocompósitos C/Au e fundamentos das técnicas utilizadas

Os nanocompósitos produzidos foram caracterizados e estudados por diferentes técnicas que são listadas a seguir visando entender a estrutura das nanopartículas metálicas e sua disposição nos suportes carbonosos.

3.2.1 Análise elementar CHNS/O

As análises elementares (EA) foram realizadas objetivando quantificar os elementos C, N, O e S presentes nos materiais CPL6, N-CPL6, CPXE2B, N-CPXE2B, GONR e N-GONR, utilizados como suportes, fornecendo indiretamente a quantidade de grupos funcionais presentes nas amostras carbônicas, através de razões N/C, O/C e/ou S/C. As cargas de oxigênio foram obtidas através dos resultados dos demais elementos investigados pela subtração das porcentagens.

A técnica de análise elementar mais comum é baseada no método de Pregl-Dumas, onde as amostras, que devem estar livres de contaminantes e de umidade, entrarão em combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, onde os gases consequentes dessa combustão serão detectados [71,72].

Para os ensaios de EA, foi utilizado um analisador elementar CNHS/O da Thermo Scientific FlashSmart sob as condições operacionais do ciclo (run time) de 720 segundos e temperatura do forno de 950 °C para determinações CHNS. O equipamento utilizado se encontra disponível no prédio Q1 da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do IQSC/USP.

3.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a razão metal/carbono presente nos catalisadores e avaliar se os métodos de síntese foram satisfatórios, bem como avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores.

Durante a técnica de TG, é monitorado a variação de massa sofrida na amostra de acordo com a temperatura em que será exposta em um ambiente de atmosfera controlada em função do tempo. Sendo possível determinar as propriedades únicas para cada um dos materiais como decomposição, mudança estrutural, oxidação, combustão, desidratação, entre outros, além de informar a faixa de temperatura em que os materiais podem ser utilizados sem que comprometa as propriedades [73,74].

O teor de Au foi determinado por um analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu), onde as amostras (~5 mg) foram queimadas através de um fluxo de ar sintético em temperaturas variando entre 25 e 900 °C. O equipamento utilizado se encontra disponível no Instituto de Física da UFMS.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Visando obter características superficiais importantes como dispersão, tamanho e formato das nanopartículas de Au presentes na superfície dos materiais catalisadores produzidos, foram realizadas as análises de SEM, sendo muito utilizada para a caracterização de materiais [75]. Um microscópio eletrônico de varredura produz informações através dos

elétrons secundários (elétrons incidentes modificados por colisões inelásticas de acordo com as especificidades da superfície) e os retroespalhados (elétrons espalhados elasticamente). À medida que um feixe de elétrons acelerados atinge a superfície e varre a amostra, acontece uma interação com os átomos, onde os sinais se modificam de acordo com a superfície, fornecendo, através da recolha destes elétrons secundários, imagens topográficas (e imagens de alta resolução) e informações a respeito da composição química perto da superfície [75–77].

As análises de SEM da superfície dos materiais foram realizadas usando um microscópio modelo Jeol JSM 7500F, localizado no prédio do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

Os elétrons que são capazes de atravessar a amostra, com energia inferior e através da difração, também fornece informações sobre o material, que podem ser analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Com um poder de resolução superior ao do SEM, as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas visando obter informações morfométricas e morfológicas dos materiais catalisadores produzidos.

A técnica é baseada em um canhão de elétrons no topo da coluna do microscópio que contém um sistema de gravação (uma tela fluorescente ou um filme fotográfico). A imagem de TEM é formada quando um feixe de elétrons atravessa a amostra e atinge o plano de imagem. Esse feixe de elétrons é magnificado por uma série de lentes eletromagnéticas, que pode ser observado através de difração ou da formação de imagem direta em campo claro ou escuro que determinam a estrutura cristalográfica e microestrutural de um material. As regiões escuras correspondem às regiões de maior espalhamento de elétrons, ou seja, um menor número de elétrons que chega ao plano de imagem [74,78].

As análises de TEM foram realizadas em um aparelho JEOL JEM2100 LaB6 operando a 200 kV. As amostras de TEM foram preparadas a partir soluções aquosas diluídas dos materiais catalisadores que foram gotejadas (~5 µL) sobre grades de cobre (grid de malha 300) recoberta com películas ultrafinas de carbono, adquiridos da Electron Microscopy Science. O

equipamento utilizado se encontra disponível na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do IQSC/USP.

3.2.5 Difração de Raio-X (XRD)

A técnica de DRX é realizada para determinar experimentalmente a estrutura cristalina e as fases dos materiais. Essa técnica se consiste na incidência da radiação em determinada amostra e na detecção dos fótons difratados, estudando então as interações com os elétrons dos átomos do material e os efeitos causados sobre esse feixe de radiação. Os materiais amorfos geralmente que não apresentam uma estrutura altamente organizada como os materiais cristalinos como cerâmicas apresentam, onde a técnica tem maior enfoque para aplicação [31,79,80].

As análises de XRD foram realizadas em um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance ECO que foi operado sob as seguintes condições: 40 kV e 40 mA (1,6 kW), radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540501 \text{ \AA}/8,047 \text{ keV}$), taxa de varrimento de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ em 2θ , com pó de Si utilizado como referência. O equipamento se encontra disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. Foi utilizado em torno de 5 mg das amostras em pó dos materiais C/Au para realização da técnica.

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As análises da superfície química dos materiais sintetizados, a fim de avaliar a influência dos grupos funcionais presentes em cada material bem como o estado de oxidação do Au, foram realizadas por XPS.

A energia de ligação depende de cada elétron e de suas camadas mais internas, onde as camadas mais externas correspondem aos estados de oxidação dos elementos mais elevados. Os elétrons gerados pela amostra são detectados e irão compor o espectro fotoeletrônico para contagem em função da energia de ligação, onde dará lugar aos picos característicos no espectro, indicando a presença dos elementos específicos na amostra e a intensidade desses picos estará relacionada a sua concentração [7,12,23,81].

Os experimentos de XPS foram realizados em um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+, operando com linha Al K (energia = 1486,6 eV) como fonte de excitação a 20 kV com

25 W. As energias de ligação dos espectros de pesquisa foram calibradas com base no sinal C 1s situado em 284,8 eV [81]. O fundo inelástico dos espectros de alta resolução foi subtraído pelo método Shirley. A função Voigt-type, com combinações Gaussianas e Lorentzianas (na proporção de 70:30), foi utilizada para a deconvolução das regiões 4f para o Au e 1s para os elementos C, O e N. A análise dos espectros foi realizada usando Casa XPS. Aproximadamente 2 mg do pó seco de cada material catalisador sobre uma fita de carbono foram utilizadas como amostra. O equipamento utilizado se encontra disponível no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS).

3.3 Caracterização eletroquímica e estudo da atividade catalítica e seletividade para a RRO

Os estudos iniciais de avaliação dos nanocompósitos Au/C sintetizados em relação à atividade catalítica da RRO foram conduzidos via experimentos de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear hidrodinâmica, capacitância, espectroscopia de impedância eletroquímica e seletividade. Para as caracterizações eletroquímicas, a técnica de eletrodos de disco-anel rotatório (RRDE, do inglês: “*rotating ring-disk electrode*”) foi utilizada.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente em um potenciostato PGSTAT 128N da Metrohm AUTOLAB, interfaceado com o software NOVA 2.1 em um módulo de rotação do RRDE modelo Pine Instruments (modelo AFMSRCE). Todas as medidas eletroquímicas foram executadas em eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH 2,5), saturado de N₂ ou O₂.

3.3.1 Instrumentação

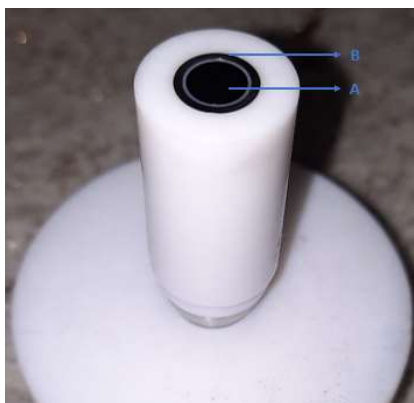
Para os experimentos eletroquímicos, foi utilizado uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho de disco-anel, com disco de carbono vítreo, que foi modificado na superfície por microcamadas dos nanocompósitos Au/C produzidos, e anel de Pt, que serve como eletrodo para detecção de H₂O₂ gerado durante a RRO no eletrodo de disco, uma placa de Pt ou bastão de grafite como eletrodo auxiliar e, por fim, um eletrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como referência.

Para uma análise mais complexa, foi utilizado no estudo o RRDE utilizando o mecanismo hidrodinâmico, onde é renovado as espécies eletroativas na superfície do eletrodo

e permite que os produtos gerados no disco sejam detectados no anel, sendo uma análise mais precisa para os mecanismos da RRO, principalmente com relação à eletrossíntese de H_2O_2 em função da concentração do modificador escolhido.

O eletrodo de trabalho, RRDE, da marca PINE Research Instrumentation (modelo AFE7R9GCPT), é constituído de disco de carbono vítreo (CV), que possui uma área geométrica de $0,2476 \text{ cm}^2$, e anel de Pt, que possui uma área geométrica de $0,1866 \text{ cm}^2$ [16,21]. Uma representação do RRDE pode ser vista na Figura 4.

Figura 4 - Representação do RRDE, onde (A) aponta o disco de carbono vítreo e (B), o anel de platina.



Fonte: autoria própria.

Antes da deposição da microcamada para uso durante as medidas eletroquímicas com o RRDE, o eletrodo de trabalho do disco de carbono vítreo foi previamente polido com dispersão de Alumina ($0,3$ e $0,05 \mu\text{m}$) e limpo em banho ultrassônico por aproximadamente 3 minutos em álcool isopropílico e água ultrapura (na seguinte ordem: água; álcool isopropílico; água). A limpeza eletroquímica do anel ocorre utilizando voltametria cíclica.

3.3.2 Preparação da microcamada porosa (filme fino)

Paras as realizações das medidas eletroquímicas, a técnica de microcamada modificadora em RRDE foi utilizada, sendo preparada a partir de uma dispersão do catalisador no solvente orgânico dimetilformamida (DMF) e submetida à agitação em banho de ultrassom por cerca de 15 min. A concentração esperada da dispersão foi de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (2,5:1) em solvente. A solubilidade moderada é um fator importante para a técnica de microcamada porosa

(e um possível efeito sinérgico para RRO), pois se o modificador não é bem disperso no solvente, ele não será amplamente distribuído no suporte carbônico.

Após a agitação, foi gotejada uma alíquota de 20 μL da solução do catalisador sobre o disco de carbono vítreo do RRDE espalhada de forma a cobrir a superfície do disco do eletrodo. O solvente foi evaporado sob fluxo de 1,0 mL min^{-1} de gás N_2 . O valor da massa do recobrimento da superfície do carbono vítreo é dividido pela área geométrica do disco do eletrodo (0,2475 cm^2), onde a microcamada modificadora apresentará uma carga de recobrimento (conhecido como loading) de 200 $\mu\text{g cm}^{-2}$ do catalisador. O mesmo procedimento foi aplicado para a confecção de todas as microcamadas aplicadas a fim de comparação.

Após a preparação da microcamada no eletrodo de trabalho, o mesmo foi submetido a uma imersão de forma cuidadosa em água Milli-Q antes de ser colocado na célula eletroquímica com o eletrólito e ser submetido as medidas eletroquímicas para saber se a microcamada porosa tinha estabilidade e o filme não se desprenderia.

3.3.3 Voltametria cíclica (VC)

A técnica eletroquímica de voltametria de varredura cíclica apresenta informações sobre um analito, que são obtidas através da medida da corrente quando se é modificado o potencial. É uma técnica simples, rápida e objetiva, capaz de obter muitas informações qualitativas e quantitativas. Com a voltametria cíclica podemos compreender melhor o que ocorre na interface eletrodo-solução. A voltametria cíclica consiste em varrer uma faixa de potencial elétrico em uma determinada velocidade de varredura (v , dada geralmente em mV s^{-1}), registrando a intensidade de corrente em relação ao potencial aplicado sobre o eletrodo. Ao analisar a curva, obtemos informações como a reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons, ocorrências de reações químicas acopladas, fenômenos catalíticos e adsorção [16,82,83].

Os voltamogramas cíclicos de todos os materiais, após serem saturados com N_2 gasoso por 20 minutos e, após, com O_2 por 40 minutos para saturar o eletrólito antes de cada voltametria, foram realizados na janela de potencial de -0,6 V à 1,4 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ na velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

3.3.4 Voltametria linear hidrodinâmica (VLH) utilizando eletrodos de disco-anel rotatórios (RRDE)

A voltametria de varredura linear hidrodinâmica (VLH) aplica a convecção forçada em sistemas eletroquímicos, onde o eletrodo de trabalho é movimentado (em uma certa velocidade de rotação) em relação à solução, renovando as espécies eletroativas sobre a superfície catalítica [83,84]. Nesse sistema, a solução entra primeiro em contato com o disco onde se encontra depositado o material e onde ocorre a RRO. O oxigênio é reduzido nessa região e os produtos das reações passam pela região do anel, onde é aplicado um potencial fixo para que ocorra a oxidação do H₂O₂ formado [84]. O método hidrodinâmico é vantajoso pelo fato de atingir o estado de equilíbrio de forma rápida e pela precisão das medidas.

Um bipotenciostato permite a medida dos potenciais do disco e do anel de forma separada. As espécies geradas em processos que ocorrem no disco são observadas/coletadas no anel, ou seja, é possível medir a corrente no eletrodo de anel e obter informações sobre a superfície do eletrodo de disco [3,16,85].

Os estudos eletroquímicos utilizando-se um RRDE, constituído por dois eletrodos (disco e anel), consistem em utilizar o mecanismo hidrodinâmico aplicado no eletrodo de trabalho, renovando as espécies eletroativas na superfície do eletrodo e permitindo que os produtos gerados no disco sejam detectados no anel. Portanto, a utilização do RRDE, visa uma análise mais precisa para os mecanismos da RRO, principalmente com relação à eletrossíntese de H₂O₂ em função da concentração do modificador escolhido [47,86]. De acordo com alguns estudos [84,87,88], o eletrodo de carbono vítreo não apresenta alta atividade para a RRO no intervalo de potencial estudado, portanto, não influencia nos estudos sobre os materiais electrocatalisadores estudados.

A atividade electrocatalítica dos materiais frente RRO foi testada utilizando as técnicas de microcamada porosa e eletrodos de disco-anel rotatórios. A adição de modificadores na matriz do carbono pode alterar a atividade catalítica do material, efeito que pode ser observado claramente por estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e linear. Se o modificador afeta cataliticamente a matriz carbônica, alterações nos valores de correntes obtidas (e no potencial em que elas ocorrem) deverão ser detectadas nos voltamogramas cíclico e linear com relação ao material carbônico não modificado.

A RRO estudada por voltametria de varredura linear, foi realizada em uma faixa de potencial definida de -1,0 V à 0,75 V_{Ag/AgCl} aplicado no disco do RRDE, com uma velocidade

de varredura em $5,0 \text{ mVs}^{-1}$. No anel de platina do RRDE, foi aplicado o potencial fixo de $+1,0 \text{ V}$ com o intuito de detectar o H_2O_2 gerado no disco, que é um potencial favorável para a oxidação do H_2O_2 , e suas respostas (as correntes positivas) foram normalizadas pela eficiência de coleta (N).

Durante as medidas, o eletrodo de trabalho RRDE foi submetido a uma velocidade de rotação constante como forma de controlar os fenômenos envolvendo a convecção no sistema. Foi obtido voltamogramas lineares na velocidade de 900 rpm , devido a limitada chegada de O_2 na superfície da microcamada do eletrodo de carbono vítreo em velocidades de rotação mais baixas e sua saturação em altas velocidade. Além disso, em termos de comparação, é comum na literatura científica apresentar curvas de RRDE a uma velocidade de 900 ou 1600 rpm .

Antes e após as voltametrias de varredura linear, deve ser realizado a voltametria cíclica no eletrólito saturado com O_2 para avaliar a estabilidade da microcamada porosa.

Para estimar os valores de seletividade ($S\%_{\text{H}_2\text{O}_2}$) via dois e^- dos catalisadores para a formação de H_2O_2 durante a RRO, foram utilizadas as correntes de redução de O_2 do disco e detectando o H_2O_2 produzido por sua oxidação quantitativa no anel, obtidas durante as VLH, bem como a equação (E5) representada abaixo proposta por Paulus et al. (2001) [89]. Na equação, identificamos “ i_d ” como a corrente referente ao disco e “ i_a ” a corrente referente a detecção no anel. Já “N” representa o número específico de coleção fornecido pelo fabricante do RRDE (PINE Research Instrumentation – 0,37).

$$S\%_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{(2i_d/N)}{(i_d+i_a)/N} 100\% \quad (\text{E5})$$

3.3.5 Capacitância da dupla camada elétrica e área eletroquimicamente ativa (ECSA)

Os valores da área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês: “Electrochemical Surface Area”) foram determinados pelo método de capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) baseada no trabalho de McCrory et al. (2013) [90] no potencial de circuito aberto (OCP) dos materiais, onde foi usado também a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para determinação dos valores de OCP de cada material. Para calcular esses valores, a amplitude de -50 a $+50 \text{ mV}$ do OCP em diferentes velocidades de varredura (de 5 à 50 mV s^{-1}) começando pela direção mais positiva para a negativa centrada no OCP, onde, durante as medições, o eletrodo de trabalho foi mantido em cada vértice do potencial por 10 s

antes de iniciar a próxima varredura. Os valores de capacitância foram calculados de acordo com a equação (E6) representada abaixo, onde I_a e I_c correspondem, respectivamente, as correntes anódicas e catódicas no OCP e v é a taxa de varredura do potencial [31,90].

$$C_{dl} = \left(\left(\frac{\Delta I}{2} \right) = \left(\frac{I_a - I_c}{2} \right) \right) / v \quad (E6)$$

Os valores de ECSA das amostras dos catalisadores foram obtidos dividindo os valores de C_{dl} pela capacitância específica (C_s) de acordo com a equação (E7) representada abaixo, onde os valores da C_s foram assumidos de acordo com McCrory et al. (2013), onde o mesmo atribui para a capacitância específica em uma superfície lisa de carbono em eletrólito ácido é 17 microfaraday (μF) [31,90].

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (E7)$$

3.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês: “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”) foram realizados a fim de facilitar a compreensão das respostas eletroquímica de processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, melhorar o entendimento das reações e obter informações elétricas sobre os materiais mais relevantes que estão sob observação. A EIS pode ser aplicada para analisar as contribuições individuais, como a cinética, resistência elétrica e difusão, a partir de um potencial aplicado em uma faixa de frequência [91].

Alguns estudos de EIS aplicados a RRO apresentam as influências de parâmetros como camada de difusão, espessura, umidificação e pureza do gás, carga modificadora dos catalisadores, temperatura e pressão, fluxo, eletrólito, entre outros [91,92], onde essas variações estão de acordo com o potencial aplicado e a faixa de frequência para a interpretação da EIS. Cordeiro-Junior et al. (2020) [45] apresentam um estudo detalhado na condução de EIS para o carbono do tipo Printex L6 não modificado, contribuindo para as comparações no presente estudo.

Durante a EIS, é aplicada uma perturbação harmônica ao sistema durante a medição de impedância em uma ampla faixa de frequência no eletrodo [92]. Essa resposta pode se remeter em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida entre a diferença de fase e da amplitude é conhecida como a impedância, que nos permite entender e analisar os processos em relação as contribuições de difusão, cinética, dupla camada, reações homogêneas acopladas, entre outras, onde cada processo ocorre em uma determinada frequência, por isso sendo feito a varredura em termos de frequência [85]. A aplicação da técnica ajuda a obter dados sobre a resistência à transferência de carga [45,91,92].

A EIS foi conduzida em circuito aberto (OCP) na mesma condição de outras técnicas eletroquímicas, porém, a célula eletroquímica foi envolta por uma gaiola de Faraday, a fim de não causar interferências no experimento por campos elétricos externos. As análises de EIS foram realizadas nas seguintes condições: potencial fixo: OCP; perturbação de potencial: 25 mV (rms); e faixa de frequência: 10 mHz a 100 kHz, eletrólito saturado com gás O₂, eletrodo sob rotação de 900 rpm. Os dados de EIS foram analisados por um circuito elétrico equivalente (EEQC) usando o software Nova® 2.1.4. Os valores de capacitância específica foram determinados pelo método de capacitância de camada dupla (Cdl) (Item 3.3.5).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa, serão mostrados os resultados obtidos de acordo com a metodologia anteriormente descrita no procedimento experimental e a discussão será apresentada a cada resultado obtido. A forma que os resultados serão apresentados se dará por comparação, justificando as mudanças de alguns materiais de acordo com as análises realizadas.

Os resultados estão divididos em partes, sendo **4.1** que consiste nos resultados da caracterização dos nanocompósitos C/Au e N-C/Au e **4.2** onde é apresentado os estudos eletroquímicos dos materiais sintetizados utilizando eletrodos de carbono vítreo.

4.1 Caracterização dos nanocompósitos C/Au

Um importante parâmetro que pode influenciar na RRO são os grupos funcionais que estão presentes na superfície dos materiais. Dessa forma, devemos compreender um pouco sobre a composição química e os grupos funcionais presentes dessas matrizes carbonosas.

Inicialmente, a técnica de análise elementar foi conduzida a fim de determinar a porcentagem atômica (at.%) dos elementos C, H, O, N e S presentes nos materiais carbônicos CPL6, N-CPL6, CPXE2B, N-CPXE2B, GONR e N-GONR, onde os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise elementar (AE) da composição mássica das amostras do material de carbono.

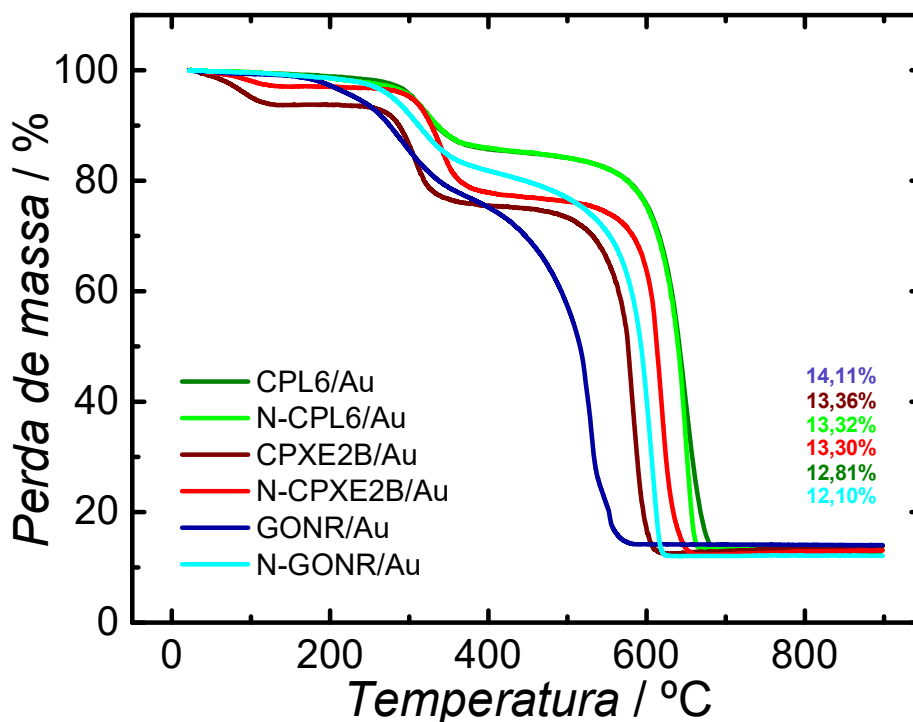
Material	N (m/m) %	C (m/m) %	H (m/m) %	S (m/m) %	O* (m/m) %
CPL6	0,10	86,70	0,20	0,10	12,90
N-CPL6	0,84	90,72	0,74	0,17	7,52
CPXE2B	0,39	92,26	0,91	0,19	6,23
N-CPXE2B	1,08	92,24	0,89	0,06	5,72
GONR	1,00	72,16	1,36	0,34	25,14
N-GONR	3,61	79,64	1,13	0,04	15,58

*Valores obtidos por diferença. Fonte: presente estudo.

Observa-se que na Tabela 2 que podemos perceber que os materiais possuem alto teor de carbono como elemento principal (72,16 a 92,26 at.%) e oxigênio como o segundo elemento com maior percentual (5,72 a 25,14 at.%). Os materiais GONR e CPL6, que possuem menor área superficial (ver na Tabela 1), apresentam os maiores percentuais de oxigênio. O CPXE2B, por outro lado, é o suporte carbônico de maior área superficial, apresentou a menor concentração de heteroátomos entre os três materiais estudados. Em geral, o processo de dopagem com N, levou de fato a um aumento do teor de nitrogênio nas diferentes matrizes carbônicas, no entanto, concomitantemente com uma diminuição do teor de oxigênio. A amostra de N-GONR apresentou um teor de N, mais elevado que outros materiais após o processo de dopagem, sugerindo uma maior funcionalização. Com relação ao teor de oxigênio, GONR e CPL6 apresentaram uma redução média de ~40% na quantidade de oxigênio após o processo de dopagem, enquanto que CPXE2B apresentou uma diminuição de cerca de 10%. Em geral, a amostra de GONR apresentou níveis de um teor de O, N e de S mais elevados que os outros materiais investigados, sugerindo uma maior quantidade de grupos funcionais. Estudos na literatura têm apontado a importância da presença de grupos funcionais superficiais em materiais carbônicos usados como suportes para nanopartículas metálicas. É sugerido que os grupos funcionais, tais como oxigenados, nitrogenados e sulfurados, atuem como pontos de ancoragem para os íons metálicos no momento da nucleação e formação das partículas sobre o substrato carbônico, o que pode acarretar melhoras na estabilização e dispersão das nanopartículas formadas [19,93,94].

Uma vez elaborada a síntese das nanopartículas de Au sobre os diferentes suportes carbônicos, foram então produzidos seis nanocompósitos: CPL6/Au, N-CPL6/Au, CPXE2B/Au, N-CPXE2B/Au, GONR/Au e N-GONR/Au. Os nanocompósitos sintetizados foram submetidos a análises termogravimétricas (TG) visando determinar a quantidade de Au incorporadas nas diferentes matrizes de carbono. Os resultados são apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Respostas termogravimétricas obtidas para os nanocompósitos C/Au produzidos.



Fonte: presente estudo.

As curvas de TG apresentadas na Figura 5 mostram que para todas as amostras há uma perda de massa em ~ 300 °C que é atribuída a degradação da massa residual do surfactante Pluronic F-127, que foi usado como agente nano estruturante durante a síntese dos nanocompósitos que, apesar das 15 lavagens durante o processo de produção dos nanocompósitos, todo o surfactante não é removido efetivamente. Em ~ 690 C°, toda a massa referente ao material carbônico é queimada, restando apenas a quantidade referente ao teor de Au presente no material sintetizado. Na Tabela 3 são apresentados os percentuais de Au obtidos para cada amostra. Na Tabela 3 também são listados os valores da massa de Au por cm^2 de superfície eletródica carregamento metálico dos materiais sintetizados que foram utilizados durante os experimentos eletroquímicos. O valor do carregamento metálico expressa a quantidade em massa de Au por área (em cm^2) de eletrodo, ou seja, o quanto de material catalisador que constitui a microcamada porosa (filme do catalisador sobre o eletrodo de trabalho).

A perda de massa do CPXE2B/Au, tanto para o material não dopado e, um pouco menos, para o material N-dopado que ocorre em torno de ~ 100 °C pode ser atrelado a perda de água na amostra, como o material CPXE2B apresenta uma área superficial extensa e é altamente poroso, acumula mais água no interior dos poros.

Tabela 3 - Respostas termogravimétricas sobre a massa de metal e sobre o carregamento de Au para as amostras de suporte de carbono/Au.

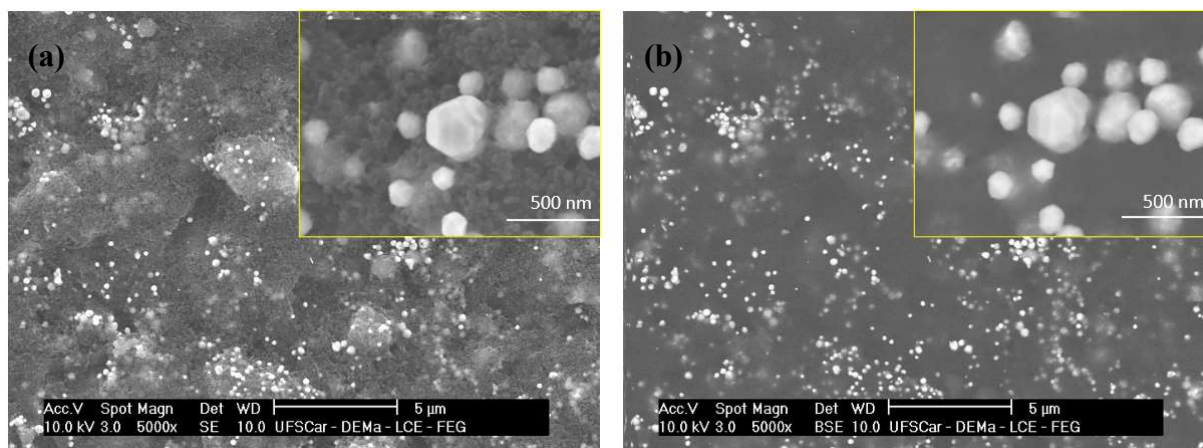
Catalisador	Massa de metal (Au) (%)	Carregamento de Au ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
CPL6/Au	12,81	25,6
N-CPL6/Au	13,32	26,64
CPXE2B/Au	13,36	26,72
N-CPXE2B/Au	13,30	26,6
GONR/Au	14,11	28,22
N-GONR/Au	12,10	24,2

Fonte: presente estudo.

Uma vez que a quantidade de Au inicial usada no processo de síntese foi a mesma para todos os materiais sintetizados (15% em massa com relação ao suporte carbônico), os resultados apresentados na Tabela 3 mostram um maior enriquecimento de Au para a amostra GONR/Au (14,11% em massa), mesmo os outros materiais apresentando valores aproximados, o que pode sugerir grande perda de carbono durante o processo de síntese, que por sua vez indica uma baixa interação metal-suporte carbônico. Materiais catalisadores que contém grande carregamento de metal nobre torna-se praticamente inviável para aplicações reais, devido ao seu alto custo de produção.

Para avaliar e comparar as estruturas superficiais formadas nos diferentes nanocompósitos produzidos, foram obtidas imagens de SEM para os diferentes materiais Au/C em diferentes ampliações. As imagens posicionadas na coluna esquerda foram obtidas a partir da detecção dos elétrons secundários, enquanto as imagens da coluna direita foram obtidas a partir da detecção dos elétrons retroespalhados.

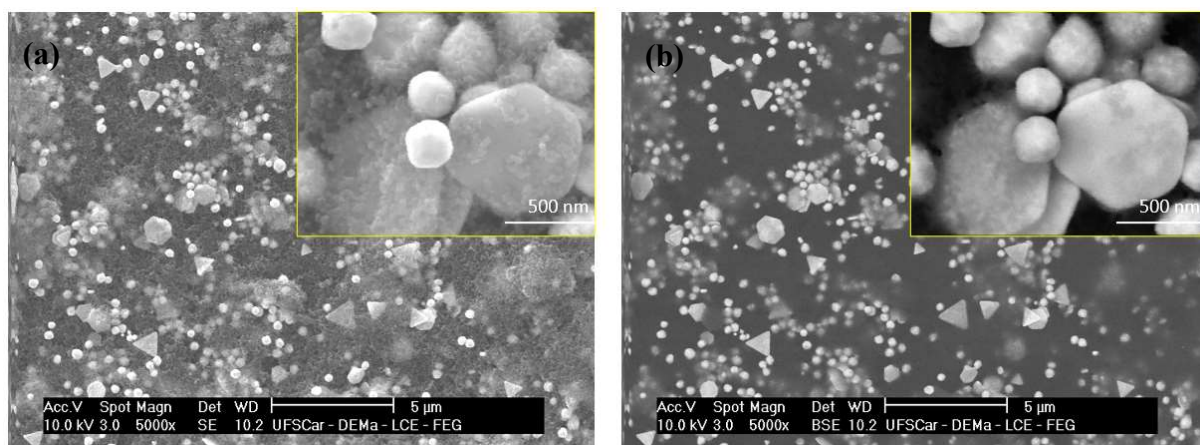
Figura 6 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador CPL6/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de SEM para CPL6/Au, podemos observar a incorporação das partículas de Au na matriz carbônica de CPL6. É possível observar que as partículas apresentam formatos que variam entre as formas esférica, dodecaédrica e icosaédrica; e tamanhos que variam entre 100 até 500 nm. Além disso, é possível observar uma baixa dispersão das partículas, onde em várias regiões se encontram aglomeradas formando grandes blocos de Au desuniformemente dispersos no suporte CPL6. Estas observações sugerem baixa interação metal-suporte carbônico, uma vez que os íons Au^{3+} preferencialmente se depositam sobre as partículas de ouro previamente formadas, levando a formação de grandes aglomerados, ao invés de se depositar sobre o substrato carbônico.

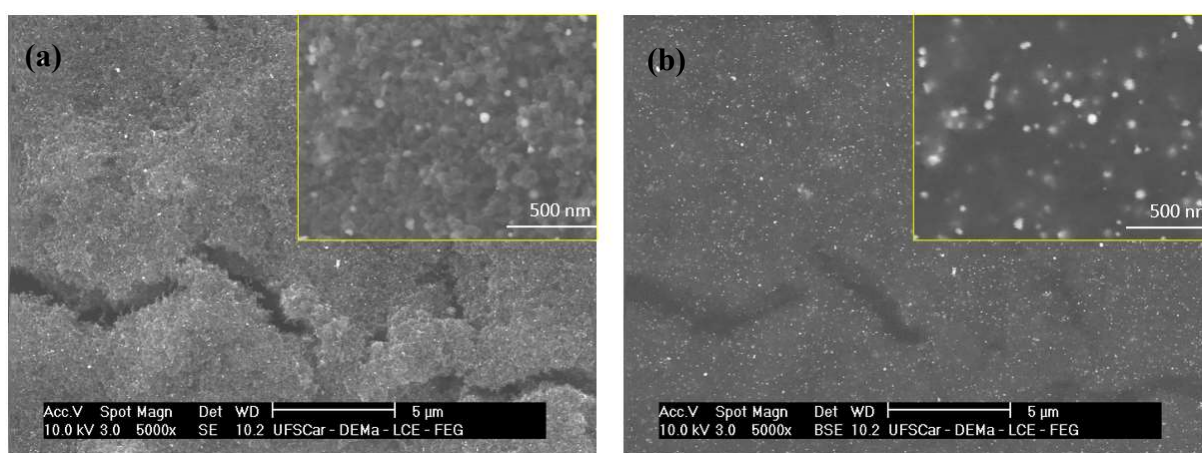
Figura 7 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-CPL6/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de SEM para a amostra N-CPL6/Au, podemos observar a incorporação das partículas em diversos formatos e tamanhos, apresentando uma média de tamanho de 293,3 nm. Podemos também visualizar uma baixa dispersão das partículas, onde encontramos várias regiões com aglomeração e com grandes blocos desuniformes depositados de forma superposta. Em comparação a amostra não dopada (CPL6/Au), é possível observar que para N-CPL6/Au as partículas além de apresentarem formatos que variam podemos também observar uma maior quantidade de partículas metálicas depositadas.

Figura 8 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador CPXE2B/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.

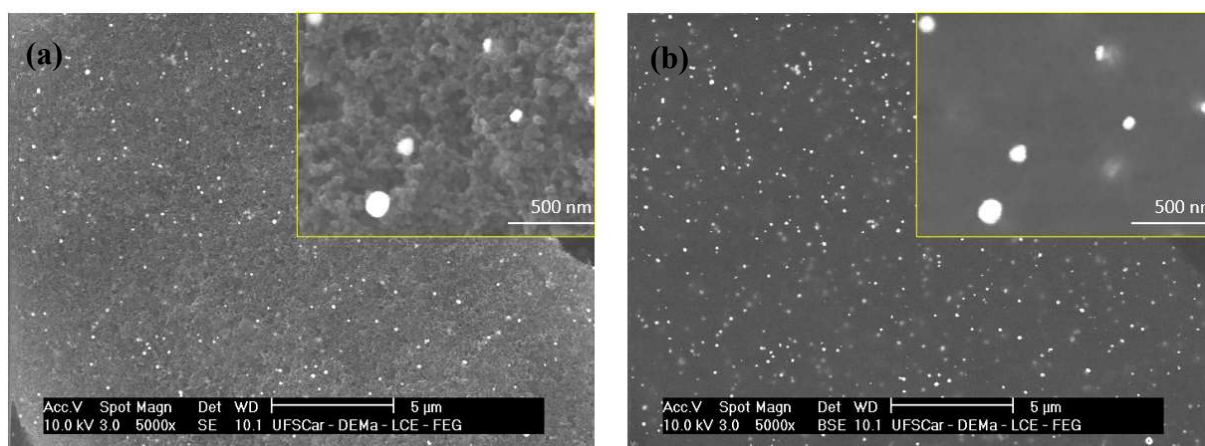


Fonte: presente estudo.

Nas imagens de MEV para CPXE2B/Au podemos observar uma incorporação bem dispersa e uniforme de nanopartículas esféricas de Au na matriz carbônica de CPXE2B, o que sugere uma boa interação metal-suporte. Podemos identificar também poucas regiões com blocos de Au desuniformemente dispersos e baixa variação em sua estrutura.

O CPL6 e o CPXE2B têm morfologia semelhante e são ambos referidos como negro de fumo. Porém, o CPXE2B podem ser encontrados uniformemente distribuídos no substrato e têm partículas muito menores em comparação com o CPL6. Outra característica dos filmes de carbono Printex é sua porosidade, que é atribuída às lacunas formadas pela aglomeração de partículas de carbono.

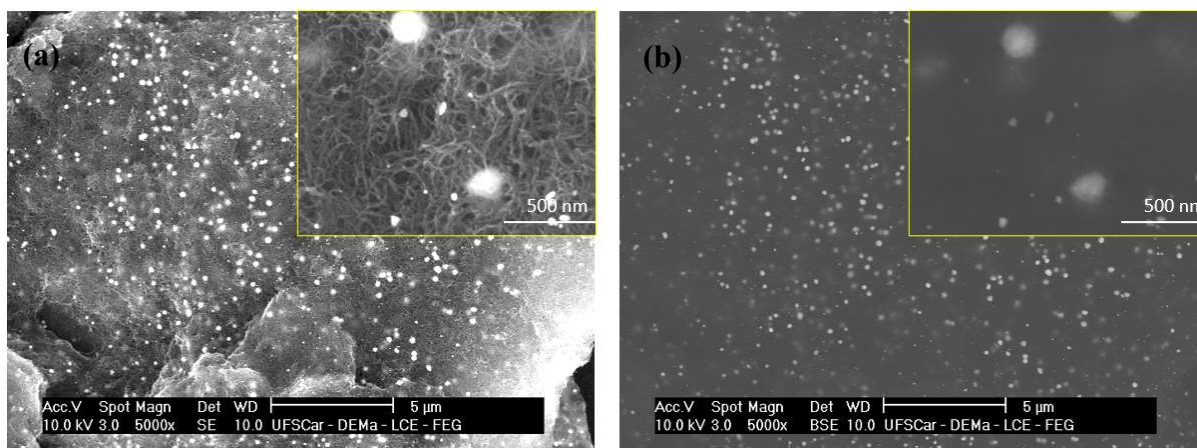
Figura 9 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-CPXE2B/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de SEM para a amostra N-CPXE2B/Au, podemos observar a incorporação das partículas de Au na matriz do material carbonoso de forma mais dispersa e apresentando tamanho e formatos mais uniformes em comparação com a amostra CPXE2B/Au. O tamanho médio das partículas para o material foi de 88,7 nm, sugerindo em uma boa interação metal-suporte para o material a base de carbono.

Figura 10 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador GONR/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.

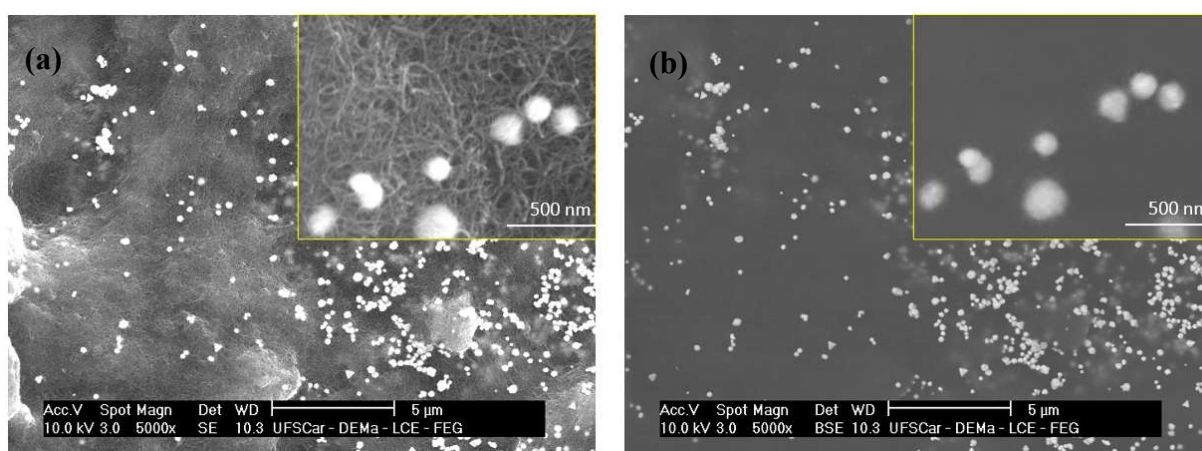


Fonte: presente estudo.

As imagens de SEM para GONR/Au exibem partículas de Au em tamanhos que variam de 50 a 200 nm que se depositaram preferencialmente nas bordas das nanofitas de GONR. As partículas tendem a serem formadas nas bordas das nanofitas, que são as estruturas que se

assemelham a macarrões, porque é a região onde é esperado possuir maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, que são frutos do processo de oxidação química para a abertura dos nanotubos de carbono durante a síntese do GONR. As partículas de Au sobre GONR apresentaram formatos mais coerentes em comparação ao CPL6/Au e CPXE2B/Au, variando entre as estruturas. Além disso, as NPs de Au sobre GONR apresentaram boa dispersibilidade sugerindo alta interação metal-suporte carbônico.

Figura 11 – Imagens de SEM para o eletrocatalisador N-GONR/Au com detecção de (a) elétrons secundários (SE) e (b) elétrons retroespalhados (BSE) com ampliação de 5000x; inserção: zoom de 50000x.



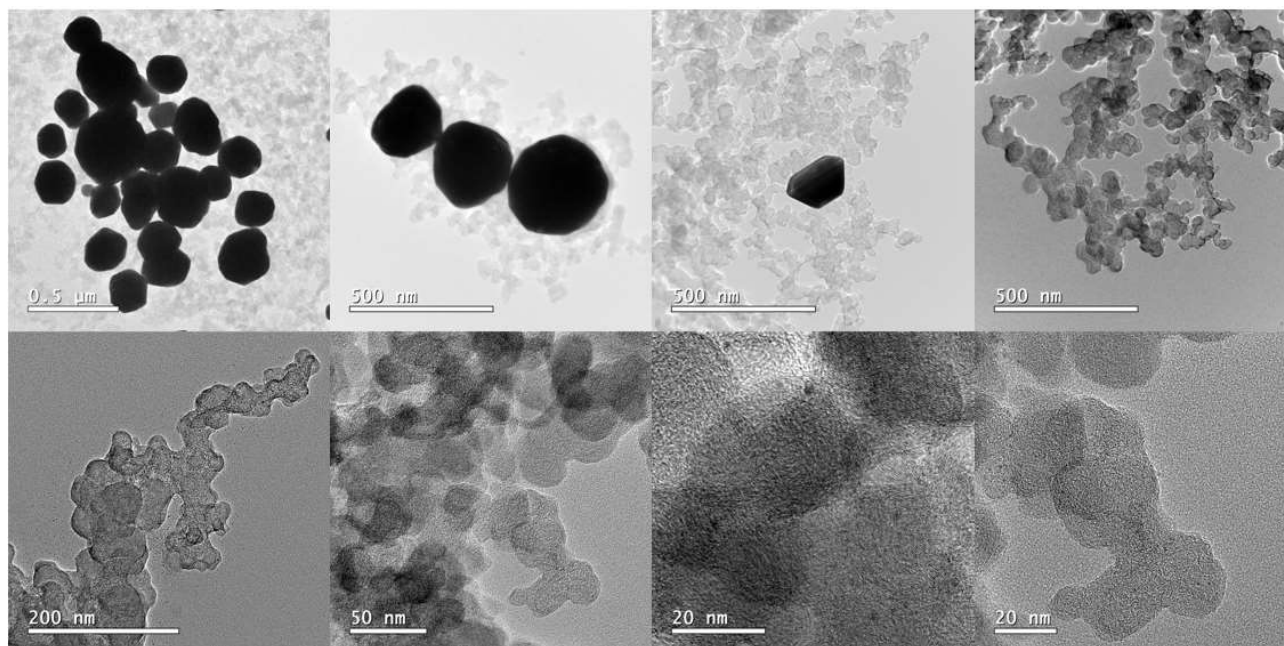
Fonte: presente estudo.

Nas imagens de SEM para a amostra N-GONR/Au, identificamos o tamanho médio de 146 nm, onde apresenta formatos e tamanhos mais coerentes, porém, não é identificada uma boa incorporação das partículas, influenciando na interação metal-suporte, onde é possível visualizar que as nanopartículas de Au não estão distribuídas uniformemente na matriz carbonosa.

De maneira geral, de acordo com os resultados de SEM, o processo de dopagem com N teve influência positiva para a dispersão das partículas de Au apenas para a amostra N-CPXE2B, onde para taxas de carregamento similares obteve-se maior dispersão. Em todos os eletrocatalisadores apresentados nas Figuras de 6-11, podemos identificar claramente a partir dos elétrons secundários (modo SE) a estrutura carbonácea de cada material utilizado como suporte. Já utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE), obtemos uma maior definição das nanopartículas de Au presentes, pois a reflexão dos elétrons distingue as partículas por peso atômico, possibilitando uma melhor visualização das nanopartículas metálicas.

A fim de obter informações mais precisas a respeito do formato, tamanho e estrutura cristalina das partículas de Au, foram coletadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em baixa e alta resolução (HR-TEM, do inglês: “*high-resolution transmission electron microscopy*”) dos três materiais sintetizados. Os resultados de TEM e HR-TEM são apresentados nas imagens abaixo.

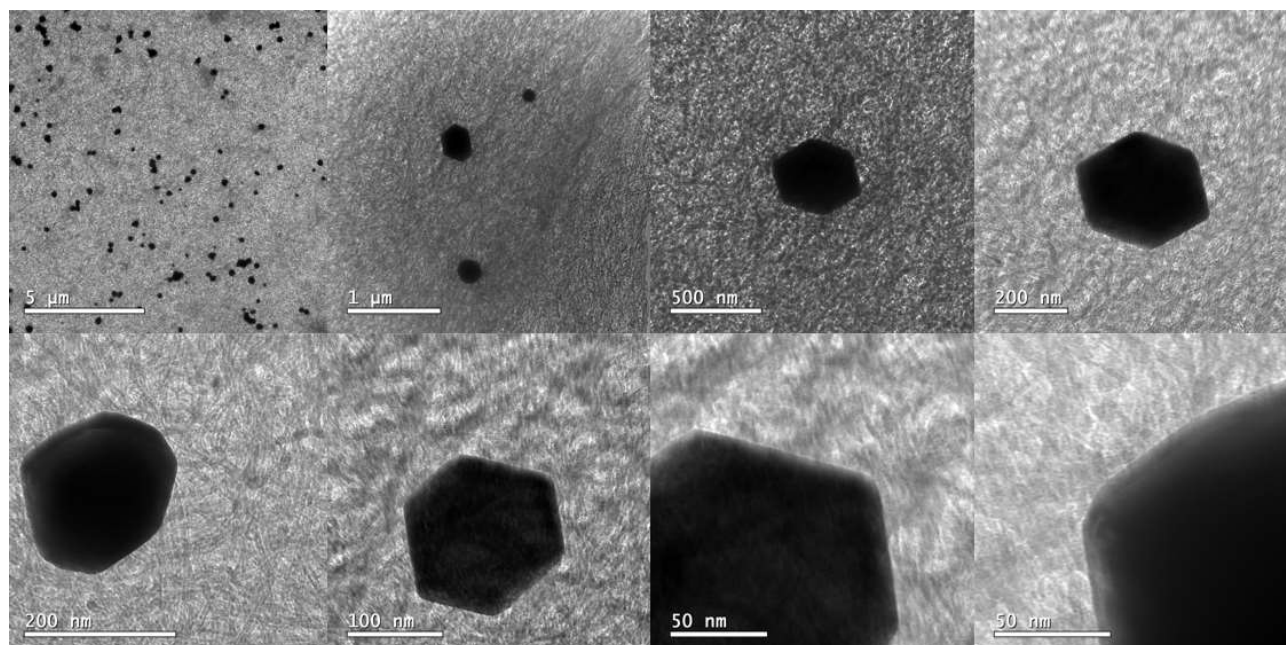
Figura 12 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material CPL6/Au.



Fonte: presente estudo.

Com um poder de resolução superior as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, as imagens de TEM proporcionam uma análise mais precisa das diferenças entre os três materiais catalisadores. Mais claramente, é possível observar as regiões com um grande número de partículas policristalinas de Au em tamanhos micrométricos aglomeradas na superfície de CPL6, evidenciando a baixa interação metal-suporte entre Au e CPL6, uma vez que, durante a formação das partículas, o Au tende a se depositar na superfície do Au já depositado (aumentando o tamanho das partículas) ao invés de se depositar em outros pontos do suporte carbônico. Além disso, na imagem de HR-TEM (imagem com escala de 20 nm) é possível observar a presença de pequenos pontos mais escuros (~2 nm) que sugerem a formação de pequenas nanopartículas de Au em alguns pontos da amostra.

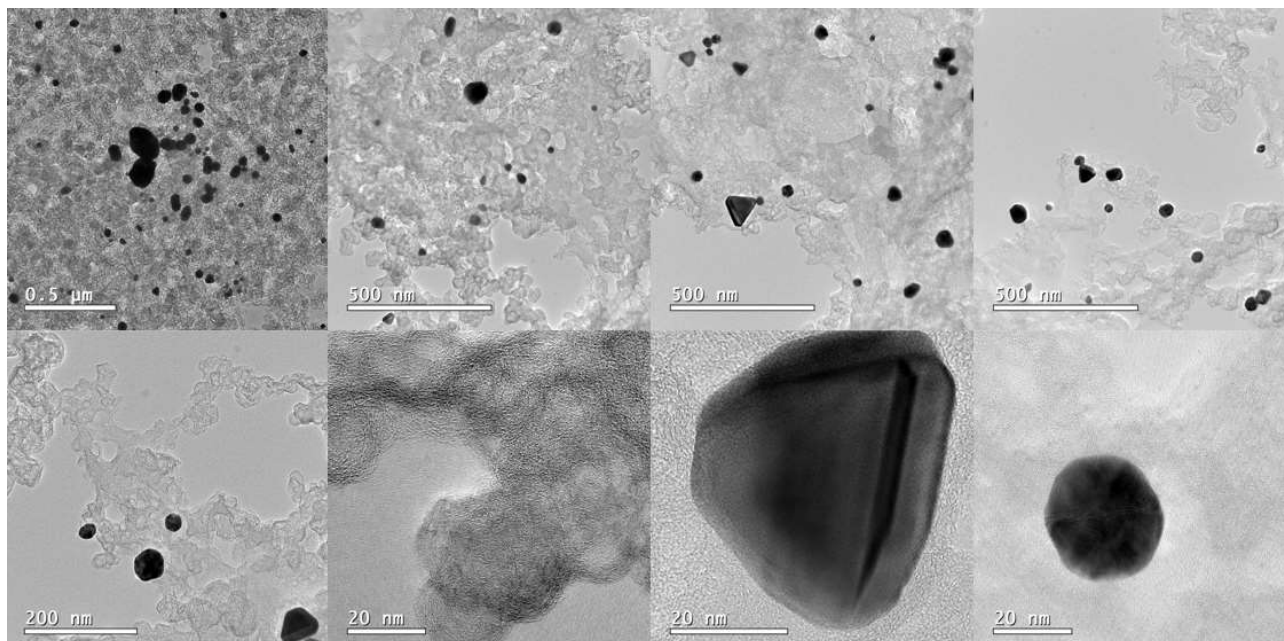
Figura 13 - Imagens representativas de MET do material N-CPL6/Au.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de TEM para a amostra N-CPL6/Au, podemos observar a incorporação das partículas de forma um pouco mais uniforme em comparação com imagens de TEM para as não dopadas, onde as regiões de aglomerações não são visíveis. As partículas se mostraram mais uniformes em seus tamanhos e formatos, indicando uma melhora para o material CPL6 N-dopado.

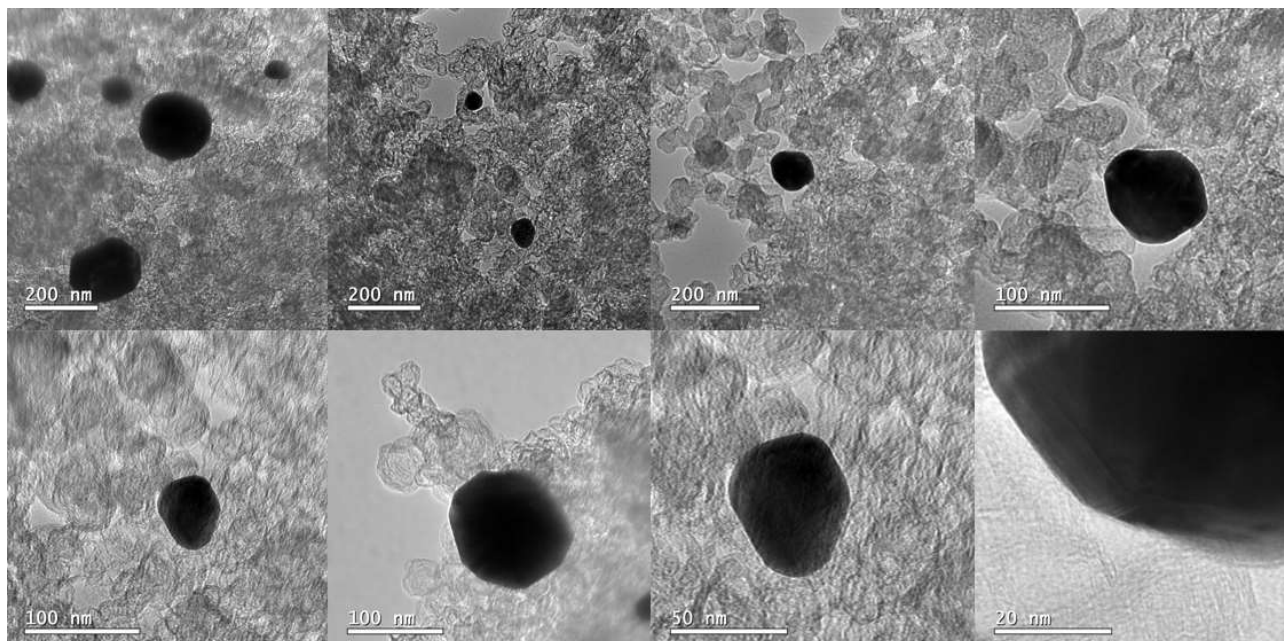
Figura 14 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material CPXE2B/Au.



Fonte: presente estudo.

As imagens de TEM para CPXE2B/Au evidenciam a alta dispersão das partículas de Au com tamanhos nanométricos sobre CPXE2B. É possível notar claramente que em uma imagem com escala de 500 nm as NPs de Au povoam e se distribuem mais uniformemente sobre a superfície do CPXE2B em comparação com os demais suportes carbônicos estudados. As imagens de HR-TEM sinalizam para a policristalinidade das nanopartículas de Au de acordo com a marcação das raias na figura de TEM, onde essas raias atômicas são visíveis, sendo constatado através do uso do programa ImageJ. As imagens mostram principalmente a presença de espaçamentos atômicos com distâncias de 0,206 e 0,231 nm tipicamente relacionadas aos planos (200) e (111) e que correspondem à estrutura cúbica de face centrada (fcc) para o Au confirmadas pelo pico característico para os planos nos resultados de XRD (Figura 18) [95–97].

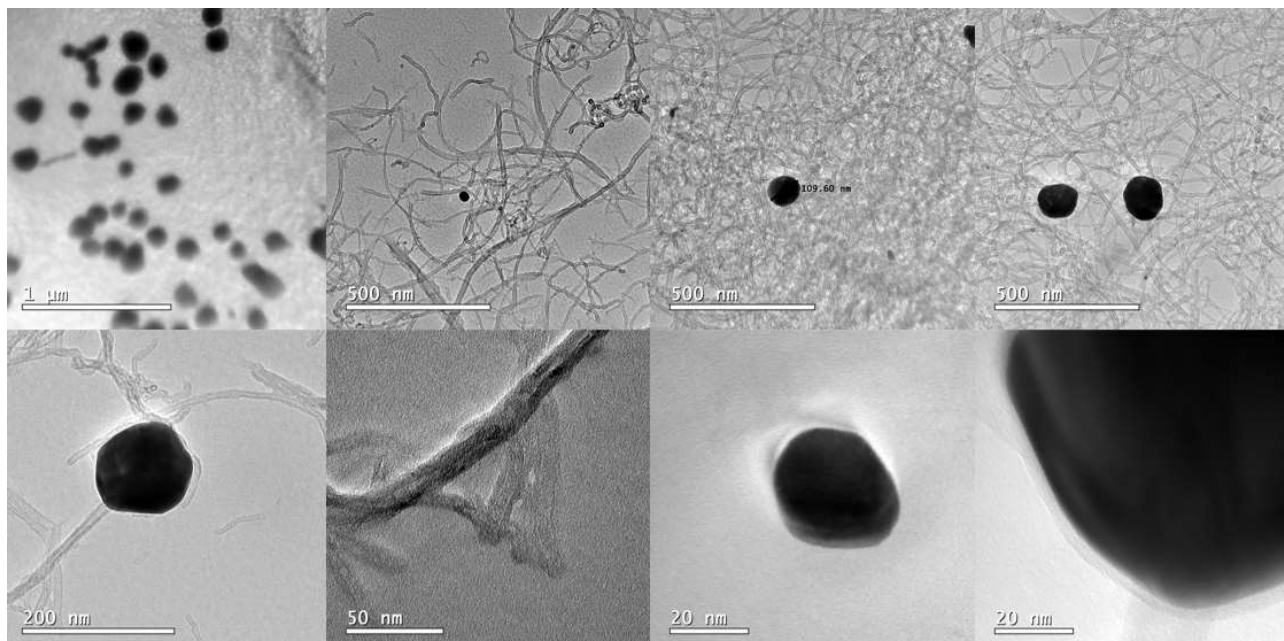
Figura 15 - Imagens representativas de MET do material N-CPXE2B/Au.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de TEM para a amostra N-CPXE2B/Au, podemos observar a incorporação das partículas como pequenos pontos mais escuros, sugerindo a formação de pequenas nanopartículas de Au em alguns pontos do carbono. Em comparação com seu material não dopado (CPXE2B/Au), podemos identificar que as partículas de Au no material apresentam tamanhos maiores, porém, apresenta a mesma dispersão e formato uniformes que o material CPXE2B/Au apresenta, constatando que o suporte carbonoso utilizado, tanto N-dopado como não dopado, se sobressaiu.

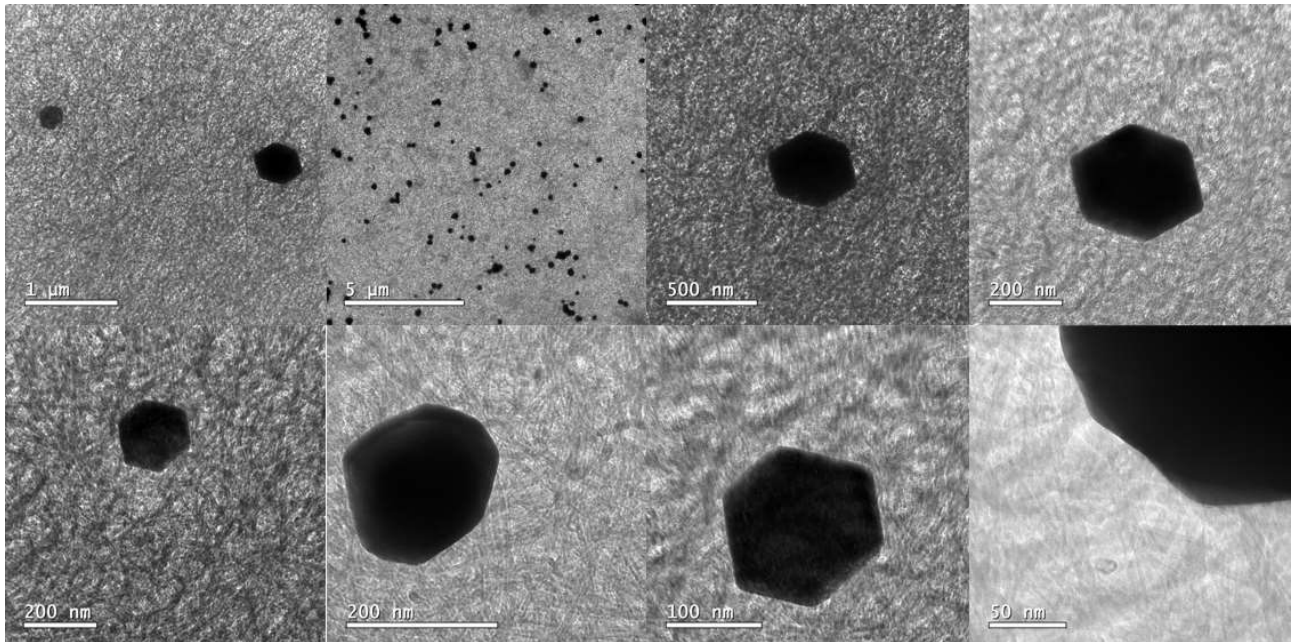
Figura 16 - Imagens representativas de MET e HR-TEM do material GONR/Au.



Fonte: presente estudo.

As imagens de TEM para GONR/Au mostram uma dispersão das partículas intermediária àquelas observadas para CPL6/Au e CPXE2B/Au. Nas imagens de TEM também é possível observar regiões com partícula policristalinas de tamanhos micrométricos aglomeradas. Do ponto de vista da eletrocatalise fundamental, é preferível que as partículas metálicas apresentem tamanhos menores possíveis e dispersibilidade homogênea em todo o catalisador. Essa característica maximiza o uso da massa do metal constituinte do catalisador fornecendo um maior número de sítios ativos para que a reação a ser catalisada ocorra.

Figura 17 - Imagens representativas de MET do material N-GONR/Au.



Fonte: presente estudo.

Nas imagens de TEM para a amostra N-GONR/Au, podemos observar uma boa incorporação das partículas na matriz carbonosa, onde as partículas metálicas apresentam boa dispersibilidade. Comparando com o material não dopado, GONR/Au, podemos identificar uma melhora no tamanho das partículas, obtendo partículas mais similares de tamanhos menores visando uma boa interação desse suporte com as NPs de Au. Além disso, não foi observada nenhuma mudança drástica na morfologia da superfície das matrizes carbonosas após a dopagem com nitrogênio, onde suas matrizes N-dopadas e não dopadas exibem nanoestruturas muito semelhantes.

Na Tabela 4, é apresentado um resumo das principais características dos nanocompósitos produzidos. O tamanho médio das partículas foi contabilizado e medido manualmente através do software ImageJ, onde foi realizado uma média para todos os materiais a partir de 200 partículas analisadas.

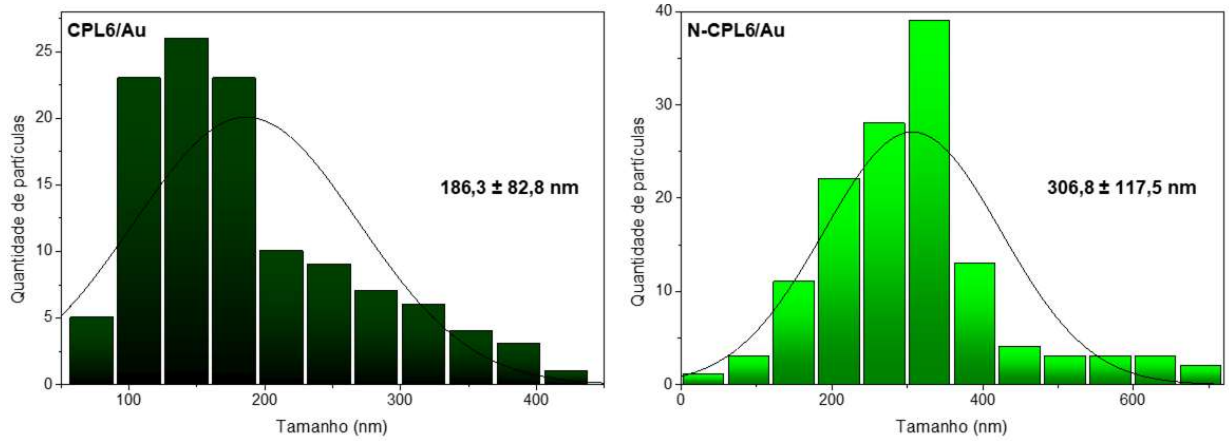
Tabela 4 - Principais características morfológicas e morfométricas dos nanocompósitos produzidos. Os valores de tamanho foram estimados a partir das imagens de MEV (Figuras 6-11).

Material	Dispersibilidade	Tamanho médio das partículas (nm)
CPL6/Au	baixa	$189,4 \pm 44,2$
N-CPL6/Au	média	$293,3 \pm 77,5$
CPXE2B/Au	alta	$59,3 \pm 11,3$
N-CPXE2B/Au	alta	$75,6 \pm 30,9$
GONR/Au	média	$160,3 \pm 30,7$
N-GONR/Au	baixa	$138,1 \pm 43,7$

Fonte: autoria própria.

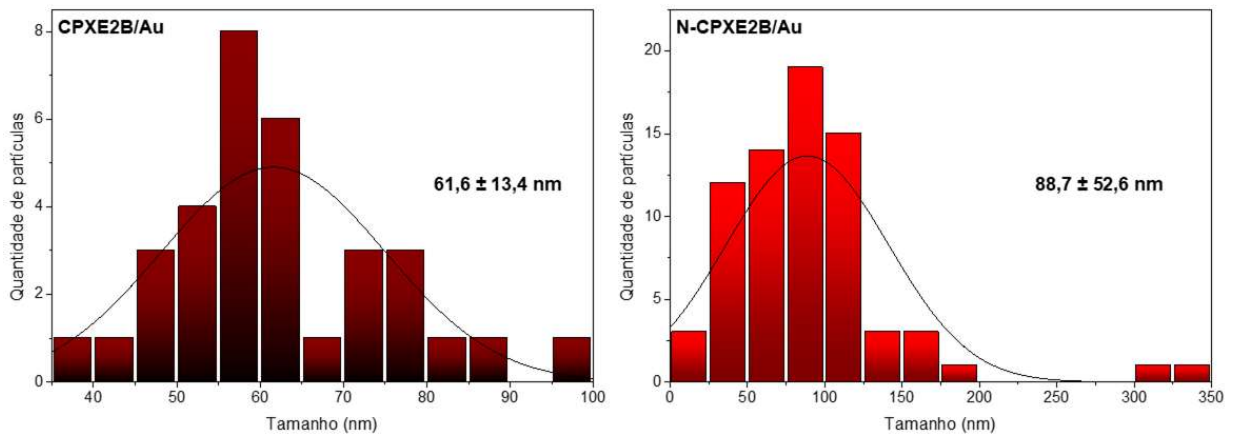
Nas figuras abaixo, podemos identificar o histograma de cada um dos materiais modificados, que apresentam o tamanho médio da partícula a partir da quantidade de partículas vs. o tamanho dessas partículas em nm. Avaliando os resultados, podemos perceber que as partículas apresentam diferentes tamanhos, não sendo uniformes. É identificado também uma distribuição não homogênea, já que os valores para desvio padrão são altos.

Figura 18 – Histograma das amostras CPL6/Au e N-CPL6/Au.



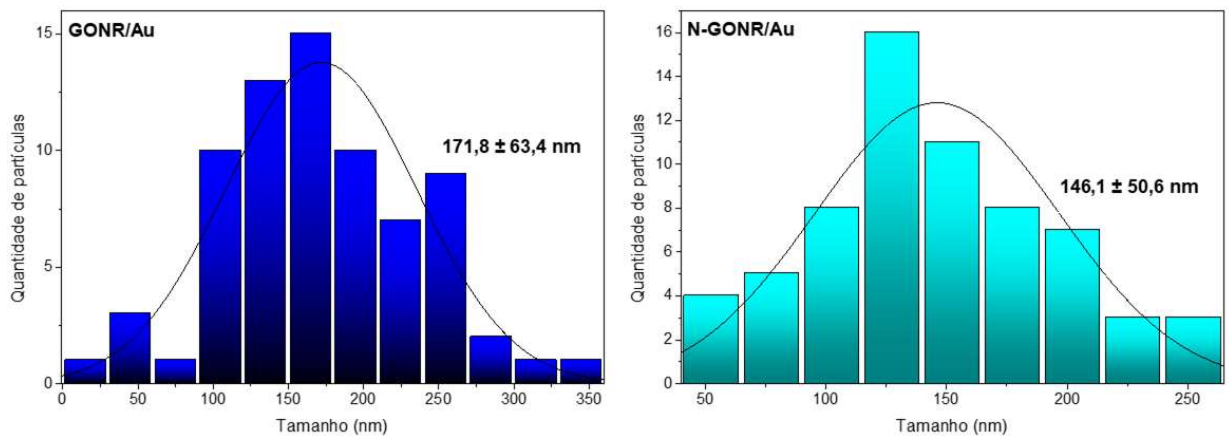
Fonte: presente estudo.

Figura 19 - Histograma das amostras CPXE2B/Au e N-CPXE2B/Au.



Fonte: presente estudo

Figura 20 - Histograma das amostras GONR/Au e N-GONR/Au.

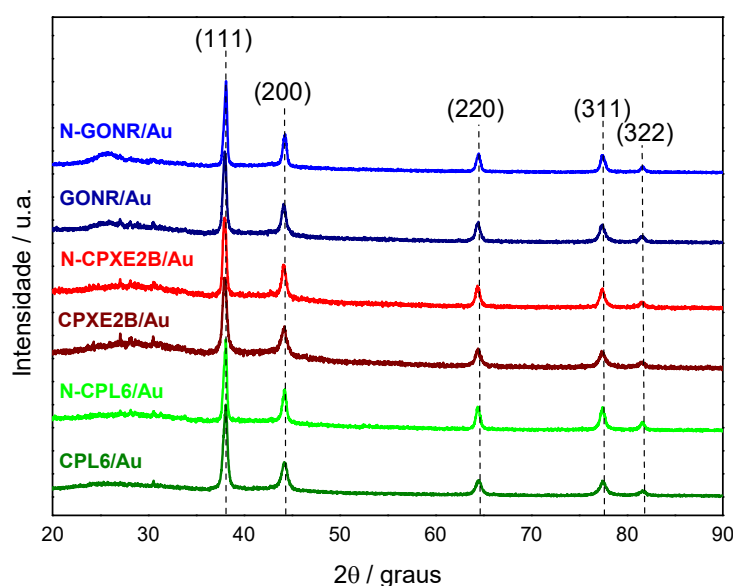


Fonte: presente estudo.

Dos materiais avaliados, o catalisador que apresentou o tamanho de partícula mais homogêneo foi o CPXE2B/Au, sendo essa uma vantagem para provocar melhorias em outros resultados.

Além da técnica de TEM, a característica cristalina para os diferentes nanocompósitos sintetizados foi investigada utilizando a técnica de difração de Raio-X (XRD). Os padrões de difração de raio-X obtidos são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Padrões de Difração de Raio-X (XRD) para as amostras de nanocompósitos produzidos.



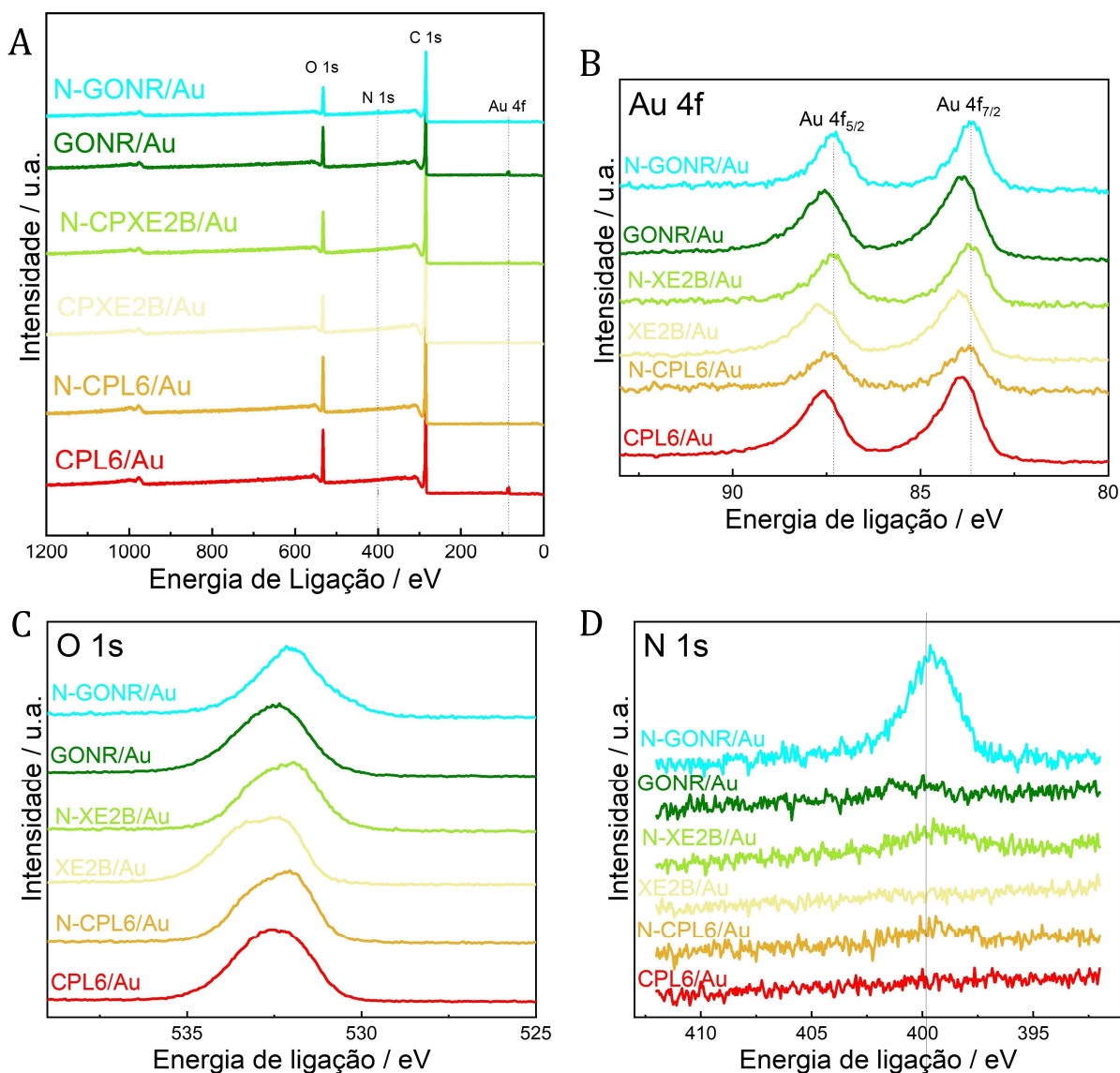
Fonte: presente estudo.

De maneira geral, a partir dos difratogramas apresentados na Figura 21, podemos observar a ausência de variação de picos (em termos de intensidade e alargamento) entre as amostras, sugerindo que os nanocompósitos de C/Au produzidos apresentam um empacotamento semelhante e que não há influência dos suportes carbonosos na fase cristalina das partículas de Au. Para todas as amostras é possível observar a presença de seis picos característicos, onde a banda no início, aproximadamente em $2\theta = 25^\circ$, é identificada para estruturas tipicamente atribuídas em materiais de carbono, que estão relacionadas ao plano (002) [98]. O pico em questão, pode ser mais visível para os eletrocatalisadores com base do material carbonoso GONR por conta da sua estrutura apresentar maior grafitação que os outros suportes carbônicos investigados neste estudo.

Os demais cinco picos de difração bem definidos correspondem aos planos: (111), (200), (220), (311) e (322), que estão relacionados à estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) do Au [95,96]. Como o pico para o plano 111 foi o mais intenso, significa que a amostra tem uma quantidade maior dessa orientação cristalográfica. A presença dos 5 planos cristalinos evidencia a característica policristalina das partículas de Au nos nanocompósitos.

Para compreendermos melhor os elementos, seus estados de oxidação e confirmar a presença dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanocompósitos produzidos, foram realizadas análises de XPS.

Figura 22 - Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para as amostras de nanocompósitos produzidos. (A) Espectro de varredura geral. (B) Espectro de alta resolução para a região Au 4f. (C) Espectro de alta resolução para a região O 1s. (D) Espectro de alta resolução para a região N 1s.



Fonte: presente estudo.

A partir dos espectros de varredura geral (Figura 22A) é possível observar que, para todos os nanocompósitos, apenas os picos referentes às regiões do Au 4f (em ~84 eV), C 1s (em 284,5 eV), N 1s (em 400,1 eV) e O 1s (em 532,5 eV) estão presentes [81], descartando a presença de qualquer contaminante nas amostras. A Figura 22B apresenta os espectros obtidos na região do Au 4f para os diferentes compósitos. A presença de Au é confirmada pela presença dos dois picos (com razão entre os picos de 4/3), atribuídos ao Au⁰ 4f_{7/2} e Au⁰ 4f_{5/2} que aparecem

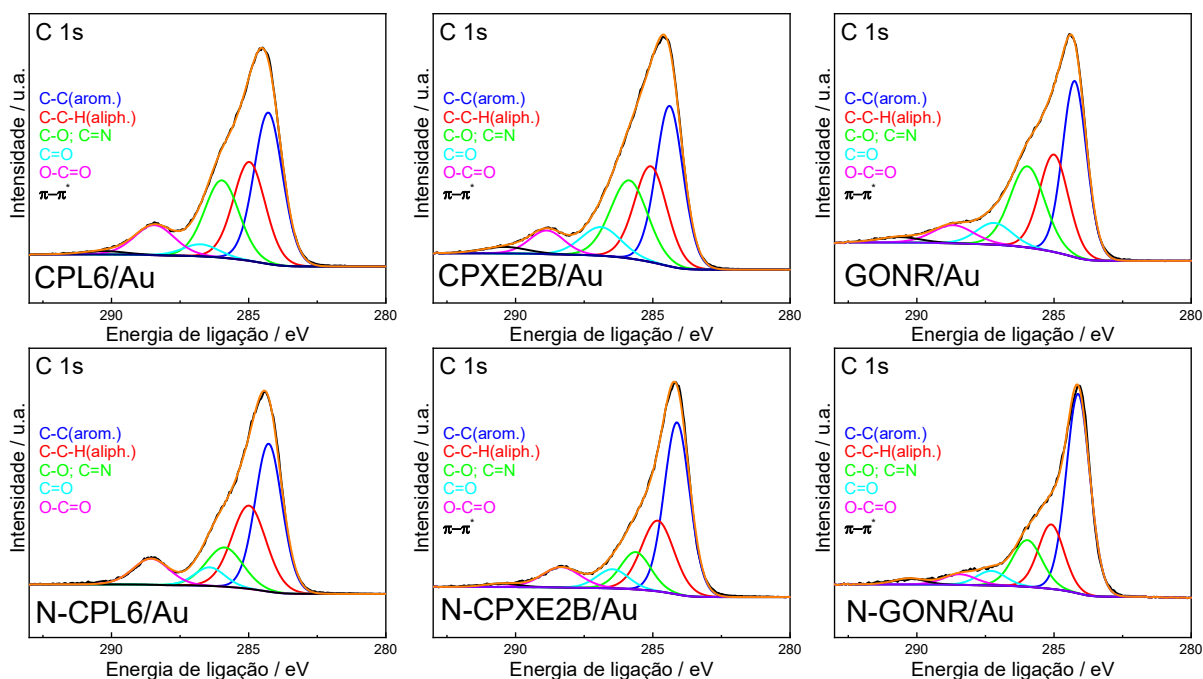
em ~ 84 e $87,0$ eV, respectivamente [81,99–102]. Outros pesquisadores têm sugerido que mudanças na posição dos picos $\text{Au}^0 4f_{7/2}$ e $\text{Au}^0 4f_{5/2}$ estão relacionadas a deslocamentos de cargas a partir do Au ou para o Au e que dependem da natureza eletrônica (eletronegatividade) das estruturas ao seu redor [103–107]. De forma geral, os picos $\text{Au}^0 4f_{7/2}$ e $\text{Au}^0 4f_{5/2}$ são bastante semelhantes para os seis materiais sintetizados, sugerindo estados de oxidação iguais. No entanto, é possível observar um pequeno deslocamento de $\sim 0,6$ eV para os picos $\text{Au}^0 4f_{7/2}$ e $\text{Au}^0 4f_{5/2}$ em direção de energias de ligação mais altas quando o material suporte usado foi o carbono CPXE2B. Este deslocamento pode ser atribuído à uma leve oxidação do Au em comparação aos demais materiais devido ao deslocamento de cargas do Au para os grupos eletronegativos presentes no suporte carbônico, o que sugere uma alta interação metal-suporte carbonoso [103–106]. Além disso, têm sido sugerido que a mudança na valência de metais pode acarretar diferença na atividade catalítica para a RRO [108]. Com relação a dopagem com N, a presença de grupamentos N (concomitante com a redução do teor de grupamentos oxigenados) no suporte carbônicos leva, no geral, a um ligeiro deslocamento dos picos de $\text{Au}^0 4f_{7/2}$ e $\text{Au}^0 4f_{5/2}$ para menores energias de ligação, sugerindo que as versões dopadas dos suportes carbônicos são capazes de deslocar cargas em direção aos centros metálicos.

A Figura 22C apresenta os espectros obtidos na região do O 1s para os diferentes compósitos. De forma geral, os picos são bastante semelhantes para os diferentes materiais sintetizados, principalmente entre CPL6/Au e GONR/Au. Embora não deconvoluído, o pico O 1s para CPXE2B/Au apresenta um alargamento em comparação com os demais compósitos que sugere um maior enriquecimento de ligações do tipo C-O-H e C-O-C.

A Figura 22D apresenta os espectros obtidos para a região do N 1s para os diferentes compósitos. De forma geral, é possível observar mais nitidamente a presença do pico de N em ~ 400 eV para a amostra N-GONR/Au, fato que está de acordo com os resultados observados nas análises EA. Para as demais amostras dopadas, apenas é possível observar um pico em comparação com as amostras não dopadas, sugerindo que o teor de cerca de 1% de N está praticamente no limite de sensibilidade da técnica.

A Figuras 23 apresenta os espectros obtidos na região do C 1s para os seis diferentes compósitos. De forma geral, os picos são bastante semelhantes para os três materiais sintetizados e puderam ser deconvoluídos em até seis picos tipicamente atribuídos às ligações C-C (arom.) (em ~ 284 eV), C-C-H (alif.) (em ~ 285 eV), C-O & C=N (em ~ 286 eV), C=O (em ~ 287 eV), COOH (em ~ 288 eV) e $\pi-\pi^*$ (em ~ 290 eV).

Figura 23 – Espectros de XPS de alta resolução da região C 1s obtidos para as amostras de nanocompósitos produzidos.



Fonte: presente estudo.

A Tabela 5 lista os percentuais desses grupamentos presentes em cada amostra. Os resultados revelam que os materiais CPL6 e CPXE2B apresentam um maior enriquecimento de ligações do tipo C-O-H e C-O-C, típicos de fenóis e epóxidos, enquanto que GONR apresenta maiores terminações do tipo C=O e COOH, que podem ser atribuídos a grupos quinonas e grupos carboxílicos presentes na superfície das nanofitas de óxido de grafeno [12,29,30]. Estudos têm sugerido que, com relação à seletividade para a formação de H_2O_2 , a presença de quinonas e epóxidos na superfície dos materiais carbonosos sejam os locais mais ativos para a redução de O_2 que leva à produção de H_2O_2 , [25–27,109–115]. Além disso, esses grupamentos atuam como pontos de ancoragem para a formação e distribuição de partículas metálicas sobre essas superfícies.

Tabela 5 – Tipos, posições e conteúdo percentual de grupos funcionais presentes nos nanocompósitos produzidos. Valores obtidos a partir dos espectros de XPS de alta resolução para a região C 1s apresentados na Figura 23.

Material	Grupamento	Posição (eV)	Conteúdo (%)
CPL6/Au	C-C (arom.)	284,3	36,3
	C-C-H (alif.)	285	26,5
	C-O; C=N	286	22,4
	C=O	286,8	3,6
	COOH	288,4	10,1
	π - π *	290,3	1,2
N-CPL6/Au	C-C (arom.)	284,3	40,7
	C-C-H (alif.)	285	29,3
	C-O; C=N	285,9	14,7
	C=O	286,4	5,7
	COOH	288,6	9,7
	π - π *	-	-
CPXE2B/Au	C-C (arom.)	284,4	34,4
	C-C-H (alif.)	285,1	24,7
	C-O; C=N	285,9	23,1
	C=O	286,9	9
	COOH	288,9	6,5
	π - π *	290,4	2,3
N-CPXE2B/Au	C-C (arom.)	284,1	47
	C-C-H (alif.)	284,8	24,9
	C-O; C=N	285,6	12,1
	C=O	286,5	6,5
	COOH	288,3	8,4
	π - π *	290,5	1,3
GONR/Au	C-C (arom.)	284,3	36,4
	C-C-H (alif.)	285	24,3
	C-O; C=N	286	24,3
	C=O	287,2	6,6
	COOH	288,7	6,4
	π - π *	290,6	2
N-GONR/Au	C-C (arom.)	284,1	54,1
	C-C-H (alif.)	285,1	19,1
	C-O; C=N	286	15,8
	C=O	287,3	4,9
	COOH	288,4	4
	π - π *	290,3	2,2

Fonte: Autoria própria.

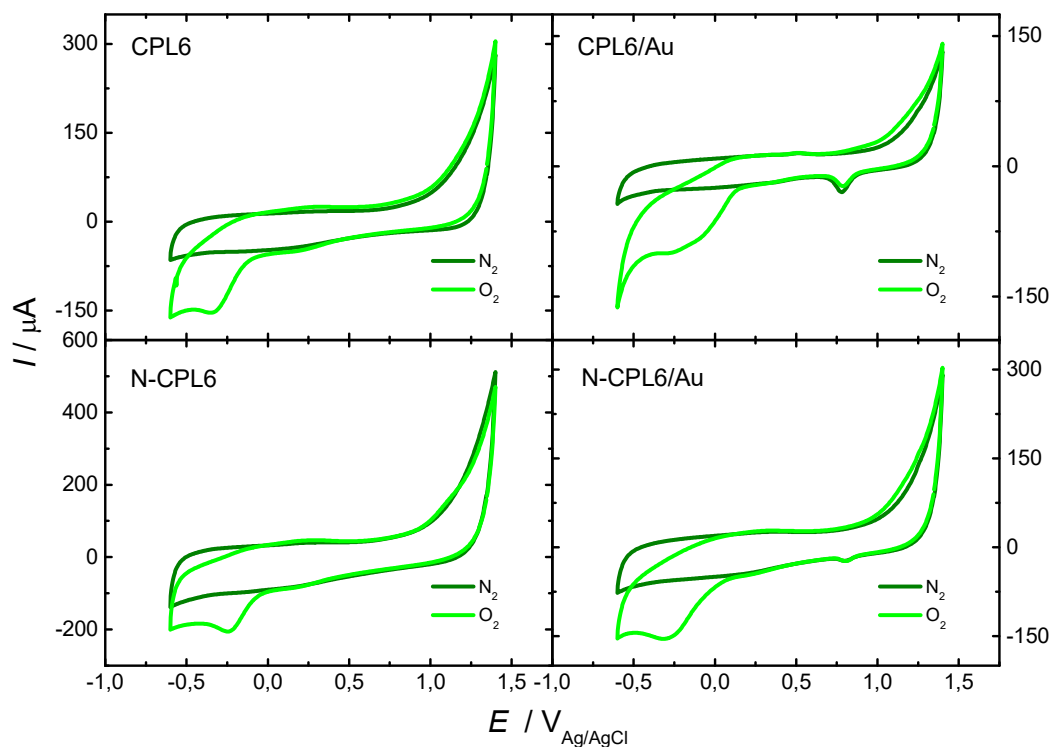
4.2 Estudo eletroquímico dos materiais sintetizados utilizando eletrodos de carbono vítreo

Após analisar os resultados obtidos a partir das caracterizações físico-químicas e entender como o Au está incorporado nas matrizes carbonáceas, foram realizados testes a fim de caracterizar o material eletroquimicamente e avaliar a atividade catalítica para a RRO. Dessa forma, os catalisadores sintetizados foram investigados usando o eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 em $\text{pH} = 2,5$; ajustado com H_2SO_4 e saturado com N_2 para garantir que não haja O_2 solubilizado no meio reacional e obtenha-se uma resposta apenas do material e, após, saturado com O_2 para avaliar a atividade catalítica frente a RRO.

Inicialmente, foram obtidas as respostas de voltametria cíclica sob 1) atmosfera inerte (N_2), onde se consegue estudar o comportamento eletroquímico, como processos superficiais de formação e redução de óxidos, bem como avaliar efeitos capacitivos da dupla camada elétrica dos materiais catalisadores sintetizados, e 2) com a solução saturada com O_2 , para avaliar a atividade catalítica para a redução de O_2 . Foi escolhido utilizar o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV) devido a sua reconhecida baixa atividade para a RRO em meio ácido. Embora não apresentado aqui, o perfil eletroquímico do CV foi semelhante ao reportado na literatura.

Nas Figuras 24-26 são apresentados os voltamogramas cíclicos onde obtidos para os materiais carbonáceos sem a presença de Au, comparados com os materiais carbonosos modificados com Au com ou sem a N-dopagem. A janela de potencial estudada se limitou na faixa de potencial de $-0,6$ a $1,4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, faixa esta que é esperada a ocorrência da RRO via $2e^-$ para a geração de H_2O_2 . Além do mais, a faixa de potencial escolhida impede a ocorrência das reações de evolução dos gases H_2 e O_2 .

Figura 24 - Voltamograma cíclico obtido em N₂ e O₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) na faixa de potencial de -0,6 a 1,4 V_{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 50 mVs⁻¹ para o eletrodo de carbono vítreo modificados com 200 µg cm⁻² das amostras CPL6 e N- CPL6 com e sem a modificação com Au.

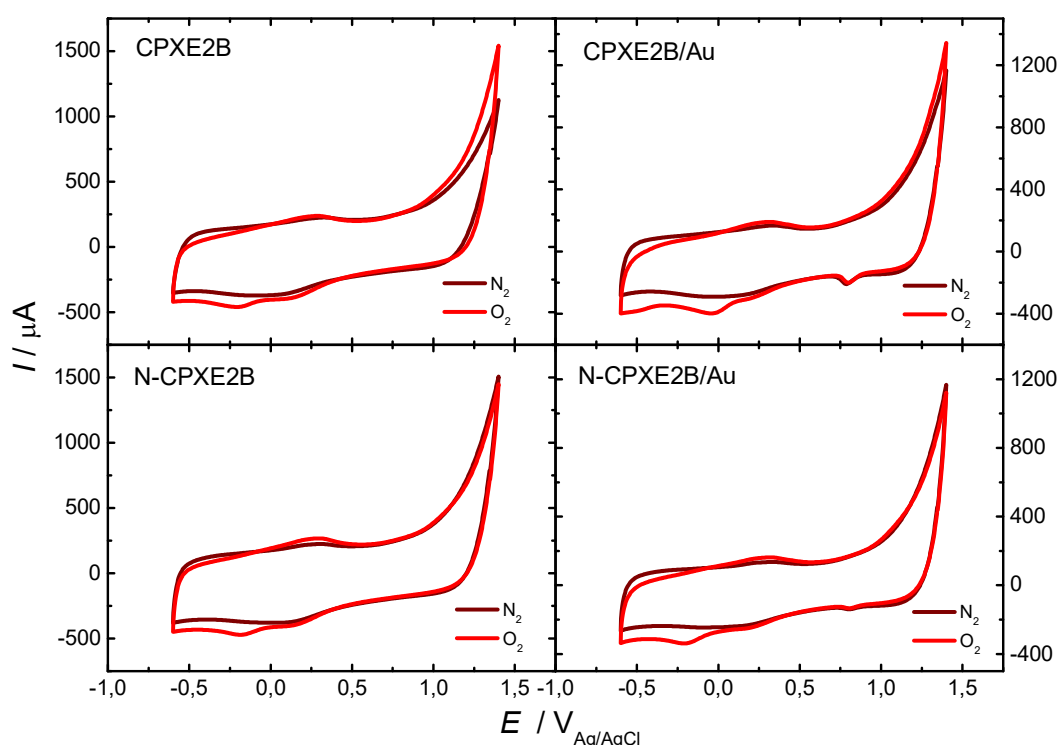


Fonte: presente estudo.

Nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 24 podemos observar que, quando a solução foi saturada com N₂, em geral, o mesmo perfil eletroquímico é obtido para os diferentes materiais que modificados ou não com Au. Os VCs para os materiais na ausência de Au revelam um comportamento predominantemente não faradáico relacionadas aos processos de carga e descarga da dupla camada elétrica, além de picos redox em torno de 0,3 V, que são relacionados a oxidação e redução de grupos quinona presente na superfície dos materiais carbônicos [116,117]. Ao comparar os dois meios de saturação, podemos visualizar adicionalmente um pico/onda na faixa de potencial próximo a ~0,0 V) quando a solução é saturada com O₂. Esse pico é referente à RRO e quanto mais próximo do potencial termodinamicamente esperado para a RRO ($E_{O_2-H_2O_2} \sim -0,37$ V vs Ag/AgCl, $E_{O_2-H_2O} \sim -0,93$ V vs Ag/AgCl) ocorrer, mais catalítico é o material catalisador. No caso dos catalisadores apresentados na Figura 24 é possível observar que esse pico muda de posição dependendo do catalisador, e aparece em um potencial mais positivo para os materiais modificados com Au do

que para os materiais carbonosos não modificados, sugerindo uma melhora da atividade catalítica para a RRO do material tanto para com como sem a N-dopagem. Dentre as quatro amostras analisadas, o material CPL6/Au apresentou o maior deslocamento para potenciais mais positivos, sugerindo superior atividade catalítica para a RRO.

Figura 25 - Voltamograma cíclico obtido em N_2 e O_2 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} K_2SO_4$ ($\text{pH} = 2,5 - H_2SO_4$) na faixa de potencial de $-0,6$ a $1,4 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ com velocidade de varredura em 50 mVs^{-1} para o eletrodo de carbono vítreo modificados com $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ das amostras de CPXE2B e N-CPXE2B com e sem a modificação com Au.

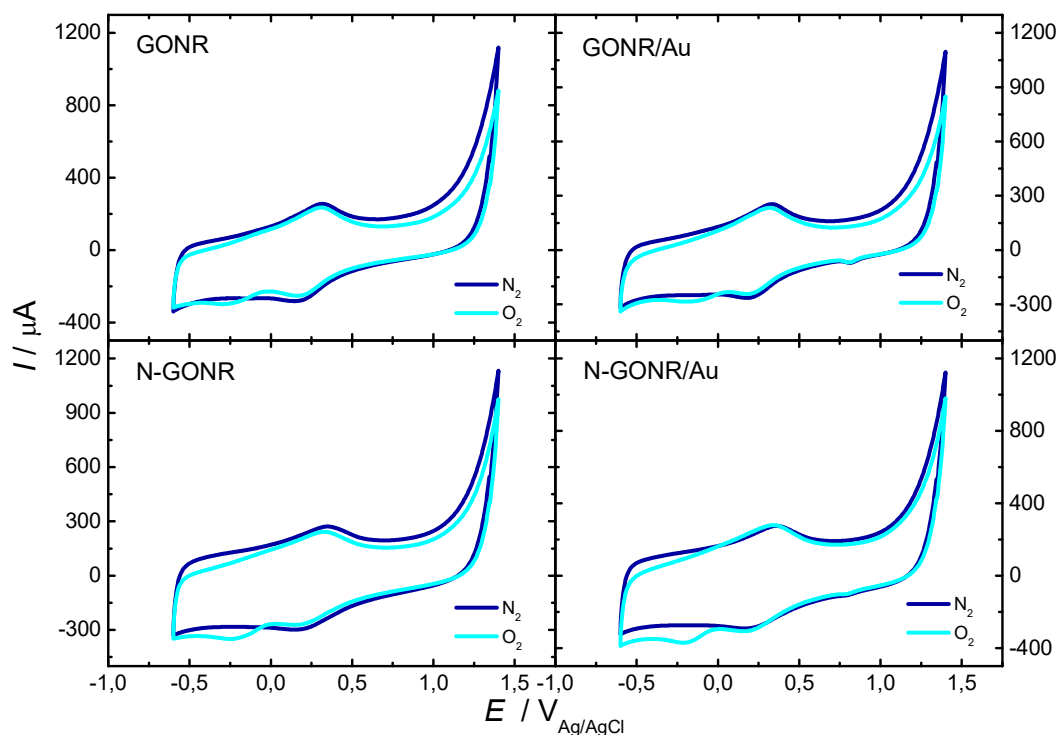


Fonte: presente estudo.

Comparando os dois carbonos amorfos do tipo Printex puros (CPL6 e CPXE2B), podemos perceber um perfil eletroquímico semelhante, o que indica que mesmo após a modificação, as propriedades do carbono não foram alteradas. Podemos identificar através do perfil voltamétrico que os valores de correntes do material CPXE2B, em relação ao CPL6, são mais elevados, fato que está relacionado à alta área superficial que o CPXE2B apresenta, pois de acordo com a equação de Randles-Sevcik, a área superficial eletroquímica é diretamente proporcional ao valor de corrente capacitiva, que está relacionada a capacidade de acumular carga na interface eletrodo-solução. Com relação a posição do pico da RRO, é possível que o

material CPXE2B/Au apresentou o pico de RRO em potenciais mais positivos que as demais amostras envolvendo os suportes CPXE2B e CPL6.

Figura 26 - Voltamograma cíclico obtido em N_2 e O_2 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} K_2SO_4$ ($\text{pH} = 2,5 - H_2SO_4$) na faixa de potencial de $-0,6$ a $1,4 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ com velocidade de varredura em 50 mVs^{-1} para o eletrodo de carbono vítreo modificados com $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ das amostras de suporte de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au.



Fonte: presente estudo.

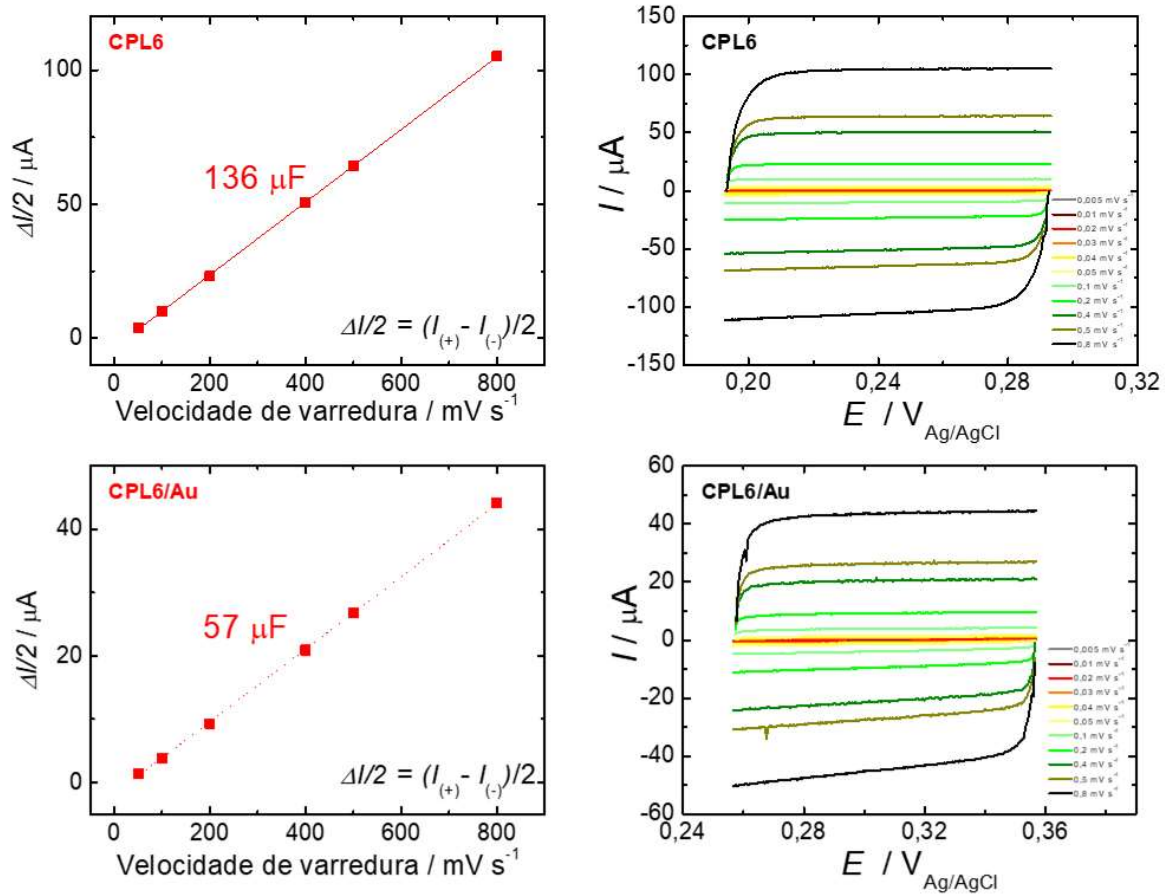
Dentre todos os materiais investigados, os materiais carbônicos CPXE2B e GONR apresentaram os maiores valores de correntes capacitivas. Isso pode ser explicado devido a dupla camada elétrica, a região formada pelas proximidades da interface dos materiais com a solução, acumulando carga quando o potencial é aplicado e funcionando como um capacitador elétrico mais eficiente que os demais materiais estudados [118]. Já sob condições saturadas de O_2 , é possível observar que, para as amostras envolvendo o suporte GONR (Figura 26), as correntes de redução do oxigênio surgem em potenciais abaixo de $\sim 0,0 \text{ V}$, sugerindo uma baixa atividade eletrocatalíticas destes materiais em comparação com os demais materiais investigados.

Como os picos de formação/redução de óxidos superficiais de Au não foram bem definidos durante as VCs obtidas em eletrólito saturado com N₂, os valores de área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) para os diferentes materiais foram estimados a partir do método da capacitância da dupla camada elétrica [90]. Para tanto, foram realizadas voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varredura em um intervalo de 100 mV centrado no potencial de circuito aberto (OCP) dos materiais. Os cálculos para a determinação da ECSA foram realizados a partir da capacitância eletroquímica no potencial de circuito aberto (OCP) dos materiais.

Os valores de corrente de pico médio foram obtidos a partir de voltamogramas cíclicos obtidos em 50 a 800 mV s⁻¹ em uma janela de potencial centrada no OCP. Durante as medições, o eletrodo de trabalho foi mantido em cada vértice potencial por 10 s antes de iniciar a próxima varredura.

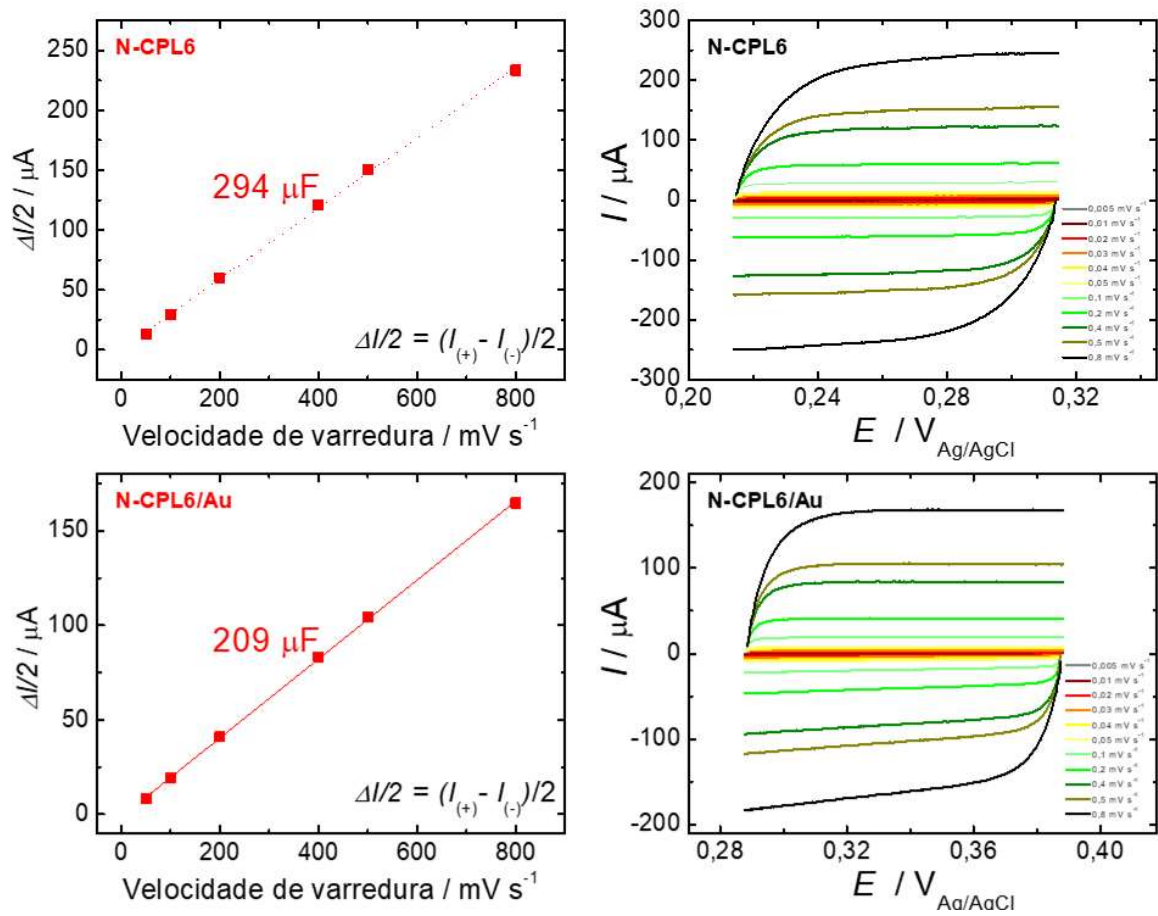
As curvas de voltametrias estão posicionadas na coluna direita e os gráficos que correlacionam os valores de corrente de pico *vs.* a velocidade varredura para cada material estudado na coluna esquerda, como podemos observar nas Figuras 27-32.

Figura 27 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) para as amostras de suporte CPL6 com e sem a modificação com Au.



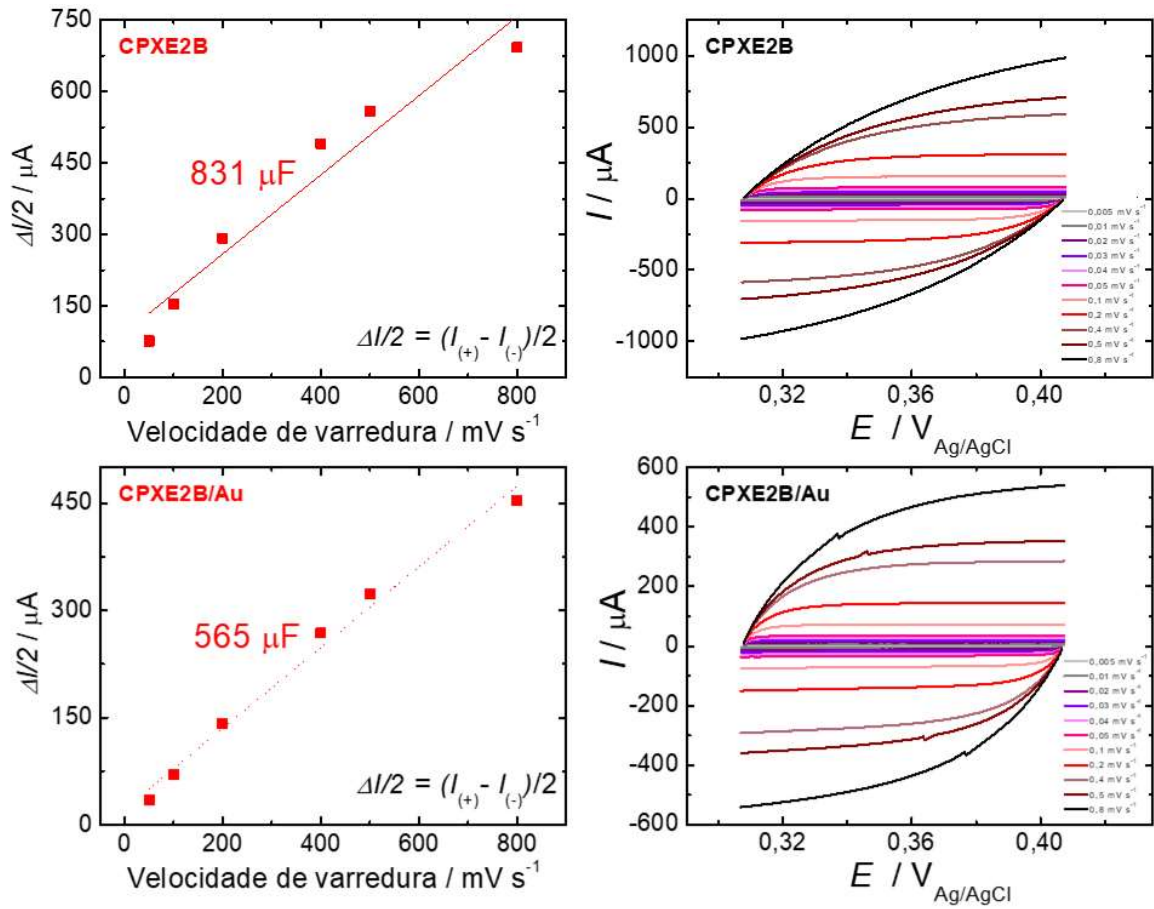
Fonte: presente estudo.

Figura 28 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) para as amostras de suporte N-CPL6 com e sem a modificação com Au.



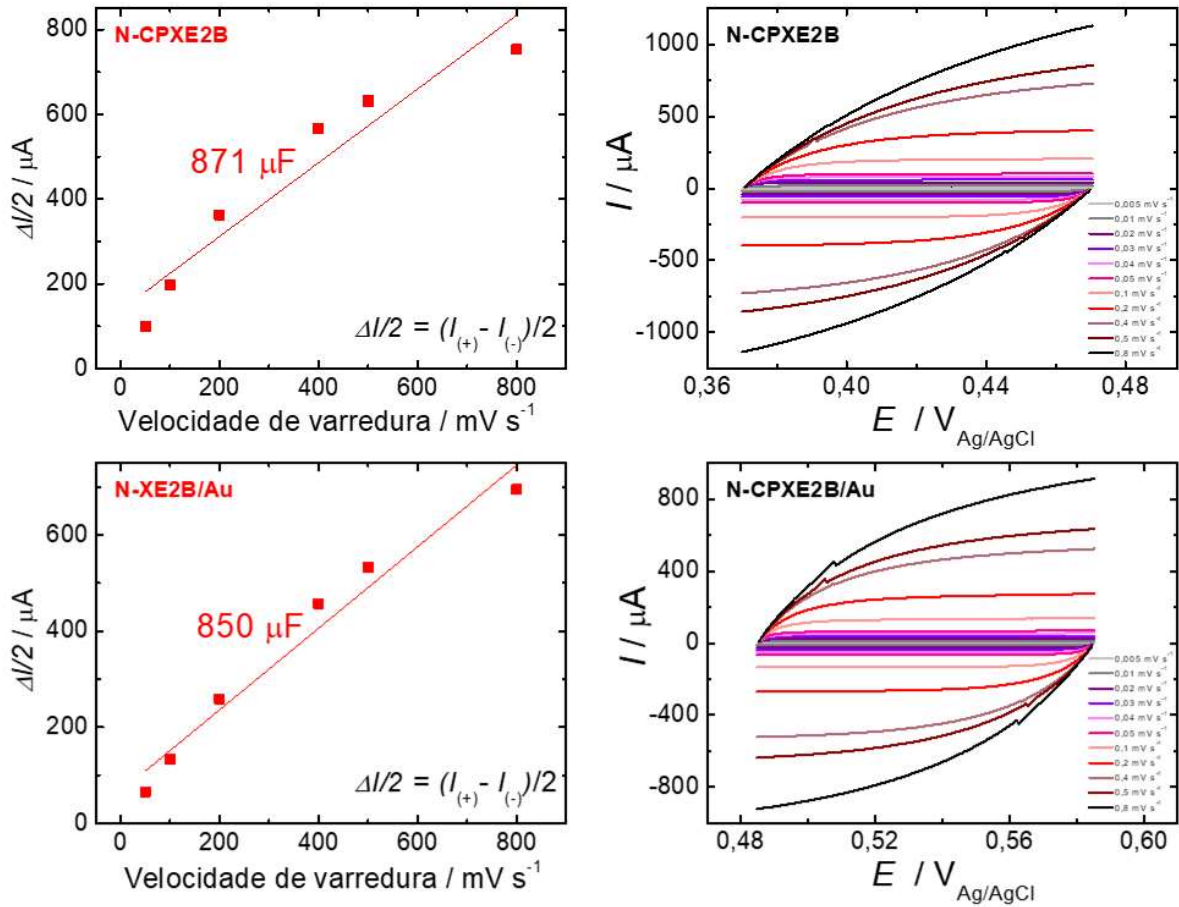
Fonte: presente estudo.

Figura 29 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) para as amostras de suporte CPXE2B com e sem a modificação com Au.



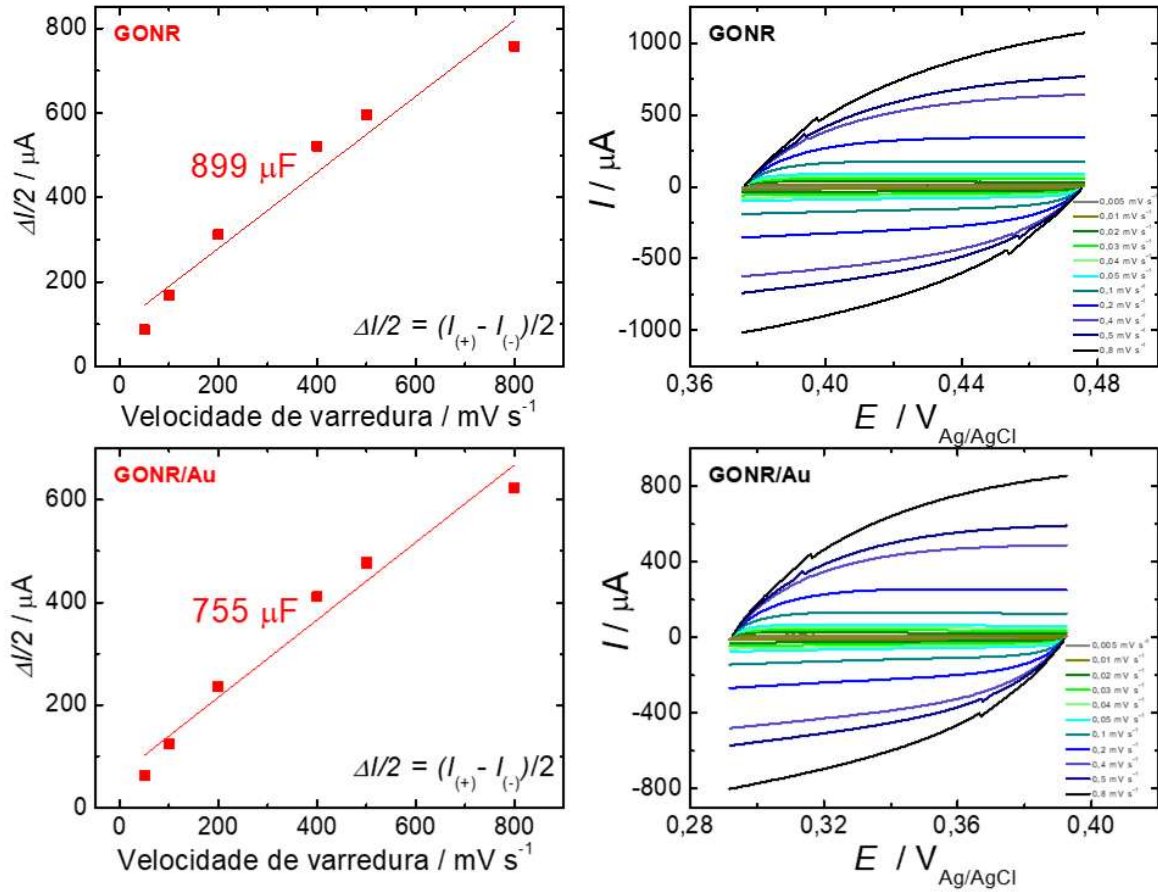
Fonte: presente estudo.

Figura 30 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) para as amostras de suporte N-CPXE2B com e sem a modificação com Au.



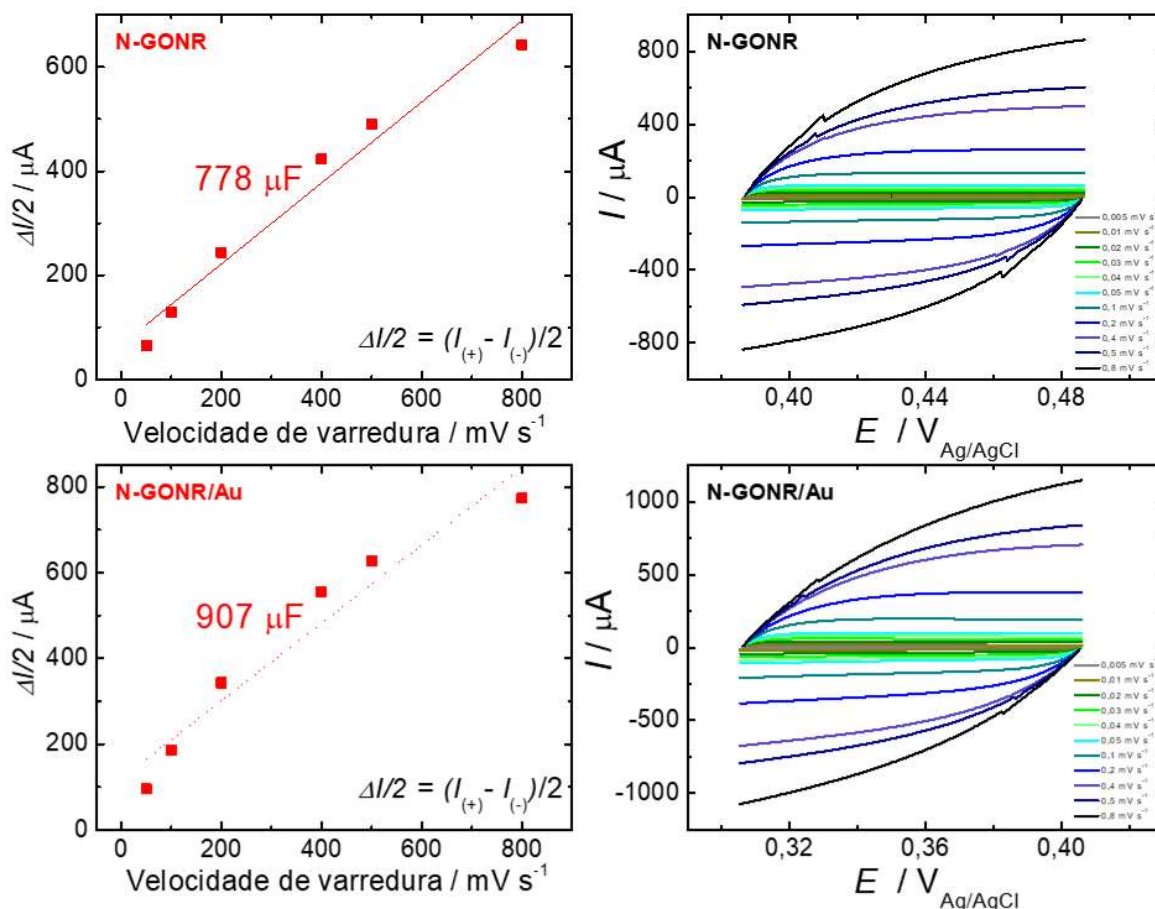
Fonte: presente estudo.

Figura 31 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N_2 em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) para as amostras de suporte GONR com e sem a modificação com Au.



Fonte: presente estudo.

Figura 32 - Valores de corrente de pico (médio) vs. a velocidade de varredura e voltametria cíclica saturados em N₂ em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) para as amostras de suporte N-GONR com e sem a modificação com Au.



Fonte: presente estudo.

O valor apropriado para determinar a capacitância da dupla camada é estimado a partir da inclinação das curvas “corrente de pico vs. velocidade varredura”, enquanto os valores de ECSA são estimados a partir da razão entre a capacitância medida pela capacitância específica do material, que nesse caso foi adotado como sendo 17 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para o carbono. Esse valor é baseado na literatura prévia e foi obtido considerando uma superfície plana de material carbônico em meio ácido. Na Tabela 6 são apresentados os resultados de capacitância e de ECSA para os diferentes materiais estudados.

Tabela 6 - Valores estimados de ECSA através da capacitância dos catalisadores.

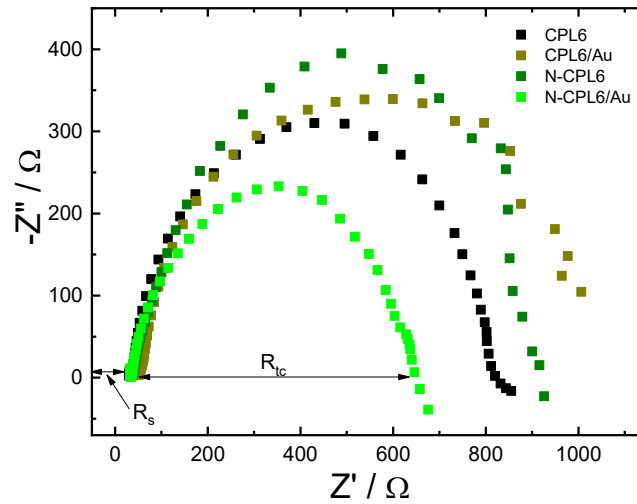
Catalisador	Capacitância (μF)	Capac. específica ($\mu\text{F cm}^{-2}$) *	ECSA (cm^2)
CPL6	136	17	8
CPL6/Au	57	17	3,3
N-CPL6	294	17	17,3
N-CPL6/Au	209	17	12,3
CPXE2B	831	17	48,9
CPXE2B/Au	565	17	33,2
N-CPXE2B	871	17	51,23
N-CPXE2B/Au	850	17	50
GONR	899	17	52,9
GONR/Au	755	17	44,4
N-GONR	778	17	45,8
N-GONR/Au	907	17	53,3

Fonte: autoria própria.

De acordo com a Tabela 6, os suportes carbonosos avaliados que apresentaram os maiores valores de capacitância e de ECSA foram GONR e CPXE2B. Com exceção da amostra N-GONR, quando os materiais carbônicos foram modificados com as NPs de Au, em geral, os valores de capacitância e de ECSA diminuíram, o que pode estar relacionado com a formação de partículas de Au com tamanhos relativamente grandes (~220 nm em média).

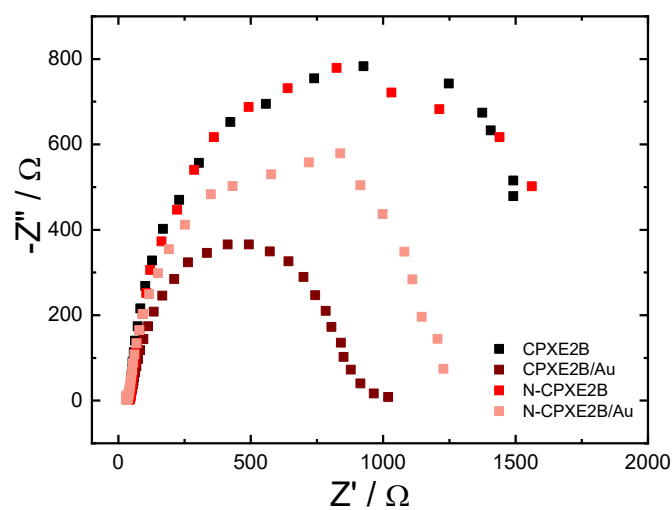
Ensaio de EIS foram realizados com o intuito de estudar a interface eletrodo-solução dos materiais carbonosos, bem como estimar a resistência à transferência de carga. A partir dos gráficos de Nyquist apresentados nas Figuras 33-35 é possível observar que os materiais N-CPXE2B/Au e CPL6 apresentaram uma transferência de carga (R_{tc}) menor em comparação com o material GONR/Au.

Figura 33 – Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de CPL6 e N-CPL6 com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) saturado em O_2 .



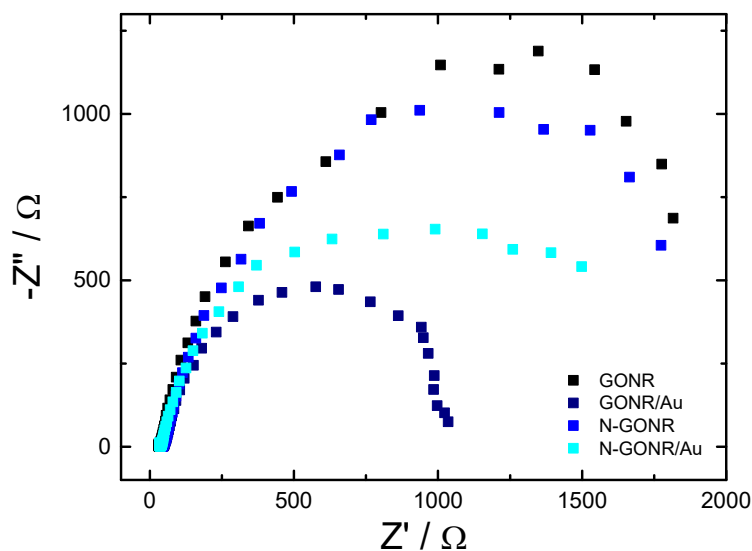
Fonte: presente estudo.

Figura 34 - Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de CPXE2B e N-CPXE2B com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) saturado em O_2 .



Fonte: presente estudo.

Figura 35 - Diagrama de Nyquist para os materiais suportados de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au. Os resultados foram obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) saturado em O_2 .



Fonte: presente estudo.

A alta resistência à transferência de carga (R_{tc}) observada para GONR/Au pode ser atribuído a alta quantidade de grupos funcionais oxigenados e alto efeito capacitivo, o que conseqüentemente diminui sua condutividade [61]. No caso do material N-CPL6/Au, sua mais facilitada transferência de carga pode ser relacionada a presença de grupos funcionais associados a uma alta área superficial, capaz de potencializar a transferência de elétrons, aumentando a condutividade do material.

Os valores de resistência da solução (R_s) e de transferência de carga (R_{tc}) calculados com base no circuito equivalente para os diferentes catalisadores são apresentados na Tabela 7, para uma melhor comparação. De maneira geral, quando a versão dopada do suporte carbônico foi utilizada (na ausência de Au), não foram observadas significativas mudanças para os valores de R_{tc} . Para as amostras contendo Au, apenas N-CPL6/Au apresentou uma diminuição no valor de R_{tc} em comparação com a versão não-dopada (CPL6/Au), sugerindo que o processo de dopagem de CPL6, facilita a transferência de carga quando combinado com estruturas de Au. Para as demais amostras, as versões não dopadas (CPXE2B/Au e GONR/Au) apresentaram valores de R_{tc} em média 32% menores que as versões dopadas (N-CPXE2B/Au e N-GONR/Au).

Tabela 7 - Valores estimados da resistência da solução (R_s) e de transferência de carga (R_{tc}) para os diferentes catalisadores. Valores estimados a partir das Figuras 33-35.

Catalisador	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)
CPL6	32,5	823
CPL6/Au	50,2	1028
N-CPL6	34,4	955
N-CPL6/Au	34,2	653
CPXE2B	32,4	1660
CPXE2B/Au	36,8	925
N-CPXE2B	36,9	1670
N-CPXE2B/Au	32,7	1282
GONR	32,3	1960
GONR/Au	44,7	1048
N-GONR	42,5	1904
N-GONR/Au	35,8	1937

Fonte: autoria própria.

Com o intuito de avaliar a atividade e seletividade catalítica dos materiais perante a RRO, foram registradas voltametrias de varredura linear hidrodinâmica utilizando eletrodos do tipo RRDE. Os valores das correntes registrados no eletrodo de disco, onde encontra-se a microcamada dos materiais estudados, estão relacionados com a RRO. No anel, foi aplicado um potencial constante de (1,1 V) favorável a oxidação do H_2O_2 eventualmente formado durante a RRO no disco. O método hidrodinâmico induz o fluxo de moléculas de O_2 dissolvidas no seio da solução para o disco do eletrodo onde é reduzido. Devido a rotação, os produtos formados (H_2O ou H_2O_2) no disco são direcionados radialmente para o eletrodo, caso H_2O_2 seja gerado, ele é oxidado e, então, gerará uma resposta de corrente de oxidação observada no eletrodo de anel.

Então, nas figuras de voltametrias de varredura linear hidrodinâmica para cada um dos suportes carbonosos abaixo podemos identificar a parte superior sendo as correntes detectadas

pelo anel (corrente de oxidação) e a parte inferior, os valores de correntes de redução obtidas no disco. A relação entre as correntes, nos permite uma avaliação qualitativa da eficiência (seletividade em termos percentuais) de H_2O_2 e sobre a transferência de elétrons. Os fatores interessantes para serem analisados nas curvas são os valores do potencial de início da RRO que varia de acordo com a eletrocatalise do material e os valores para seletividade que serão apresentados em seguida.

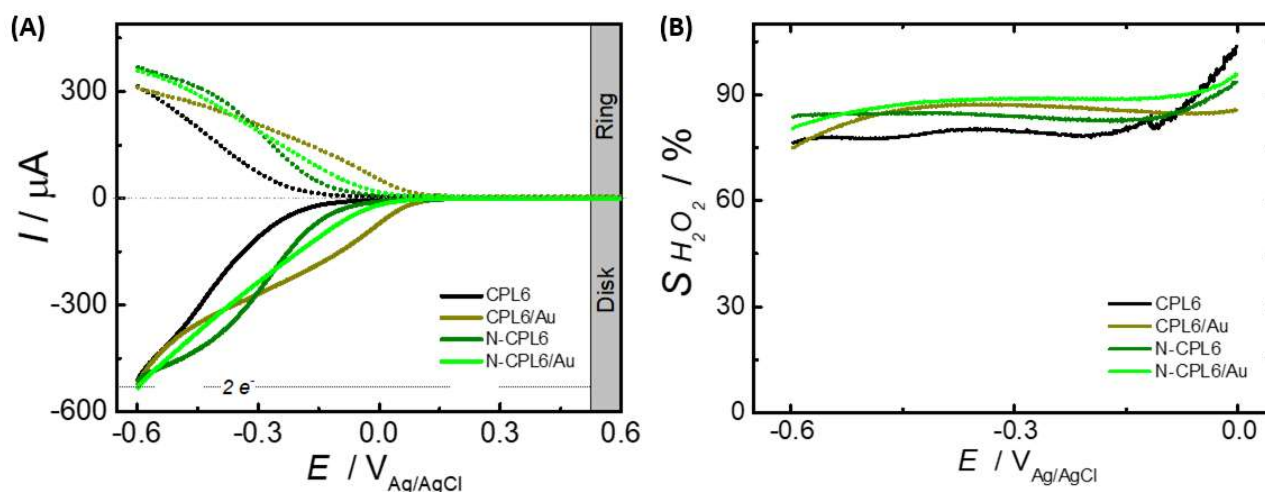
Avaliando os resultados das curvas de voltametria hidrodinâmica para a RRO (Figuras 36-38), onde as correntes foram calculadas através da área geométrica do eletrodo de carbono vítreo ($0,2475 \text{ cm}^2$), percebemos a diferença e os impactos causados na ativação da RRO pela presença das NPs de Au nas diferentes matrizes carbônicas puras. Em geral, os eletrodos modificados apenas com as matrizes carbônicas puras possuem perfil eletrocatalítico parecido, porém inferior aos materiais modificados com Au, que apresentam menor sobrepotencial. No entanto, podemos observar que as curvas VLH para o anel sugerem que todas as três matrizes sejam seletivas para a produção de H_2O_2 .

Com o intuito do estudo em avaliar o emprego de diferentes materiais carbonosos como matrizes e que as especificidades dos materiais podem contribuir de diferente maneira na eletrocatalise da RRO, podemos entender que cada propriedade apresentada no estudo também contribui, mas ao mesmo tempo enquanto uma propriedade pode estar prejudicando, outra pode estar beneficiando em um efeito sinérgico a favor da RRO.

A fim de avaliar os resultados para a seletividade dos materiais, obtivemos os dados do RRDE correspondente durante a RRO em potenciais variados e observamos os resultados representados nas figuras abaixo, tanto para comparação entre todos os materiais estudados, como para a comparação entre os materiais modificados ou não da mesma matriz de carbono.

Dessa forma, nas Figuras 36-38 são apresentadas as curvas de VLH e a seletividade para a RRO nos materiais estudados, para as matrizes carbônicas puras e os nanocompósitos carbono/Au.

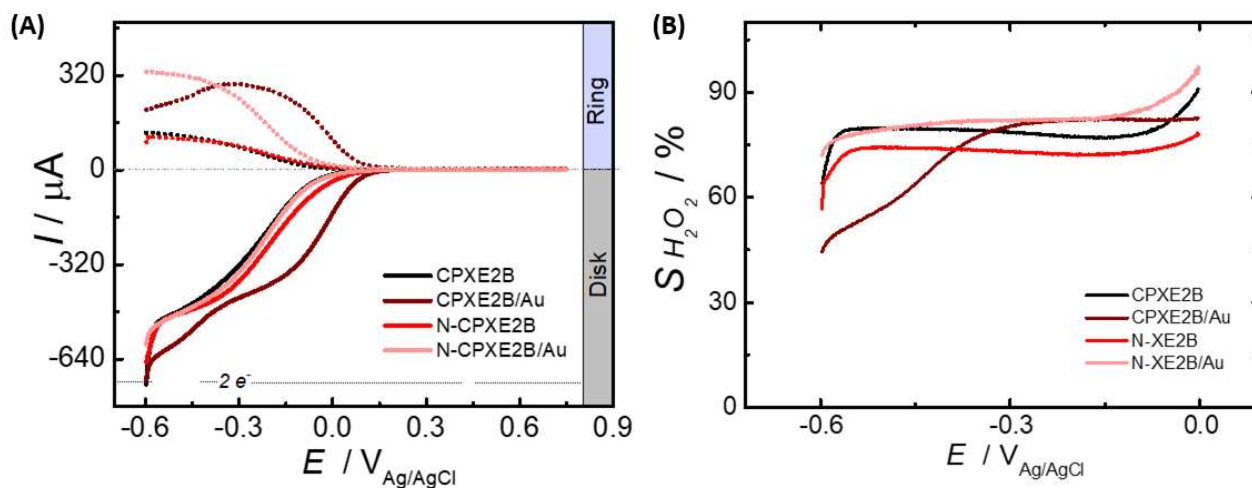
Figura 36 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de CPL6 e N-CPL6 com e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) na faixa de potencial de -0,6 V à 0,75 V_{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 5,0 mVs⁻¹.



Fonte: presente estudo.

Ao comparar os resultados electrocatalíticos para a produção de H₂O₂ nos catalisadores a base de CPL6, podemos perceber a evolução dos materiais modificados com Au em relação aos não modificados. O carbono puro CPL6 apresenta um potencial de início de -0,1 V e o material CPL6/Au apresenta ~0,08 V, melhorando o efeito catalítico do material. A versão dopada de CPL6 (N-CPL6/Au) não apresentou ganhos catalíticos em comparação com o CPL6/Au. Com relação a seletividade para a formação de H₂O₂, em geral, todas as amostras apresentaram valores similares (em torno de 85%).

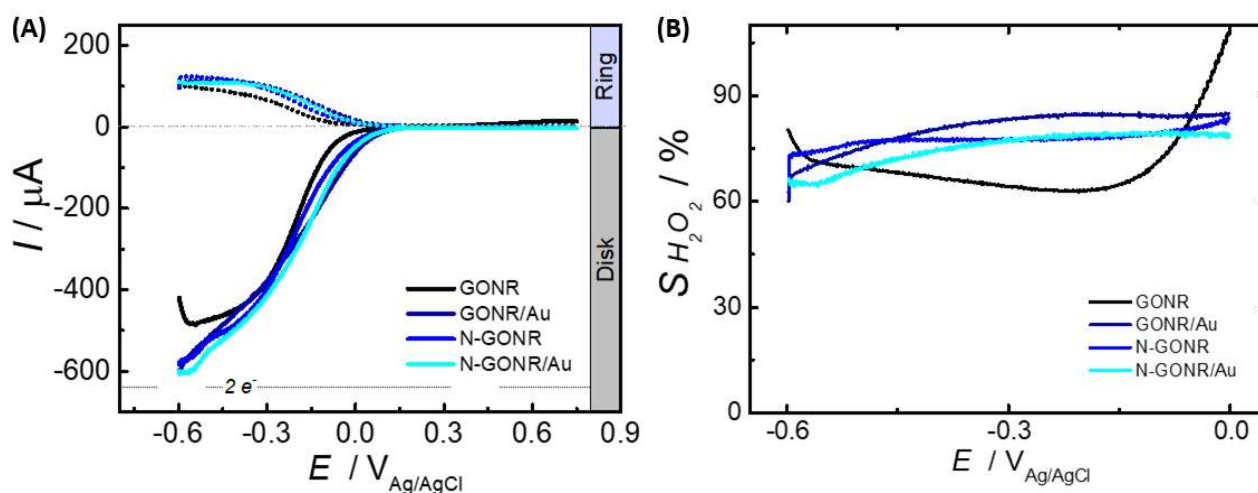
Figura 37 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de CPXE2B e N-CPXE2B com e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 2,5 - \text{H}_2\text{SO}_4$) na faixa de potencial de $-0,6 \text{ V}$ à $0,75 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ com velocidade de varredura em $5,0 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: presente estudo.

Em relação aos eletrodos modificados com os nanocompósitos C/Au, o material catalisador que se mostrou mais ativo para a RRO foi a matriz de carbono CPXE2B modificada com Au (CPXE2B/Au), sendo um catalisador eficiente e possibilitando a eletrogeração de H_2O_2 com menor consumo energético, uma vez que apresentou um potencial de início de $\sim -0,12 \text{ V}$, enquanto GONR/Au e CPL6/Au apresentaram potenciais de início de $\sim -0,085$ e $\sim -0,08 \text{ V}$, respectivamente.

Figura 38 – (A) Voltametria de Varredura Linear Hidrodinâmica e (B) Perfil do estudo de seletividade comparativa entre os materiais suportados de GONR e N-GONR com e sem a modificação com Au através do controle hidrodinâmico na velocidade de 900 rpm em solução 0,1 mol L⁻¹ K₂SO₄ (pH = 2,5 – H₂SO₄) na faixa de potencial de -0,6 V à 0,75 V_{Ag/AgCl} com velocidade de varredura em 5,0 mVs⁻¹.



Fonte: presente estudo.

Comparando os resultados entre as matrizes de CPXE2B e GONR, as duas se mostraram como sendo superfícies mais ativas para RRO, uma vez que mostraram curvas VLH para o disco mais positivas em relação ao potencial em comparação à matriz CPL6. A atividade electrocatalítica superior apresentada por CPXE2B e GONR podem estar relacionadas ao 1) maior número de grupos funcionais presentes nessas matrizes que, conseqüentemente, geram um maior número de sítios ativos para a RRO, assim como 2) dos mais altos valores de ECSA gerados por essas duas matrizes, que favorecem o contato do eletrólito (e reagentes) na interface eletrodo-solução, facilitando a RRO em comparação com CPL6.

Dos valores obtidos, os materiais estudados (de matriz pura ou modificada) apresentam elevada seletividade para produção de H₂O₂. O material electrocatalisador onde foi encontrada alta seletividade para a RRO foi o N-CPL6/Au (88,1%). Os valores de seletividade para os materiais modificados estudados estão descritos na Tabela 8.

Mesmo o material N-CPL6/Au apresentando um maior valor para a seletividade de acordo com os resultados da Figura 31, o material que apresentou a melhor combinação de atividade electrocatalítica e seletividade foi o CPXE2B/Au, sendo o material que se destacou no presente estudo. O fato de CPXE2B/Au ter apresentado uma menor seletividade em comparação aos demais catalisadores investigados pode ser atribuído a sua alta área superficial,

que dificulta o H_2O_2 formado a se difundir para o eletrólito, fato que aumenta a probabilidade do H_2O_2 ser reduzido para formar H_2O . Dessa forma, acreditamos que um estudo variando o carregamento total de catalisador (de $200 \mu\text{g cm}^{-2}$ para valores menores) poderia otimizar os valores de seletividade para a formação de H_2O_2 .

Através dos testes para os materiais ativos frente a RRO e que apresentam alta seletividade, uma perspectiva futura é estudar as variações nas sínteses em busca de melhorar os resultados eletroquímicos do catalisador. Um resumo das propriedades eletroquímicas e dos principais valores alcançados nas análises podem ser encontrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Informações sobre o carregamento de Au, tamanho das partículas, área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA), resistência de transferência de carga (R_{ct}), atividade e seletividade da RRO para as amostras de suporte de carbono/Au.

Catalisador	Carregamento de Au ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Tamanho das NPs (nm)	ECSA (cm^2)	R_{ct} ($\text{k}\Omega$)	Início RRO (mV)	Seletividade de para H_2O_2 (%)
CPL6/Au	25,6	$189,4 \pm 44,2$	3,3	1028	80	84,9
N-CPL6/Au	26,6	$293,3 \pm 77,5$	12,3	653	9	88,1
CPXE2B/Au	26,7	$59,3 \pm 11,3$	33,2	925	120	73,2
N-CPXE2B/Au	26,6	$75,6 \pm 30,9$	50	1282	25	82,3
GONR/Au	28,2	$160,3 \pm 30,7$	44,4	1048	85	80,7
N-GONR/Au	24,2	$138,1 \pm 43,7$	53,3	1637	70	75,1

Fonte: autoria própria.

O melhor desempenho eletrocatalítico para a eletroprodução de H_2O_2 , onde o potencial da RRO se inicia mais próxima a valores positivos e apresenta um menor consumo energético foi apresentado pelo nanocompósito CPXE2B/Au, que pode estar atribuído a um conjunto de fatores tais como: 1) alta área superficial do suporte carbônico e 2) a mais alta interação metal-suporte (evidenciada pelo deslocamento do pico do orbital 4f para o Au), que ambos contribuíram para uma maior incorporação de Au ($\sim 27 \mu\text{g cm}^{-2}$), uma ampla distribuição de nanopartículas de Au de tamanhos menores (~ 60 nm) sobre a superfície do suporte carbônico e uma transferência de carga mais facilitada em comparação aos demais nanocompósitos produzidos.

Portanto, observando a eficiência catalítica através de uma ordem, podemos atribuir $\text{CPXE2B/Au} > \text{GONR/Au} > \text{CPL6/Au} > \text{N-GONR/Au} > \text{N-CPXE2B/Au} > \text{N-CPL6/Au}$ e para a ordem de maior seletividade para H_2O_2 via dois elétrons $\text{N-CPL6/Au} > \text{CPL6/Au} > \text{N-CPXE2B/Au} > \text{GONR/Au} > \text{N-GONR/Au} > \text{CPXE2B/Au}$.

Os valores de R_{ct} que apresentam menor resistência pode estar ligados à sua estrutura com grupos funcionais oxigenados e a alta área superficial, o que conseqüentemente aumenta sua transferência de elétrons, levando a um aumento de condutividade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo na síntese de eletrocatalisadores com nanopartículas de Au suportadas em materiais carbonosos visando a eletrogeração de H_2O_2 a partir da redução do oxigênio apresenta resultados notórios de eletrocatalise visando a minimização do sobrepotencial e maior seletividade dos materiais. Essa melhora complementada através da modificação com Au na eficiência da RRO foram atribuídas ao sinergismo da alta área superficial, ao carregamento, à morfologia, à dispersão, ao tamanho das partículas e aos tipos de grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais após avaliações sobre suas propriedades estruturais e físico-químicas.

Dentre os materiais estudados, foi observada uma grande eficiência no material CPXE2B, que apresenta uma alta área superficial, o que pode ser relacionado com o número de sítios ativos na superfície, conforme visto na ECSA. Essa alta área de superfície eletroquimicamente ativa pode influenciar no deslocamento de potencial na RRO para valores mais positivos, o que o torna um sítio ativo energético ideal para a adsorção de O_2 , que contribui também para uma maior eletrogeração de H_2O_2 via RRO.

Como visto nas caracterizações morfológicas e morfométricas, o material CPXE2B/Au obteve os melhores resultados devido ao efeito de interação metal-suporte, que causou uma maior dispersibilidade das NPs de Au, que também contribui para alcançar pequenos tamanhos de partículas e uma facilitada transferência de carga.

É notório ressaltar que o material em questão é pouco relatado na literatura como um material eletrocatalisador para a RRO, os estudos sobre o material devem ser mais aprofundados, a fim de se explorar melhor sobre suas propriedades.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MONTORO, L. A.; DE FREITAS, R. P.; SILVA, H.; SINISTERRA, R. D.; DOS SANTOS, E. N. Disinfectant products to face the pandemic COVID-19. **Rev. Virtual Quim.**, Rio de Janeiro, v. 12, p. 1-285, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200089.
- 2 FORTUNATO, G. V.; KRONKA, M. S.; DOS SANTOS, A. J.; LEDENDECKER, M.; LANZA, M. R. V. Low Pd loadings onto Printex L6: synthesis, characterization and performance towards H₂O₂ generation for electrochemical water treatment technologies. **Chemosphere**, Oxford, v. 259, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127523.
- 3 YANG, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; ARNARSON, L.; SILVIOLI, L.; ČOLIĆ, V.; FRYDENDAL, R.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L.. Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂ : a focus on the catalysis. **ACS Catal.**, Washington, v. 8, p. 4064–4081, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.8b00217.
- 4 JIANG, Y.; NI, P.; CHEN, C.; LU, Y.; YANG, P.; KONG, B.; FISHER, A.; WANG, X. Selective electrochemical H₂O₂ production through two-electron oxygen electrochemistry. **Adv. Energy Materials**, Weinheim, v. 8, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201801909.
- 5 PFLEIDERER, G; RLEDL, H. J. **Production of hydrogen peroxide**. US 2158525A. Depósito: 1939. DOI: 10.1016/s0958-2118(02)80183-5.
- 6 CHOI, C. H.; KWON, H. C.; YOON, S.; SHIN, H.; KIM, H.; CHOI, M. Hydrogen peroxide synthesis via enhanced two-electron oxygen reduction pathway on carbon-coated pt surface. **J. Phys. Chem. C**, Washington, v. 118, p. 30063–30070, 2018. DOI:10.1021/jp5113894.
- 7 FORTUNATO, G. V. **Influência no carregamento de paládio, da distância interpartículas e da presença de íons cloreto na produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2019.
- 8 GIL, M. J.; SOTO, A. M.; USMA, J. I.; GUTIÉRREZ, O. D. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments, **Prod. + Limpia**, v. 7, n. 2, p. 52–73, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2023.
- 9 MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters, **Appl. Catal. B: environ.**, Amsterdam, v. 202, p. 217–261, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- 10 DOS SANTOS, A. J.; COSTA, E. C. T. A.; DA SILVA, D. R.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical advanced oxidation processes as decentralized water treatment technologies to remediate domestic washing machine effluents. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Heidelberg, v. 25, p. 7002–7011, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1039-2.
- 11 CARNEIRO, J. F.; PAULO, M. J.; SIAJ, M.; TAVARES, A. C.; LANZA, M. R. V. Zirconia on reduced graphene oxide sheets: synergistic catalyst with high selectivity for

H₂O₂ electrogeneration. **ChemElectroChem.**, Weinheim, v. 4, p. 508–513, 2017. DOI: 10.1002/celec.201600760.

12 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; KRONKA, M. S.; GOULART, L. A.; VERÍSSIMO, N. C.; MASCARO, L. H.; SANTOS, M. C.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Catalysis of oxygen reduction reaction for H₂O₂ electrogeneration: the impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties, **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 392, p. 56–68, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.09.020.

13 YANG, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; ARNARSON, L.; SILVIOLI, L.; ČOLIĆ, V.; FRYDENDAL, R.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I. E. L. Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂: a focus on the catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, p. 4064–4081, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.8b00217.

14 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M. **Aperfeiçoamento da eletrossíntese de peróxido de hidrogênio: desenvolvimento e aplicação de catalisadores a base de materiais carbonáceos modificados**. 2022. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

15 APPLEBY, A. J.; SAVY, M.; CARO, P. The role of transition element multiple spin crossover in oxygen transport and electroreduction in porphyrin and phthalocyanine structures, **J. Electroanal. Chem.**, Lauseanne, v. 111, p. 91–96, 1980. DOI: 10.1016/S0022-0728(80)80078-7.

16 FORTUNATO, G. V. **Reação de redução de oxigênio eficientemente eletrocatalisada por Pt eletrodepositado sobre grafeno ou nanofitas de grafeno**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2015.

17 WROBLOWA, H. S.; YEN-CHI-PAN, RAZUMNEY, G. Electroreduction of oxygen. **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, Lausanne, v. 69, p. 195–201, 1976. DOI: 10.1016/s0022-0728(76)80250-1.

18 JIRKOVSK, J. S.; PANAS, I.; AHLBERG, E.; HALASA, M.; ROMANI, S.; SCHI, D. J. Single atom hot-spots at Au À Pd nanoalloys for electrocatalytic H₂O₂ production. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, p. 19432–19441, 2011. DOI: 10.1021/ja206477z.

19 FORTUNATO, G. V.; PIZZUTILO, E.; MINGERS, A. M.; KASIAN, O.; CHEREVKO, S.; CARDOSO, E. S. F.; MAYRHOFER, K. J. J.; MAIA, G.; LEDENDECKER, M. Impact of palladium loading and interparticle distance on the selectivity for the oxygen reduction reaction toward hydrogen peroxide. **J. Phys. Chem. C.**, Washington, v. 122, p. 15878–15885, 2018. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b04262.

20 NICOLL, W. D.; SMITH, A. F. Stability of dilute alkaline solutions of hydrogen peroxide. **Ind. Eng. Chem.**, Washington, v. 47, p. 2548–2554, 1955. DOI: 10.1021/ie50552a051.

21 MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. C.; ANTONIN, V. S.; LANZA, M. R. V.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Surface and catalytical effects on treated carbon materials for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrocatalysis**, New York, v. 7, p. 60–69, 2016. DOI: 10.1007/s12678-015-0279-5.

- 22 ZHOU, W.; MENG, X.; GAO, J.; ALSHAWABKEH, A. N. Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review, **Chemosphere**, Oxford, v. 225, p. 588–607, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.042.
- 23 ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; DE SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; CALEGARO, M. L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. **J. Carbon N. Y.**, New York, v. 49, p. 2842–2851, 2011. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.014.
- 24 DEROCO, P. B.; MELO, I. G.; SILVA, L. S. R.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Carbon black supported Au–Pd core-shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor. **Sensors Actuators B: chem.**, Lausanne, v. 256, p. 535–542, 2018. DOI: 10.1016/j.snb.2017.10.107.
- 25 MAMTANI, K.; JAIN, D.; DOGU, D.; GUSTIN, V.; GUNDUZ, S.; CO, A. C.; OZKAN, U. S. Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CN_x) in acidic media. **Appl. Catal. B: environ.**, Amsterdam, v. 220, p. 88–97, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.07.086.
- 26 OGOKE, O.; ZHANG, H.; WANG, L.; DAI, L.; WU, G.; SANTANDREU, A.; KELLOGG, W.; GUPTA, S.; OGOKE, O.; ZHANG, H.; WANG, H.-L.; DAI, L. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 29, p. 83–110, 2016. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.12.032.
- 27 ZHANG, H.; LV, K.; FANG, B.; FORSTER, M. C.; DERVIŞOĞLU, R.; ANDREAS, L. B.; ZHANG, K.; CHEN, S. Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons, **Electrochim. Acta.**, Oxford, v. 292, p. 942–950, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.175.
- 28 QUÍLEZ-BERMEJO, J.; MELLE-FRANCO, M.; SAN-FABIÁN, E.; MORALLÓN, E.; CAZORLA-AMORÓS, D. Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: an experimental and computational approach. **J. Mater. Chem. A.**, Cambridge, v. 7, p. 24239–24250, 2019. DOI: 10.1039/c9ta07932g.
- 29 CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. V.; MAIA, G. Modification of C, O, and N groups for oxygen reduction reaction on an electrochemically stabilized graphene nanoribbon surface. **J. Phys. Chem. C.**, Washington, v. 123, p. 16308–16316, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04422.
- 30 CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. V.; PALM, I.; KIBENA-PÖLDSEPP, E.; GRECO, A. S.; JÚNIOR, J. L. R.; KIKAS, A.; MERISALU, M.; KISAND, V.; SAMMELSELG, V.; TAMMEVESKI, K.; MAIA, G. Effects of N and O groups for oxygen reduction reaction on one- and two-dimensional carbonaceous materials. **Electrochim. Acta.**, Oxford, v. 344, p. 136052, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136052.

- 31 KRONKA, M.S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; MIRA, L.; DOS SANTOS, A. J.; FORTUNATO, G. V.; LANZA, M. R. V. Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogeneration. **Mater. Chem. Phys.**, Lausanne, v. 267, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124575.
- 32 VERDAGUER-CASADEVALL, A.; DEIANA, D.; KARAMAD, M.; SIAHROSTAMI, S.; MALACRIDA, P.; HANSEN, T. W.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDOR, I.; STEPHENS, I. E. L. Trends in the electrochemical synthesis of H₂O₂: enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering. **Nano Letters**, Washington, v. 14, p. 1603–1608, 2014.
- 33 PIZZUTILO, E.; FREAKLEY, S. J.; CHEREVKO, S.; VENKATESAN, S.; HUTCHINGS, G. J.; LIEBSCHER, C. H.; DEHM, G.; MAYRHOFER, K. J. J. Gold-palladium bimetallic catalyst stability: consequences for hydrogen peroxide selectivity. **ACS Catal.**, Washington, v. 7, p. 5699–5705, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b01447.
- 34 YIN, H.; TANG, H.; WANG, D.; GAO, Y.; TANG, Z. Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction. **ACS Nano**, Washington, v. 6, p. 8288–8297, 2012. DOI: 10.1021/nn302984x.
- 35 ANTOLINI, E.; ZIGNANI, S. C.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. Palladium-based electrodes: a way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 56, p. 2299–2305, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.101.
- 36 PIZZUTILO, E.; KASIAN, O.; CHOI, C.H.; CHEREVKO, S.; HUTCHINGS, G. J.; MAYRHOFER, K. J. J.; FREAKLEY, S. J. Electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide on Au-Pd nanoparticles: From fundamentals to continuous production. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 683, p. 436–442, 2017. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.01.071.
- 37 PIZZUTILO, E.; FREAKLEY, S. J.; GEIGER, S.; BALDIZZONE, C.; MINGERS, A.; HUTCHINGS, G. J.; MAYRHOFER, K. J. J.; CHEREVKO, S. Addressing stability challenges of using bimetallic electrocatalysts: the case of gold–palladium nanoalloys. **Catal. Sci. Technol.**, Cambridge, v. 7, p. 1848–1856, 2017. DOI: 10.1039/C7CY00291B.
- 38 HUANG, M.; ZHANG, J.; WU, C.; GUAN, L. Networks of connected Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes as superior catalysts for methanol electrooxidation. **J. Power Sources**, Amsterdam, v. 342, p. 273–278, 2017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.054.
- 39 SONG, X.; GAO, L.; LI, Y.; MAO, L.; YANG, J.-H. A sensitive and selective electrochemical nitrite sensor based on glassy carbon electrode modified with cobalt phthalocyaninesupported Pd nanoparticles. **Anal. Methods.**, Cambridge, 2017. DOI: 10.1039/C7AY01004D.
- 40 WAN, Q.; LIU, Y.; WANG, Z.; WEI, W.; LI, B.; ZOU, J.; YANG, N. Graphene nanoplatelets supported metal nanoparticles for electrochemical oxidation of hydrazine. **Electrochem. Commun.**, New York, v. 29, p. 29–32, 2013. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.01.007.

- 41 XIA, J.; FU, Y.; HE, G.; SUN, X.; WANG, X. Core-shell-like Ni-Pd nanoparticles supported on carbon black as a magnetically separable catalyst for green Suzuki-Miyaura coupling reactions. **Applied Catal. B: environ.**, Amsterdam, v. 200, p. 39–46, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.066.
- 42 ZENG, J.; SUN, S.; ZHONG, J.; LI, X.; WANG, R.; WU, L.; WANG, L.; FAN, Y. Pd nanoparticles supported on copper phthalocyanine functionalized carbon nanotubes for enhanced formic acid electrooxidation. **Int. J. of Hydrogen Energy**, Oxford v. 9, p. 2–10, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.048.
- 43 ANTOLINI, E. Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance. **Appl. Catal. B: environ.**, Amsterdam, v. 181, p. 298–313, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.08.007.
- 44 LI, Y.; LI, Q.; WANG, H.; ZHANG, L.; WILKINSON, D.P.; ZHANG, J. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. **Electrochem. Energy Rev.**, London, v. 2, p. 518–538, 2019. DOI: 10.1007/s41918-019-00052-4.
- 45 CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; GONÇALVES, R.; GUARALDO, T. T.; PAIVA R. S.; PEREIRA, E. C.; LANZA, M. R. V. Oxygen reduction reaction: Semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black. **J. Carbon N. Y.**, New York, v. 156, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.036.
- 46 CARNEIRO, J. F.; TREVELIN, L. C.; LIMA, A. S.; MELONI, G. N.; BERTOTTI, M.; HAMMER, P.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Synthesis and Characterization of ZrO₂/C as electrocatalyst for oxygen reduction to H₂O₂. **Electrocatalysis**, New York, v. 8, p. 189–195, 2017. DOI: 10.1007/s12678-017-0355-0.
- 47 VALIM, R. B. **Estudo do comportamento eletroquímico de carbono Printex 6L modificado com 2-tercbutil-9,10-antraquinona e 2-etil-9,10-antraquinona para a eletrogeração de H₂O₂ em meio ácido.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 48 BARROS, W. R. P.; WEI, Q.; ZHANG, G.; SUN, S.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe₃O₄ nanoparticles supported on Printex carbon and Graphene. **Electrochim. Acta**, Oxford, v. 162, p. 263–270, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.175.
- 49 XIA, Y.; SHANG, H.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.; HU, X. Electrogenation of hydrogen peroxide using phosphorus-doped carbon nanotubes gas diffusion electrodes and its application in electro-Fenton. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 840, p. 400–408, 2019. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.04.009.
- 50 KRONKA, M. S.; SILVA, F. L.; MARTINS, A. S.; ALMEIDA, M. O.; HONÓRIO, K. M.; LANZA, M. R. V. Tailoring the ORR selectivity for H₂O₂ electrogeneration by modification of Printex L6 carbon with 1,4-naphthoquinone: a theoretical, experimental and environmental application study. **Mater. Adv.**, Weinheim, v. 1, p. 1318–1329, 2020. DOI: 10.1039/d0ma00290a.

51 XU, Y.; BAI, H.; LU, G.; LI, C.; SHI, G. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble. **J. Am. Chem. Society**, Washington, p. 5856–5857, 2008.

52 SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S.I.; SEAL, S. Graphene based materials: past, present and future. **Prog. Mater. Sci.**, Oxford, v. 56, p. 1178–1271, 2011. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.

53 FORTUNATO, G. V.; DE LIMA, F.; MAIA, G. Oxygen-reduction reaction strongly electrocatalyzed by Pt electrodeposited onto graphene or graphene nanoribbons. **J. Power Sources**, Amsterdam, v. 302, p. 247–258, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.069.

54 MACHADO, B. F.; SERP, P. Graphene-based materials for catalysis. **Catal. Sci. Technol.**, Cambridge, v. 2, p. 54–75, 2012. DOI: 10.1039/c1cy00361e.

55 DE SOUZA, M. K. R.; DOS SANTOS, E.; CARDOSO, F.; FORTUNATO, G. V.; LANZA, M. R. V. NAZÁRIO, C. E.; ZANONI, M. V. B.; MAIA, G.; CARDOSO, J. C. Combination of Cu-Pt-Pd nanoparticles supported on graphene nanoribbons decorating the surface of TiO₂ nanotube applied for CO₂ photoelectrochemical reduction. **J. Environ. Chem. Eng.**, Oxford, v. 9, p. 105803, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105803.

56 KAMAT, P. V.; Graphene-based nanoarchitectures anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. **J. Phys. Chem. Lett.**, Washington, v. 1, p. 520–527, 2010. DOI: 10.1021/jz900265j.

57 MEZZAVILLA, S.; CHEREVKO, S.; BALDIZZONE, C.; PIZZUTILLO, E.; POLYMEROS, G.; MAYRHOFER, K.J.J. Experimental methodologies to understand degradation of nanostructured electrocatalysts for PEM fuel cells: advances and opportunities. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 3, p. 1524–1536, 2016. DOI: 10.1002/celec.201600170.

58 PIZZUTILLO, E.; GEIGER, S.; GROTE, J.-P.; MINGERS, A.; MAYRHOFER, K.J.J.; ARENZ, M.; CHEREVKO, S. On the need of Improved Accelerated Degradation Protocols (ADPs): examination of platinum dissolution and carbon corrosion in half-cell tests. **J. Electrochem. Soc.**, Pennington, v. 163, 2016. DOI: 10.1149/2.0731614jes.

59 ANTONIN, V. S.; PARREIRA, L. S.; AVEIRO, L. R.; SILVA, F. L.; VALIM, R. B.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. W@Au nanostructures modifying carbon as materials for hydrogen peroxide electrogeneration. **Electrochim. Acta.**, Oxford, v. 231, p. 713–720, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.192.

60 BARROS, W.R.P. **Degradação eletroquímica dos corantes alimentícios amarantho e tartrazina utilizando H₂O₂ eletrogerado in situ em eletrodo de difusão gasosa (EDG) modificado com ftalocianina de cobalto (II) e cobre (II)**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

61 LIMA, F.; FORTUNATO, G. V.; MAIA, G. A Remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted

graphene using $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and O_2 as redox probes, **RSC Adv.**, Cambridge, p. 9550–9560, 2013. DOI: 10.1039/c3ra40412a.

62 DE LIMA, F.; MAIA, G. Oxidized/reduced graphene nanoribbons facilitate charge transfer to the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox couple and towards oxygen reduction. **Nanoscale**, Cambridge, v. 7, p. 6193–6207, 2015. DOI: 10.1039/C5NR01123J.

63 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 80, p. 1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.

64 KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, B. R.; MALLOUK, T. E.; CHIZHIK, S. A.; BUZANEVA, E. V.; GORCHINSKIY, A. D. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chem. Mater.**, Washington, v. 11, p. 771–778, 1999. DOI: 10.1021/cm981085u.

65 FORTUNATO, G. V.; PIZZUTILO, E.; CARDOSO, E.S.F.; LANZA, M.R.V.; KATSOUNAROS, I.; FREAKLEY, S.J.; MAYRHOFER, K.J.J.; MAIA, G.; LEDENDECKER, M. The oxygen reduction reaction on palladium with low metal loadings: The effects of chlorides on the stability and activity towards hydrogen peroxide. **J. Catal.**, San Diego, v. 389, p. 400–408, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.06.019.

66 PRITCHARD, J.; KESAVAN, L.; PICCININI, M.; HE, Q.; TIRUVALAM, R.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; CARLEY, A. F.; EDWARDS, J. K.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilization. **Langmuir**, Washington, v. 26, p. 16568–16577, 2010. DOI: 10.1021/la101597q.

67 KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **J. Catal.**, San Diego, v. 250, p. 264–273, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.06.011.

68 SIAHROSTAMI, S.; VERDAGUER-CASADEVALL, A.; KARAMAD, M.; DEIANA, D.; MALACRIDA, P.; WICKMAN, B.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; PAOLI, E.A.; FRYDENDAL, R.; HANSEN, T.W.; CHORKENDORFF, I.; STEPHENS, I.E.L.; ROSSMEISL, J. Enabling direct H_2O_2 production through rational electrocatalyst design. **Nat. Mater.**, Berlin, v. 12, p. 1137–1143, 2013. DOI: 10.1038/nmat3795.

69 FORTUNATO, G. V.; VENARUSSO, L. B.; MAIA, G. Large platinum structures as promising catalysts for the oxygen-reduction reaction. **ChemElectroChem.**, Weinheim, v. 1, p. 625–636, 2014. DOI: 10.1002/celec.201300100.

71 PATTERSON, R. K. Automated pregl-dumas technique for determining total carbon, hydrogen, and nitrogen in atmospheric aerosols. **Anal. Chem.**, Washington, v. 45, p. 605–609, 1973. DOI: 10.1021/ac60325a050.

72 CHILDS, C. E.; HENNER, E. B. A direct comparison of the Pregl, Dumas, Perkin-Elmer, and Hewlett-Packard(F&M) carbon-hydrogen-nitrogen procedures, **Microchem. J.**, Amsterdam, v. 15, p. 590–597, 1970. DOI: 10.1016/0026-265X(70)90102-5.

- 73 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2. ed. Grahamstown: Kluwer, 1988.
- 75 MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): a review. **Int. Conf. Hydraul. Pneum.**, Băile Govora, v. 7, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/330168803>. Acesso em: 23 fev. 2023.
- 76 AMELINCKX, S.; DYCK, D. V.; LANDUYT, J. V.; TENDELOO, G. V. **Electron microscopy: principles and fundamentals**. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- 77 CAO, G. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. 2. ed. London: World Science, 2004.
- 78 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook**. New York: Materials Science, 2009.
- 79 WARREN, B. E. **X-Ray diffraction**. New York: Springer, 1902.
- 80 WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. **X-Ray diffraction techniques**. Madison: Klute Ed., 1986. p. 331-362, 1986. DOI: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12.
- 81 NIST. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. **NIST Standard Reference Database Number 20**. Version 4.1/20899. [S. l.]: National Institute of Standards and Technology, , 2000. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/xps/>. Acesso em 14 jul 2022.
- 82 ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **J. Chem. Educ.**, Washington, v. 95, p. 197–206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- 83 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 84 CARNEIRO, J. F. **Eletrocatalisadores para reação de redução do O₂ visando a produção eletroquímica de H₂O₂: síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados (Ta₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂) incorporados em carbono Printex 6L e em grafeno**. 2015. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.
- 85 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley Sons, 2001. DOI: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- 86 MOREIRA, J. **Eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com quinonas (metil-p-benzoquinona, antraquinona-2-ácido carboxílicos e ácido antraflávic) e azocomposto (Sudan Red 7B)**. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- 87 CARVALHO, S. E. Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com Hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. 2011. Dissertação (Mestrado

em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2011.

88 SILVA, T. G.; SALLES, M. O.; PAIXÃO, T. R. L. C. Investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Quim. Nova.**, São Paulo, v. 38, p. 85–90, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20140286.

89 PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 495, p. 134–145, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00407-1.

90 MCCRORY, C. C. L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 135, p. 16977–16987, 2013. DOI: 10.1021/ja407115p.

91 RUIZ-CAMACHO, B.; BALTAZAR VERA, J. C.; MEDINA-RAMÍREZ, A.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; CARREÑO-AGUILERA, G. EIS analysis of oxygen reduction reaction of Pt supported on different substrates, **Int. J. Hydrogen Energy.**, Oxford, v. 42, p. 30364–30373, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.087.

92 REZAEI NIYA, S. M., HOORFAR, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. **J. Power Sources.**, Amsterdam, v. 240, p. 281–293, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.011.

93 KATSOUNAROS, I.; SCHNEIDER, W. B.; MEIER, J. C.; BENEDIKT, U.; BIEDERMANN, P. U.; AUER, A. A.; MAYRHOFER, K. J. J. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Cambridge, v. 14, p. 7384–7391, 2012. DOI: 10.1039/c2cp40616k.

94 SARKAR, S.; MOSER, M. L.; TIAN, X.; ZHANG, X.; AL-HADEETHI, Y. F.; HADDON, R. C. Metals on graphene and carbon nanotube surfaces: from mobile atoms to atomtronics to bulk metals to clusters and catalysts. **Chem. Mater.**, Washington, v. 26, p. 184–195, 2014. DOI: 10.1021/cm4025809.

95 BOONE, C. V.; MAIA, G. Pt–Pd and Pt–Pd–(Cu or Fe or Co)/graphene nanoribbon nanocomposites as efficient catalysts toward the oxygen reduction reaction. **Electrochim. Acta.**, Oxford, v. 247, p. 19–29, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.160.

96 VENARUSSO, L. B.; BETTINI, J.; MAIA, G. Catalysts for oxygen reduction reaction based on nanocrystals of a Pt or Pt–Pd alloy shell supported on a Au core. **J. Solid State Electrochem.**, New York, v. 20, p. 1753–1764, 2016. DOI: 10.1007/s10008-016-3181-z.

- 97 VENARUSSO, L. B.; BETTINI, J.; MAIA, G. Superior catalysts for oxygen reduction reaction based on porous nanostars of a Pt, Pd, or Pt-Pd alloy shell supported on a gold core. **ChemElectroChem.**, Weinheim, v. 3, p. 749–756, 2016. DOI: 10.1002/celec.201600046.7.
- 98 WEI LI, W.; LIANG KANG, H.; XU, J.; GANG LIU, R. Effects of ultra-high temperature treatment on the microstructure of carbon fibers. **Chinese J. Polym. Sci.**, New York, p. 764–772, 2017. DOI: 10.1007/s10118-017-1922-9.
- 99 WANG, Z.; FENG, J.; LI, X.; OH, R.; SHI, D.; AKDIM, O.; XIA, M.; ZHAO, L.; HUANG, X.; ZHANG, G. Au-Pd nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheet as an active and durable catalyst for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol. **J. Colloid Interface Sci.**, San Diego, v. 588, p. 787–794, 2021. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.11.112.
- 100 RAKOČEVIĆ, L.; ŠTRBAC, S.; SREJIĆ, I. Hydrogen evolution on Au/GC and PdAu/GC nanostructures in acid solution: AFM, XPS, and electrochemical study. **Int. J. Hydrogen Energy.**, Oxford, v. 46, p. 9052–9063, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.001.
- 101 SHARPE, R.; COUNSELL, J.; BOWKER, M. Pd segregation to the surface of Au on Pd(111) and on Pd/TiO₂ (110). **Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 656, p. 60–65, 2017. DOI: 10.1016/j.susc.2016.10.005.
- 102 GARCIA, C.; TRUTTMANN, V.; LOPEZ, I.; HAUNOLD, T.; MARINI, C.; RAMESHAN, C.; PITTENAUER, E.; KREGSAMER, P.; DOBREZBERGER, K.; STÖGER-POLLACH, M.; BARRABÉS, N.; RUPPRECHTER, G. Dynamics of Pd dopant atoms inside Au nanoclusters during catalytic CO oxidation. **J. Phys. Chem. C.**, Washington, v. 124, p. 23626–23636, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05735.
- 103 XU, J.; WHITE, T.; LI, P.; HE, C.; YU, J.; YUAN, W.; HAN, Y.-F. Biphasic Pd–Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 132, p. 10398–10406, 2010. DOI: 10.1021/ja102617r.
- 104 HAYASHI, N.; SAKAI, Y.; TSUNOYAMA, H.; NAKAJIMA, A. Development of ultrafine multichannel microfluidic mixer for synthesis of bimetallic nanoclusters: catalytic application of highly monodisperse AuPd nanoclusters stabilized by Poly (N - vinylpyrrolidone). **Langmuir**, Washington, v. 30, p. 10539–10547, 2014. DOI: 10.1021/la501642m.
- 105 LI, Z.; GAO, F.; FURLONG, O.; TYSOE, W. T. Adsorption of carbon monoxide Au/Pd (100) alloys in ultrahigh vacuum: Identification of adsorption sites. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v. 604, p. 136–143, 2010. DOI: 10.1016/j.susc.2009.10.031.
- 106 LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; DIMITRATOS, N.; HAMMOND, C.; BRETT, G. L.; KESAVAN, L.; WHITE, S.; MIEDZIAK, P.; TIRUVALAM, R.; JENKINS, R. L.; CARLEY, A. F.; KNIGHT, D.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles. **Nat. Chem.**, Berlin, v. 3, p. 551–556, 2011. DOI: 10.1038/nchem.1066.
- 107 ENACHE, D. I.; EDWARDS, J. K.; LANDON, P.; SOLSONA-ESPRIU, B.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; WATANABE, M.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS,

G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. **Science**, Washington, v. 311, p. 362–365, 2006. DOI: 10.1126/science.1120560.

108 XU, H.; CHENG, D.; GAO, Y. Design of high-performance Pd-Based alloy nanocatalysts for direct synthesis of H₂O₂. **ACS Catal.**, Washington, v. 7, p. 2164–2170, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.6b02871.

109 QIU, B.; XING, M.; ZHANG, J. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications. **Chem. Soc. Rev.**, Cambridge, v. 47, p. 2165–2216, 2018. DOI: 10.1039/C7CS00904F.

110 SHAH, A.; ZAHID, A.; SUBHAN, H.; MUNIR, A.; IFTIKHAR, F. J.; AKBAR, M. Heteroatom-doped carbonaceous electrode materials for high performance energy storage devices. **Sustain. Energy Fuels.**, Cambridge, v. 2, p. 1398–1429, 2018. DOI: 10.1039/C7SE00548B.

111 TANG, C.; ZHANG, Q. Nanocarbon for oxygen reduction electrocatalysis: dopants, edges, and defects. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 29, 2017. DOI: 10.1002/adma.201604103.

112 SUN, Y.; SINEV, I.; JU, W.; BERGMANN, A.; DRESP, S.; KÜHL, S.; SPÖRI, C.; SCHMIES, H.; WANG, H.; BERNISMEIER, D.; PAUL, B.; SCHMACK, R.; KRAEHNERT, R.; ROLDAN-CUENYA, B.; STRASSER, P. Efficient electrochemical hydrogen peroxide production from molecular oxygen on nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts. **ACS Catal.**, Washington, v. 8, p. 2844–2856, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.7b03464.

113 DAI, L. Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis. **Curr. Opin. Electrochem.**, Amsterdam, v. 4, p. 18–25, 2017. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.06.004.

114 MELCHIONNA, M.; FORNASIERO, P.; PRATO, M. The rise of hydrogen peroxide as the main product by metal-free catalysis in oxygen reductions. **Adv. Mater.**, Weinheim, v. 31, 2019. DOI: 10.1002/adma.201802920.

115 TANG, B.; DU, J.; FENG, Q.; ZHANG, J.; WU, D.; JIANG, X.; DAI, Y. ZOU, J. Enhanced generation of hydroxyl radicals on well-crystallized molybdenum trioxide/nanographite anode with sesame cake-like structure for degradation of bio-refractory antibiotic. **J. Colloid Interface Sci.**, San Diego, v. 517, p. 28–39, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.098.

116 BOONE, C. V.; MAIA, G. Lowering metal loadings onto Pt–Pd–Cu/graphene nanoribbon nanocomposites affects electrode collection efficiency and oxygen reduction reaction performance. **Electrochim. Acta.**, Oxford, v. 303, p. 192–203, 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.079.

117 CARDOSO, E. S. F.; FORTUNATO, G. V.; MAIA, G. Use of rotating ring-disk electrodes to investigate graphene nanoribbon loadings for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. **ChemElectroChem.**, Weinheim, v. 5, p. 1691–1701, 2018. DOI: 10.1002/celec.201800331.

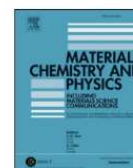
118 DE LIMA, F.; MAIA, G. Oxidized/reduced graphene nanoribbons facilitate charge transfer to the Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redox couple and towards oxygen reduction. **Nanoscale**, Cambridge, v. 7, p. 6193–6207, 2015. DOI: 10.1039/c5nr01123j.

7 Produção Científica

Materials Chemistry and Physics 267 (2021) 124575

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphysSustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogenerationMatheus S. Kronka^{**}, Paulo J.M. Cordeiro-Junior, Leticia Mira, Alexsandro J. dos Santos, Guilherme V. Fortunato^{*}, Marcos R.V. Lanza^{***}*São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos, SP, 13566-590, Brazil*

Chemical Engineering Journal 452 (2023) 139598

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejUsing Au NPs anchored on ZrO₂/carbon black toward more efficient H₂O₂ electrogeneration in flow-by reactor for carbaryl removal in real wastewaterMatheus S. Kronka^{*}, Guilherme V. Fortunato, Leticia Mira, Alexsandro J. dos Santos, Marcos R. V. Lanza^{*}*São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos, SP 13566-590, Brazil*