



UnB

Instituto De Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**PREPARAÇÃO DE CARBONOS ATIVADOS
FUNCIONALIZADOS COM NITROGÊNIO E SUA
APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES LIVRES DE
METAIS**

SÍLVIA DA CUNHA OLIVEIRA

PROF. DR. MARCOS JULIANO PRAUCHNER

PROF. DR. JOSÉ JOAQUIN LINARES LEÓN

BRASÍLIA, DF
2024

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

SÍLVIA DA CUNHA OLIVEIRA

**PREPARAÇÃO DE CARBONOS ATIVADOS
FUNCIONALIZADOS COM NITROGÊNIO E SUA
APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES LIVRES DE
METAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de Brasília, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Coorientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

BRASÍLIA, DF

2024

*Totus tuus ego sum Mariae
et omnia mea tua sunt;*

Ite ad Joseph.



AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que é Pai, Filho e Espírito Santo, “fonte verdadeira da luz e da ciência”, tão Bom e digno de ser amado sobre todas as coisas, que me sustenta e anima, dia após dia, que permitiu que eu chegasse até aqui, que ilumina “as trevas da minha inteligência”, que me diz ao coração “coragem”, que me guarda e me protege, por meio do meu Anjo da Guarda, me livrando das ciladas do maligno;

À minha família, por todo amor, apoio, paciência e incentivo, porque sempre fez grandes sacrifícios para que eu chegasse até aqui, por ser a melhor “universidade” que eu já cursei; porque o senhores, pai e mãe, mesmo nunca tendo concluído o ensino fundamental, souberam me ensinar os valores mais importantes da vida. Sou feliz por poder ter concluído o doutorado em Química, mas muito mais feliz por ter uma fé, caráter, ética e honestidade... Pai, mãe, irmão, cunhada e sobrinha, eu AMO muito vocês...

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Juliano, que me orientou desde a iniciação científica, quando me “adotou”, após a mudança da minha primeira orientadora para São Paulo. Muito obrigada pela excelente orientação, pelo profissionalismo e competência, pela confiança em mim depositada, por toda disponibilidade em ajudar e explicar, pelo incentivo e por ser esse ser humano que busca a excelência em tudo o que faz. Muito admiro a sua inteligência, diplomacia, capacidade de liderança e generosidade. Deus derrame copiosas bênçãos sobre o senhor e sua família! A ti, o meu muitíssimo obrigada!

Ao meu coorientador, Prof. Dr. José León, por ser o espanhol mais brasileiro que eu conheço (risos), pela paciência e ajuda na parte de eletroquímica e eletrocatalise, que era, até então, um assunto desconhecido por mim;

Às professoras Dr^{as}. Andressa e Sarah, por terem participado da minha banca do Exame de Qualificação e, novamente, terem aceitado o convite para participar da minha banca da Defesa da Tese;

Aos professores Drs. Jhonny Villarroel (UNSL) e Leandro Gurgel (UFOP), por terem aceitado o convite para participar da minha banca;

À professora Dra. Diana Azevedo, da Universidade Federal do Ceará, por ter cedido o Carbono Ativado WV1050, com o qual eu pude realizar a pesquisa;

Ao Prof. Dr. Enrique Castellón e a toda equipe dos “Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación” (SCAI) da Universidade de Málaga (Espanha), pela realização das análises de XPS;

Às minhas irmãs do coração, Ana Cristina e Camilla, pelas orações, incentivo, conselhos, por estarem ao meu lado sempre que preciso e por compreenderem a minha ausência. Amo vocês, irmãs...

Aos professores do Instituto de Química, por compartilharem os seus conhecimentos e a sua experiência e contribuírem para a minha formação acadêmica, bem como a todos os professores do ensino fundamental e médio, dos quais me recordo, até hoje, com carinho!

Aos meus companheiros de caminhada acadêmica, Ruana e Antônio, que hoje já são Doutores, com os quais compartilhei bons momentos durante um longo período no LMC;

A todos os meus colegas do LMC, de modo particular à Betânia, Rômulo, Igor, Munique, DVD, Shaylla, Diego, Luiz... que me ajudaram, em algum momento, durante esses 12 anos nos quais fiz parte do laboratório;

Ao Prof. Dr. Gesley por ter me auxiliado com as análises de TPD e ter me ensinado a operar o AMI-90 muito pacientemente;

À Carla, ao Fernando e ao Myller por terem me ajudado com as análises eletroquímicas e por terem sido sempre tão gentis comigo;

À Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ), pelas análises de CHN, EDXRF e TPD;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Doutorado, durante o início do curso;

A todos os funcionários do Instituto de Química, de modo especial, à Luciene e à Larissa que sempre me atenderam muito bem na secretaria da pós;

Aos colaboradores que zelam pela limpeza e manutenção do IQ, pois com muita dedicação deixam o ambiente sempre impecavelmente limpo e organizado;

Por último, mas não menos importante, ao meu Netbook N150, que é um guerreiro (risos) e que me acompanha desde 2010, quando iniciei a graduação.

GATIDÃO IMENSA!!!

RESUMO

Diversas reações importantes para a síntese e emprego de combustíveis sustentáveis têm sido viabilizadas por meio da eletrocatalise. Como exemplos, pode-se citar as reações de redução de oxigênio (ORR) e as de evolução de hidrogênio (HER). Os catalisadores mais empregados atualmente para este fim são os baseados em metais nobres, principalmente Pt. Entretanto, o elevado custo destes metais, suas suscetibilidades ao envenenamento, baixas tolerâncias ao fenômeno conhecido como “*methanol crossover*” e a baixa cinética de reação proporcionada têm-se apresentado como consideráveis inconvenientes. Assim, intenso trabalho tem sido realizado na busca por eletrocatalisadores alternativos sem o emprego de metais, sendo que os melhores resultados têm sido verificados para materiais de carbono dopados com nitrogênio. Neste contexto, o objetivo principal do presente trabalho foi a preparação de carbonos ativados (CAs) funcionalizados com nitrogênio, dotados de elevada área superficial e volume de poros, com elevadas atividades eletrocatalíticas. A inserção de nitrogênio foi realizada por meio do tratamento térmico, até 400 ou 800 °C, em atmosfera de NH₃ (amonização). A amonização foi realizada em materiais com diferentes composições químicas da superfície (um CA comercial (WV) e aqueles obtidos submetendo-se WV a diferentes tratamentos), de forma que fosse possível avaliar a influência desta composição sobre o processo de inserção do nitrogênio e as características e performance eletrocatalítica dos materiais obtidos. CAs com maior acidez e teor de grupos funcionais oxigenados foram obtidos por meio do tratamento de WV com HNO₃ (aq) (nitrificação) ou em atmosfera de O₃ (ozonização). Por outro lado, um CA com baixa acidez e baixo teor de grupos funcionais oxigenados foi preparado por meio do tratamento térmico de WV em atmosfera inerte até 800 °C (carbonização complementar). A morfologia de poros dos materiais preparados foi caracterizada a partir das respectivas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C). A caracterização química, por sua vez, foi realizada por meio da titulação de Bohem, análise elementar, TPD/MS, XPS e medidas de pzc. Os testes eletroquímicos envolveram medidas de capacitância dos materiais e seu emprego como eletrocatalisados em reações de redução de oxigênio (ORR) e em células a combustível. As medidas de capacitância e os testes eletrocatalíticos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato. Os voltamperogramas cíclicos (CVs) e de varredura linear (LSVs) foram obtidos em um sistema de três eletrodos utilizando-se Hg/HgO (MOM) como eletrodo de referência. Testes de tolerância ao metanol também foram realizados. Para os testes em célula a combustível, foi utilizada uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por metanol (DMFC), composta de um conjunto membrana-eletrodos. As medidas eletroquímicas foram realizadas a três diferentes temperaturas (30, 50 e 70 °C). Testes de tolerância ao metanol também foram realizados. Conforme desejado, a amonização permitiu a inserção de considerável teor de N nos materiais. Para as amonizações até 400 °C, foram verificados tanto Ns alifáticos (aminas, amidas, lactamas, etc) quanto aromáticos (principalmente pirrólicos e piridínicos). Os teores mais elevados, de cerca de 8% (medido por XPS), foram verificados para os materiais previamente tratados com HNO₃ e O₃, do que se depreende que os grupos oxigenados catalisam a inserção de N a baixas e médias temperaturas. Para os materiais amonizados até 800 °C, o teor de N máximo verificado foi de 5%, sendo que os Ns alifáticos deixam de existir. De maneira geral, a inserção de N melhorou a performance eletrocatalítica dos materiais, tanto em termos de corrente limite quanto do potencial de partida (E_{ONSET}), e melhores resultados foram verificados para os materiais amonizados até 800 °C, em que pese suas menores porosidades e teores de N não tão elevados. Estes resultados mostram que não apenas a presença de N, mas, também, o tipo de N presente na superfície dos carbonos ativados, influenciam a performance eletrocatalítica. Por fim, o material WVCN800 foi testado como eletrocatalisador no cátodo de uma célula a combustível unitária e os valores máximos de densidade de potência encontrados, de 0,02, 0,033 e 0,06 W/cm², a três diferentes temperaturas (30, 50 e 70 °C, respectivamente), são comparáveis a outros estudos equivalentes nos quais se utiliza o catalisador comercial de Pt/C. Os testes foram realizados ainda em um cenário no qual houve contaminação por metanol e não ocorreu queda na performance eletrocatalítica. Os resultados obtidos mostram que os CAs contendo nitrogênio aromático apresentam grande potencial para uso como eletrocatalisadores livres de metais para ORR em células a combustível.

Palavras-chave: carbonos ativados, eletrocatalise, reação de redução de oxigênio, amonização, células a combustível.

ABSTRACT

Several important reactions for the synthesis and employment of sustainable fuels have become viable due to electrocatalysis. Just as examples, the reactions of oxygen reduction (ORR) and hydrogen evolution (HER) can be quoted. Currently, the most employed electrocatalysts for this purpose are those based on noble metals, mainly Pt. However, the high cost of noble metals, their susceptibility to poisoning, their low tolerance to the “methanol crossover” phenomenon and the low resulting reaction kinetics have been considerable drawbacks to be overcome. This way, intense efforts have been dedicated to the search for alternative metal-free electrocatalysts, being that the best results have been verified for N-doped carbon based materials. In this context, the main goal of the present work was the preparation of N-doped activated carbons (ACs) with high porosity and specific surface area, besides remarkable performance as electrocatalysts. The nitrogen insertion was carried out by means of thermal treatment at 400 or 800 °C under a NH₃ atmosphere (so-called ammonization). Ammonization was carried out for materials with different surface chemical composition, so that it was possible to evaluate the influence of this composition on the characteristics and performances of the obtained materials. The materials with different surface chemical composition, subsequently submitted to ammonization, were a sample of AC (WV) and those obtained by submitting WV to different treatments. ACs with increased acidity and content of oxygenated groups were achieved by treating WV with a HNO₃ solution (nitrification) or under an O₃ atmosphere (ozonization). On the other hand, an AC with reduced acidity and oxygen content was prepared by heat treating WV up to 800 °C under inert atmosphere (complementary carbonization). The pore morphology of the prepared materials were evaluated from the adsorption/desorption isotherms of N₂ (-196 °C). In turn, the chemical characterization was carried out by means of Boehm titration, elemental analysis, TPD/MS, XPS and pzc measurements. The electrochemical tests involved the measurements of the materials capacitance and their employment as electrocatalyst in Oxygen Reduction Reactions (ORR) and fuel cells. The capacitance measurements and electrocatalytic tests were carried out employing a potentiostat/galvanostat. Cyclic voltammograms (CVs) and linear sweep voltammograms were obtained on a three-electrode system using Hg/HgO (MOM) as the reference electrode. Methanol crossover tolerance tests were also performed. For the fuel cell tests, a unitary direct methanol fuel cell (DMFC) was used, consisting of a membrane-electrode assembly. Electrochemical measurements were carried out at three different temperatures (30, 50 and 70 °C) using a potentiostat/galvanostat. Methanol crossover tolerance tests were also performed. As expected, ammonization led to the insertion of considerable amount of N into the materials. For the materials ammonized up to 400 °C, both aliphatic (e.g. amine, amide, imide and lactams) and aromatic (mainly pyridinic and pyrrolic) nitrogens were observed. The higher values of around 8% (determined by XPS) were verified for the materials previously treated with HNO₃ e O₃, from which it is possible to infer that the oxygenated groups catalyse N insertion at low to medium temperatures. The nitrogen insertion improved the materials electrocatalytic activity for ORR in terms of both onset potential (E_{ons}) and limiting current. The best results were verified for the materials ammonized at 800 °C, which is attributed to the fact that, for the materials ammonized at 800 °C, the nitrogen is inserted within the aromatic rings, whereas for the materials ammonized at 400 °C aliphatic nitrogens are predominant. Supposedly, the replace, in the aromatic rings, of carbon atoms by nitrogen atoms, which has one more valence electron, enhance the availability of electrons for the O₂ adsorption of oxygen molecules and the electrons transfer to their. Finally, the WVCN800 material was tested as an electrocatalyst in the cathode of a unitary fuel cell and the maximum power density values found, of 0.02, 0.033 and 0.06 W/cm², at three different temperatures (30, 50 and 70 °C, respectively), are comparable to other equivalent studies in which the commercial Pt/C catalyst is used. The tests were also carried out in a scenario in which there was methanol crossover and there was no drop in electrocatalytic performance. The results obtained show that CAs containing aromatic nitrogen have great potential for use as metal-free electrocatalysts for ORR in fuel cells.

Keywords: activated carbons, electrocatalysis, oxygen reduction reaction, ammonization, fuel cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de uma célula a combustível H_2/O_2 com membrana trocadora de prótons. Adaptada da ref.[50].	4
Figura 2. Esquema geral da reação de redução de oxigênio para ambos os meios, onde a constante de velocidade k_i pertence a i -ésima reação de acordo com a seguinte notação de índice: (1) redução direta de 4-elétrons a água (ou OH^-); (2) redução de 2-elétrons a H_2O_2 (ou HO_2^-); (-2) oxidação de H_2O_2 (ou HO_2^-) a O_2 ; (3) redução eletroquímica de H_2O_2 a água (ou HO^-); (4) decomposição catalítica de H_2O_2 (ou HO_2^-) gerando O_2 redutível; (5) dessorção de H_2O_2 adsorvido (ou HO_2^-); (6) adsorção de H_2O_2 (ou HO_2^-). Os índices (b), * e (ad) referem-se à <i>bulk</i> , vizinhança do disco do eletrodo e espécie adsorvida, respectivamente. (Adaptada da ref.[62]).	6
Figura 3. Ilustração esquemática das possíveis rotas da HER. Adaptada da ref. [79].	8
Figura 4. Curva <i>volcano</i> para a HER em soluções ácidas. Onde: j_0 refere-se à densidade de corrente de troca e E_{M-H} à energia de formação do hidreto metálico. Adaptada da Ref. [83].	9
Figura 5. Ilustração de um perfil de uma curva LSV com a indicação dos parâmetros E_{ONSET} , $E_{1/2}$ e j_i . Adaptada da ref. [92].	11
Figura 6. Tipos de poros de um carbono ativado. Adaptado da ref. [109].	14
Figura 7. Esquema ilustrando a seleção de moléculas que podem ser adsorvidas em um poro com d igual a 1,0 nm. (Figura elaborada)	15
Figura 8. Grupos oxigenados ácidos, básicos e neutros usualmente presentes na superfícies de carbonos ativados. Adaptado da ref. [123].	17
Figura 9. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da ref. [125].	20
Figura 10. Diferentes tipos de isoterma de adsorção de N_2 do tipo I na classificação BDDT. Fonte: ref. [126].	20
Figura 11. Curvas de $V_{0,95}$ (volume de N_2 adsorvido a $p/p_0 = 0,95$), V_{mic} e V_{mes} para carbonos obtidos a partir da ativação física da casca de coco com CO_2 . Fonte: ref. [132].	24
Figura 12. Isotermas de adsorção de N_2 de carbonos ativados com CO_2 (825 °C) e vapor de água (750 °C). Obs. As temperaturas foram escolhidas de maneira a propiciar taxas de desgaseificação similares ($\approx 1\%/h$). Fonte: ref. [131].	25
Figura 13. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 ($X_p = 0.30$) ou (b) $ZnCl_2$ ($X_{zn} = 0.40$) até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [132].	25
Figura 14. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 até 450 °C ou (b) $ZnCl_2$ até 500 °C usando diferentes proporções dos agentes ativadores. Fonte: ref. [132].	26
Figura 15. Gráficos de V_{mic} e V_{mes} em função do rendimento em carbono durante as ativações químicas da casca de coco com H_3PO_4 (450 °C) e $ZnCl_2$ (500 °C). Fonte: ref. [132].	27

Figura 16. Volume de poros dos carbonos ativados gerados a partir da ativação de uma amostra de casca coco impregnada com KOH antes e após a carbonização. Fonte: ref. [130].	28
Figura 17. Isotermas de adsorção de N ₂ de carbonos ativados obtidos a partir da ativação de antracito com NaOH e KOH a 730 °C (5 °C/min). Fonte: ref. [134].	29
Figura 18. Isotermas de adsorção de N ₂ dos carbonos ativados obtidos pela ativação da casca de coco com KOH até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [134].	29
Figura 19. Possíveis posições dos átomos de nitrogênio na superfície de um carbono ativado: (a) N-quaternário (ou N-grafítico) do tipo borda; (b) N-quaternário (ou N-grafítico) do tipo basal; (c) e (e) N-pirrólico; (d) N-óxido-piridínico; (f) N-piridínico. Figura elaborada com base na ref. [141].	31
Figura 20. Ciclo catalítico proposto para a ORR em um sítio adjacente a um N-quaternário do tipo borda. Adaptada da ref. [145].	33
Figura 21. Mecanismo da ORR simplificado sobre uma superfície de carbono, através do caminho de 4-elétrons, em meio ácido. A química da reação em meio alcalino é mostrada entre parênteses. Adaptada da Ref. [162]	34
Figura 22. Esquema do aparato experimental para o tratamento de ozonização. Figura elaborada.	36
Figura 24. Eletrodo de carbono vítreo embutido em Teflon.	42
Figura 25. Sistema de três eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos.	42
Figura 26. Célula unitária com blocos de grafite.	44
Figura 27. Sistema de operação da célula a combustível.	45
Figura 28. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (-196 °C) do CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização; (b) Curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes.	46
Figura 29. Espectro panorâmico de XPS do (a) CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de (b) carbonização complementar, (c) nitrificação e (d) ozonização.	48
Figura 30. Espectro de XPS de alta resolução para C1s e O1s para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.	49
Figura 31. Energia de ligação do pico O1S de XPS para diferentes grupos funcionais oxigenados. (Baseado na referência [174]).	51
Figura 32. Espectro de XPS de alta resolução para (a) P2p, (b) Si2p e (c) Na1s do CA WV.	52
Figura 33. Curvas TPD para WV.	53
Figura 34. Curvas TPD e respectivas deconvoluções para (a) m/z 44 (CO ₂) e (b) m/z 28 (CO) do CA WV.	53
Figura 35. Curvas TPD para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.	56
Figura 36. Espectro de XPS de alta resolução para N1s do CA WVAc.	58

Figura 37. Espectros panorâmicos de XPS dos CAs obtidos após o tratamento de amonização.	60
Figura 38. Teores de N determinados por XPS (barras azuis) ou análise elementar (barras vermelhas) para os CAs obtidos após o tratamento de amonização.	62
Figura 39. Espectros de XPS de alta resolução para N1s dos CAs obtidos a partir da amonização de WV. (a mesma escala foi mantida para todos os gráficos, de forma a tornar as intensidades dos sinais comparáveis)	63
Figura 40. Exemplos de reações que dão origem a amidas durante o tratamento de amonização....	64
Figura 41. Reação de grupos fenólicos durante o tratamento de amonização.	64
Figura 42. Exemplos de reações de formação de imidas e lactamas via reações de condensação envolvendo amidas e aminas durante o tratamento de amonização.....	65
Figura 43. Exemplos de reações de formação de pirrol e pídina durante o tratamento de amonização.	66
Figura 44. Reação da nitrilação de anéis aromáticos.	66
Figura 45. Curvas TPD de CO ₂ e CO para WV e materiais obtidos a partir de sua amonização.	68
Figura 47. Voltamperogramas cíclicos (CVs) do CA WV e daqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização, em solução eletrolítica de KOH a 1 mol/L, na presença de gás N ₂ , nas velocidades de varredura de 20, 50, 75, 100 e 150 mV/s.	73
Figura 48. Capacitâncias (C _d) estimadas a partir das curvas corrente vs. velocidade de varredura para o CA WV e seus derivados, após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização.....	75
Figura 49. Voltamperogramas do CA WV e daqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização, na ausência e na presença de oxigênio dissolvido em solução eletrolítica de KOH 1 mol/L.	77
Figura 50. Curvas diferenciais para a ORR.	79
Figura 51. Proposta de mecanismo de atuação dos grupos ácidos carboxílicos na ORR.	79
Figura 52. Curvas Tafel em escala logarítmica com evidência para a região linear.	82
Figura 53. Efeito da adição de metanol (0,1 mol/L) sobre o desempenho eletroquímico dos materiais para a ORR: (a) WVAcN800, (b) WVCN800 e (c) Pt/C 20%.	84
Figura 54. Curvas de polarização e de potência para o material WVCN800 em uma célula unitária DMFC (ânodo: 2 mg/cm ² 60% (m/m) PtRu/C; cátodo: 6 mg/cm ² WVCN800; eletrólito: PBI impregnado com KOH; combustível: 1 mol/L metanol + 4 mol/L KOH, 1 mL/min; comburente: O ₂ , 30 mL/min condições STP)	85
Figura 55. Curvas de polarização e de potência para o material WVCN800 em uma célula unitária DMFC (ânodo: 2 mg/cm ² 60% (m/m) PtRu/C; cátodo: 6 mg/cm ² WVCN800; eletrólito: PBI impregnado	

com KOH; combustível: 1 mol/L metanol + 4 mol/L KOH, 1 mL/min; comburente: O₂ borbulhado em metanol, 30 mL/min condições STP) 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vias e etapas da ORR em meio ácido e básico. Adaptada da ref. [61].	6
Tabela 2. Etapas da reação de evolução de hidrogênio (HER) de acordo com o pH do meio.	8
Tabela 3. Etapas da OER em meio ácido e alcalino. Adaptada das ref. [85,86].	9
Tabela 4. Caracterização da morfologia de poros de WV do CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.	47
Tabela 5. Metais detectados por EDXRF em proporção igual	47
ou maior do que 0,1% (m/m) nas cinzas do CA WV.	47
Tabela 6. Dados de pzc, análise elementar e teores de grupos ácidos e básicos totais de WV dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização. ...	47
Tabela 7. Composição elementar obtida a partir dos espectros de XPS para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.	48
Tabela 8. Teores, após deconvolução, dos componentes dos espectros C1s e O1s de XPS (tomando como base apenas os componentes de cada elemento).	50
Tabela 9. Teores, após deconvolução, dos componentes dos espectros C1s e O1s de XPS (tomando como base todos os elementos identificados pela técnica).	50
Tabela 10. Dados de perda de massa durante os tratamentos de amonização, e de pzc, análise elementar e teores de grupos ácidos e básicos totais dos materiais antes e após os tratamentos.	61
Tabela 11. Composição elementar, obtida a partir dos espectro de XPS, dos CAs antes e os tratamentos de amonização.	61
Tabela 12. Caracterização da textura de poros dos CAs antes e os tratamentos de amonização.	70
Tabela 13. Valores de C_{dl} para os CA WV e seus derivados.	75
Tabela 14. Valores do E_{ONSET} e corrente limite estimados para o CA WV, seus derivados e do eletrocatalisador comercial de referência Pt/C 20%.	80
Tabela 15. Valores do E_{ONSET} e da inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AFC	alkaline fuel cell (célula a combustível alcalina)
BE	binding energy (energia de ligação)
BET	Equação de Brunauer-Emmett-Teller
CA	carbono ativado
CAIQ	Central Analítica do Instituto de Química
C_{dl}	capacitância de dupla camada
CMO	carbonos mesoporosos ordenados
CV	cyclic voltammogram (voltamperograma cíclico)
DAFC	direct alcohol fuel cell (célula a combustível por oxidação direta de álcoois)
DMFC	direct methanol fuel cell (célula a combustível por oxidação direta de metanol)
DR	Equação de Dubinin-Radushkevich
$E_{1/2}$	potencial de meia-célula
EDXRF	Energy Dispersive Fluorescence X-ray (Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva)
E_{ONSET}	onset potential (potencial de partida)
EUA	Estados Unidos da América
HER	hydrogen evolution reaction (reação de evolução de hidrogênio)
HOR	hydrogen oxidation reaction (reação de oxidação de hidrogênio)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
K-L	Koutecky-Levich
LMC	Laboratório de Materiais e Combustíveis
LSV	linear sweep voltammetry (voltametria de varredura linear)
MCFC	molten carbonate fuel cell (célula a combustível de carbonato fundido)
MOM	mercúrio/óxido de mercúrio

OER	oxygen evolution reaction (reação de evolução de oxigênio)
ORR	oxygen reduction reaction (reação de redução de oxigênio)
PAFC	phosphoric acid fuel cell (célula a combustível de ácido fosfórico)
pcz	point zero charge (ponto de carga zero)
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell (célula a combustível de membrana trocadora de prótons)
QSDFE	<i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>
RHE	reversible hydrogen electrode (Eletrodo de hidrogênio reversível)
RRDE	rotating ring disk electrode (eletrodo de disco-anel rotativo)
S_{BET}	Área superficial específica
SOFC	solid oxide fuel cell (célula a combustível de óxido sólido)
TPD	Temperature-Programmed Desorption (Termodessorção Programada)
$V_{0,95}$	Volume de poros
V_{mic}	Volume de microporos
V_{smic}	Volume de supermicroporos
V_{umic}	Volume de ultramicroporos
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, ELETROCATÁLISE E PRINCIPAIS REAÇÕES ESTUDADAS..	4
3.1.1. A eletroquímica das reações de redução de oxigênio (ORR).....	5
3.1.2. A eletroquímica da reação de evolução de hidrogênio (HER).....	7
3.1.3. A eletroquímica da reação de evolução de oxigênio (OER)	9
3.1.4. Métodos de obtenção e avaliação de dados eletroquímicos e cinéticos em reações eletroquímicas	10
3.2. CARBONOS ATIVADOS.....	13
3.2.1. Aspectos gerais sobre carbonos ativados	13
3.2.1.1. O que são carbonos ativados?.....	13
3.2.1.2. A estrutura porosa	13
3.2.1.3. A capacidade de adsorção.....	14
3.2.1.4. A área superficial.....	14
3.2.1.5. A distribuição de tamanho de poros.....	15
3.2.1.6. A composição química da superfície	15
3.2.2. Cinética de adsorção.....	17
3.2.3. As formas dos carbonos ativados	17
3.2.4. A caracterização dos carbonos ativados	18
3.2.5. Isotermas de adsorção de N ₂	19
3.2.6. Isotermas de adsorção de CO ₂ e o volume de ultramicroporos	22
3.2.7. Matérias-primas.....	23
3.2.8. O processo de ativação.....	23
3.2.8.1. Ativação física	23
3.2.8.2. Ativações químicas com H ₃ PO ₄ ou ZnCl ₂	25
3.2.8.3. Ativações com NaOH e KOH	27
3.2.9. Produção de carbonos ativados com grupos funcionais nitrogenados.....	29

3.2.10. Carbonos ativados com grupos funcionais nitrogenados aplicados à ORR	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	34
4.2. TRATAMENTOS A QUE O CARBONO ATIVADO COMERCIAL FOI SUBMETIDO	35
4.2.1. Carbonização complementar de WV.....	35
4.2.2. Nitrificação de WV	35
4.2.3. Ozonização de WV.....	35
4.2.4. Amonização de WV	36
4.3. NOMENCLATURA EMPREGADA PARA AS AMOSTRAS	36
4.4. CARACTERIZAÇÃO DE WV E SEUS DERIVADOS.....	37
4.4.1. Teor de cinzas	37
4.4.2. Caracterização da textura de poros	38
4.4.3. Análise elementar	38
4.4.4. Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de Boehm	38
4.4.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (pzc) ou pH_{PCZ}	39
4.4.6. Termodesorção Programada (TPD).....	40
4.4.7. Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	40
4.4.8. Análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	40
4.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES EM MEIO ALCALINO.....	41
4.5.1. Obtenção da tinta catalítica.....	41
4.5.2. Preparo do eletrodo de trabalho.....	41
4.5.3. Medidas eletroquímicas em meio alcalino	42
4.5.4. Medidas eletroquímicas em uma célula a combustível por oxidação direta de metanol (DMFC).....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1. CARACTERIZAÇÃO DE WV	45
5.1.1. Caracterização da morfologia de poros de WV	45
5.1.2. Composição química do CA não modificado	47
5.3. NITRIFICAÇÃO E OZONIZAÇÃO DE WV	57
5.4. AMONIZAÇÕES.....	59
5.4.1. Amonizações até 400 °C	62

5.4.2. Amonizações até 800 °C	70
5.5. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	72
5.5.1. Voltamperometria cíclica dos carbonos ativados em atmosfera de N ₂	72
5.5.2. Estimativa da capacitância de dupla camada (<i>C_{dl}</i>) do CA WV e de seus derivados.....	74
5.5.3. Voltamperometria cíclica dos CAs na presença e ausência de oxigênio	76
5.5.4. Avaliação dos diferentes CAs utilizados como eletrocatalisadores frente à ORR.....	78
5.5.5. Curvas de Tafel para os diferentes CAs utilizados como eletrocatalisadores	82
5.5.6. Teste de tolerância ao metanol	83
5.5.7. Medidas eletroquímicas em uma célula a combustível por oxidação direta de metanol (DMFC).....	85
6. CONCLUSÕES	88
7. REFERÊNCIAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

Eletrocatalise é o processo catalítico que envolve reações de oxidação e redução por meio da transferência direta de elétrons, com conversão de energia química em elétrica e vice-versa. No processo, um eletrocatalisador é empregado para diminuir os sobrepotenciais das reações, o qual pode conduzir a reação catalítica através de diferentes caminhos de reação com diferentes potenciais termodinâmicos. Um bom eletrocatalisador é aquele capaz de reduzir ao máximo possível o sobrepotencial requerido para conduzir a uma reação eletroquímica específica [1].

O termo eletrocatalise é geralmente associado aos nomes de Kobozev e Monblanova [2], que reconheceram, em 1934, que o cátodo age como um catalisador durante a reação eletroquímica de evolução de hidrogênio (HER, do Inglês). No entanto, já em 1905, o químico alemão Fritz Förster mencionou explicitamente o termo catálise, quando descreveu a liberação catódica de hidrogênio [3].

O progresso dessa área durante as últimas décadas está bastante relacionado ao desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de energia limpa, tais como células de eletrólise, células a combustível, supercapacitores e baterias de metal-ar [4,5].

As células a combustível, por exemplo, são dispositivos capazes de converter diretamente, e sem combustão, a energia química de diversos combustíveis em energia elétrica e térmica. Essa tecnologia tem sido considerada uma das mais promissoras para geração de energia devido à sua elevada eficiência energética, baixa ou nenhuma emissão de gases (a depender do combustível), operação silenciosa e baixo custo de manutenção [6,7]. Tal tecnologia vem sendo aprimorada e introduzida em diversas áreas, desde os setores residencial e de transporte até em programas espaciais [8–10].

Nesse contexto, são de grande importância as seguintes reações eletroquímicas: reação de evolução de hidrogênio (HER), reação de oxidação de hidrogênio (HOR), reação de evolução de oxigênio (OER) e reação de redução de oxigênio (ORR). De grande relevância também são as reações de oxidação de compostos orgânicos (metanol, etanol etc.) e combustíveis inorgânicos (borohidreto, hidrazina e outros) [11–13].

Tradicionalmente, os eletrocatalisadores compostos por metais do “grupo da platina”, também chamados de platinóides (platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio), são aqueles que apresentam os melhores resultados para as reações acima apresentadas, uma vez que possuem as melhores atividade e durabilidade [14]. Tipicamente, o eletrocatalisador comercial composto por 20% em peso de platina suportado em carbono (Pt/C 20%) é aquele que se apresenta como o “padrão de ouro”, quando comparado a outros eletrocatalisadores. Contudo, a platina e os seus similares apresentam um elevado custo e não possuem fontes naturais abundantes, o que dificulta a aplicação industrial em larga escala, além do mais a Pt pode facilmente ser desativada na presença de CO [15].

Nesse sentido, grandes esforços têm sido feitos para identificar eletrocatalisadores alternativos que apresentem disponibilidade, sustentabilidade, baixo custo efetivo e efeitos catalíticos

comparáveis - ou melhores - aos da Pt nas reações eletrocatalíticas. Dessa forma, eletrocatalisadores à base de metais não preciosos ou até mesmo livres de metais, como, por exemplo, aqueles à base de carbono enriquecidos com heteroátomos, tais como N, S, B e P, têm se mostrado como alternativas promissoras [16–18].

Os materiais carbonáceos, especialmente os derivados de biomassa, têm ganhado bastante atenção devido ao seu fácil processo de síntese [19] e facilidade na inserção de elementos metálicos ou outros heteroátomos à matriz carbonácea, que agem como espécies ativas para várias reações catalíticas nos campos da eletrocatalise [20–22], fotocatalise [23], degradação de poluentes [24] e outros [25,26].

De modo especial, os materiais de carbono enriquecidos com nitrogênio passaram a receber grande atenção para uso como eletrocatalisadores devido a sua notável atividade, seletividade e resistência química às condições do meio [27]. Há diversos estudos recentes sobre a atividade de carbonos ativados (CAs) funcionalizados com nitrogênio em ORR [28–33], visando uma possível aplicação em células a combustível, bem como nas reações de HER e OER [34,35], almejando sua utilização na eletrólise da água e produção de gás hidrogênio.

Dentro dessa mesma perspectiva, os carbonos mesoporosos ordenados (CMO) funcionalizados com um ou mais heteroátomos (N, S, P e/ou B) também têm sido extensivamente estudados na ORR, HER e OER [35–38]. Seus métodos bem conhecidos de síntese, elevada área superficial específica, boa atividade eletroquímica e poros uniformes fazem desses materiais prósperos candidatos a eletrocatalisadores.

Por algum tempo, alguns autores [39,40] associaram a atividade catalítica dos materiais de carbonos funcionalizados com N diretamente ao teor total de nitrogênio. Entretanto, essa afirmação tem-se mostrado incoerente porque não somente o teor de N deve ser levado em conta, mas o tipo de função nitrogenada incorporado à matriz carbonácea [41,42].

Tem sido mostrado ainda que as propriedades texturais dos materiais de carbono não podem ser negligenciadas frente à sua atividade eletrocatalítica. Na ORR, por exemplo, os mesoporos ($2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$) melhoram a transferência da molécula de oxigênio dissolvida no eletrólito, minimizando as limitações de transferência de massa. Os ultramicroporos ($d < 0,7 \text{ nm}$), por sua vez, podem agir como “nanorreatores” que melhoram a cinética da reação [43,44]. Já a estrutura bem organizada dos carbonos mesoporosos ordenados (CMO) está associada à excelente difusão interna das espécies reagentes nas reações de HER e OER, o que permite uma transferência de massa mais rápida nos poros em comparação com os poros aleatórios entre as nanopartículas de Pt/C [45].

Sendo assim, é bastante desejável o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores à base de carbono com elevada atividade eletrocatalítica, a fim de impulsionar a utilização em massa das tecnologias de produção e armazenamento de energia renovável, tais como *water splitting* (produção de gás H_2 , a partir da quebra da água), células a combustível e baterias de metal-ar.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Dentro do contexto exposto na Seção de Introdução, o presente trabalho tem como objetivo geral a preparação de carbonos ativados funcionalizados com N, dotados de elevada área superficial e volume de poros, com elevadas atividades eletrocatalíticas em reações tais como de redução do oxigênio (ORR).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

a) realizar, por meio de tratamento térmico em atmosfera de NH_3 (amonização) a diferentes temperaturas, a introdução de grupos funcionais básicos nitrogenados sobre a superfície de um CA comercial (WV);

b) preparar, por meio do tratamento de WV com HNO_3 (aq) (nitrificação) e com O_3 (g) (ozonização), CAs com teor de grupos funcionais ácidos oxigenados mais elevado;

c) preparar, por meio do tratamento térmico de WV, sob atmosfera inerte e elevada temperatura (carbonização complementar), CAs com teor de grupos funcionais ácidos oxigenados reduzido;

d) realizar a amonização dos CAs modificados obtidos conforme as alíneas “b” e “c”, avaliando-se, assim, a influência da composição química da superfície do CA sobre o processo de inserção dos grupos funcionais nitrogenados;

e) avaliar as modificações introduzidas conforme descrito nas alíneas de “a” a “d” por meio da caracterização dos materiais (antes e após os tratamentos) quanto à morfologia de poros e à composição química;

f) realizar, com WV e com os materiais modificados produzidos conforme descrito nas alíneas de “a” a “d”, testes eletrocatalíticos (voltametria cíclica e voltametria de varredura linear) para reações de ORR;

g) realizar, com materiais selecionados de acordo com os testes eletrocatalíticos descritos em “f”, testes de tolerância ao cruzamento de metanol (*methanol crossover*, do Inglês), para possíveis aplicações práticas em células a combustível.

h) realizar, com materiais selecionados, de acordo com os testes eletrocatalíticos descritos em “f” e “g”, em um protótipo de célula a combustível;

i) estabelecer correlações entre as propriedades eletrocatalíticas dos materiais e suas propriedades texturais e de composição química (notadamente, com a quantidade e tipo de nitrogênio presente na superfície dos materiais);

j) realizar os mesmos testes eletrocatalíticos descritos nas alíneas “f” a “h” com um eletrocatalisador comercial de Pt/C e comparar os resultados obtidos com os verificados para os materiais preparados no presente trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, ELETROCATÁLISE E PRINCIPAIS REAÇÕES ESTUDADAS

Células a combustível são dispositivos capazes de converter diretamente e sem combustão a energia química de diversos combustíveis em energia elétrica e térmica, sendo consideradas a tecnologia mais promissora para geração de energia devido à sua elevada eficiência energética, baixa ou nenhuma emissão de gases (a depender do combustível), operação silenciosa e baixo custo de manutenção [7,46].

O surgimento da tecnologia *fuel cell* é atribuído a William Robert Grove que, em 1839, realizou um experimento que consistiu no arranjo de dois eletrodos de Pt com uma extremidade imersa em um recipiente contendo H_2SO_4 e as demais extremidades seladas separadamente em tubos contendo H_2 e O_2 [47,48] sendo aprimorada e introduzida em diversas áreas, desde os setores residencial e de transporte até em programas espaciais [8–10].

A montagem de toda célula a combustível é similar: dois eletrodos finos (cátodo e ânodo) compostos de catalisador e suporte difusor são separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo, sendo os eletrodos expostos a um fluxo de gás ou líquido [49]. A Figura 1 apresenta o esquema de uma célula a combustível H_2/O_2 que tem como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (PEMFC, sigla em Inglês):

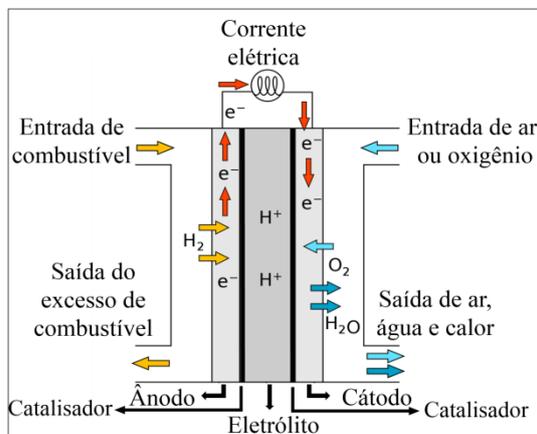
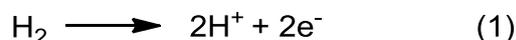


Figura 1. Diagrama de uma célula a combustível H_2/O_2 com membrana trocadora de prótons. Adaptada da ref.[50].

Neste esquema, H_2 é fornecido no ânodo e O_2 ou ar no cátodo. As moléculas de H_2 penetram a estrutura porosa do ânodo e são oxidadas na superfície cataliticamente ativa do eletrodo, de acordo com a Equação 1:



Os prótons (H^+) liberados formados na reação entram no eletrólito e são transportados até o cátodo, enquanto os elétrons seguem ao cátodo através do circuito externo. No cátodo, o O_2 é reduzido pelos elétrons provenientes do circuito externo, conforme a Equação 2, formando os íons O^{2-} . Estes íons, por sua vez, combinam-se com os prótons para formar água como produto final da reação global da célula, de acordo com a Equação 3:



A classificação das células a combustível pode ser feita de duas maneiras: pelo tipo de eletrólito empregado ou pela temperatura de operação. De acordo com o tipo de eletrólito, as células a combustível podem ser de membrana trocadora de prótons (*PEMFCs*) [51], de ácido fosfórico (*PAFCs*) [52], alcalina (*AFCs*) [53], de carbonato fundido (*MCFCs*) [54] e de óxido sólido (*SOFCS*) [55]. Uma subclassificação das *PEMFCs* é a célula a combustível por oxidação direta de álcool (*DAFCs*), na qual um álcool (etanol, metanol ou glicerol) é alimentado diretamente no ânodo [7,56]. Já com relação à temperatura, as células podem ser de baixa temperatura (até 200 °C) ou de alta temperatura (acima de 600 °C). Dentro dessa classificação, as *PEMFCs*, *PAFCs*, *AFCs* e *DAFCs* são de baixa temperatura, enquanto as *MCFCs* e *SOFCS* são de alta temperatura. Cada tipo apresenta suas respectivas vantagens e desvantagens a depender do tipo de aplicação (transporte, espacial, militar, sistemas de armazenamento de energia e outros) [57].

Dentro desse contexto, são de grande importância as reações eletroquímicas, tais como a reação de redução de oxigênio (ORR), a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER), apresentadas nas próximas Subseções.

3.1.1. A eletroquímica das reações de redução de oxigênio (ORR)

A reação de redução de oxigênio molecular (ORR) é importante em muitos campos de aplicação, tais como na conversão e armazenamento de energia (e.g., células a combustível, baterias de metal-ar e células solares), na degradação de poluentes e na biologia [58–60]. Entretanto, trata-se de uma reação que continua a ser um grande desafio para a eletroquímica, em virtude da sua complexidade cinética e da necessidade de catalisadores de alto desempenho.

É sabido que a ORR pode prosseguir por um complexo mecanismo de 2-elétrons, que ocorre em duas etapas, com a formação da espécie intermediária HO_2^- (em meio alcalino) ou H_2O_2 (em meio

ácido) e posterior formação de água. Outra possibilidade é o mecanismo de 4-elétrons, que é um processo direto e mais eficiente, no qual o O_2 é reduzido diretamente a H_2O (em meio ácido) ou a OH^- (em meio alcalino), conforme disposto na Tabela 1 [61].

Tabela 1. Vias e etapas da ORR em meio ácido e básico. Adaptada da ref. [61].

pH	Mecanismo	Reações	E^0 (V) vs. RHE ¹
Ácido	2-elétrons (ou 2 + 2 elétrons)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0,695
		$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,776
	4-elétrons	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,230
Alcalino	2-elétrons (ou 2 + 2 elétrons)	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	0,695
		$H_2O + HO_2^- + 2e^- \longrightarrow 3OH^-$	1,776
	4-elétrons	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4 OH^-$	1,230

¹RHE: (reversible hydrogen electrode)

Wroblowa e col.[62], consideraram o seguinte esquema geral (tanto em meio ácido quanto em meio básico) para a reação de redução de oxigênio, conforme mostrado na Figura 2:

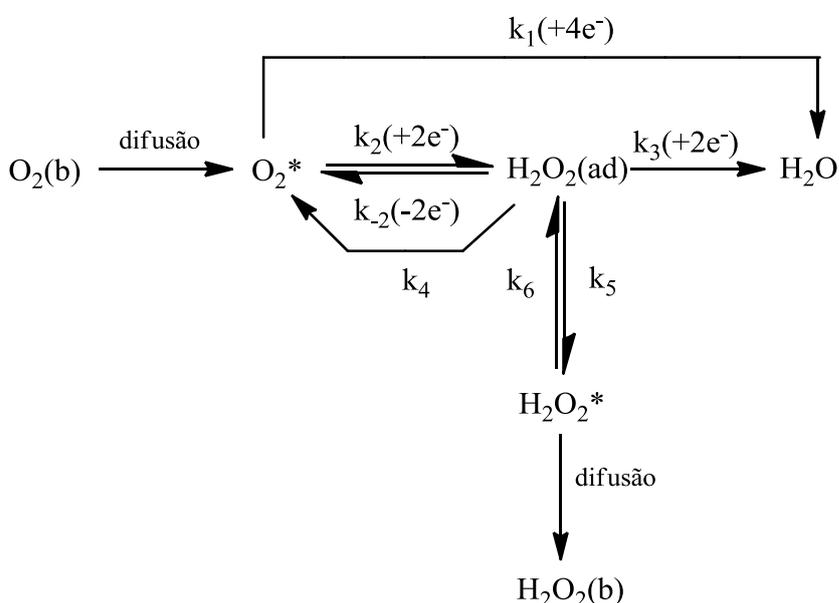


Figura 2. Esquema geral da reação de redução de oxigênio para ambos os meios, onde a constante de velocidade k_i pertence a i -ésima reação de acordo com a seguinte notação de índice: (1) redução direta de 4-elétrons a água (ou OH^-); (2) redução de 2-elétrons a H_2O_2 (ou HO_2^-); (-2) oxidação de H_2O_2 (ou HO_2^-) a O_2 ; (3) redução eletroquímica de H_2O_2 a água (ou HO^-); (4) decomposição catalítica de H_2O_2 (ou HO_2^-) gerando O_2 redutível; (5) desadsorção de H_2O_2 adsorvido (ou HO_2^-); (6) adsorção de H_2O_2 (ou HO_2^-). Os índices (b), * e (ad) referem-se à *bulk*, vizinhança do disco do eletrodo e espécie adsorvida, respectivamente. (Adaptada da ref.[62].)

Em geral, tanto em meio básico quanto em meio ácido, a redução de O_2 envolve a quimissorção dissociativa do O_2 molecular com ou sem transferência rápida de prótons [63,64].

O pH, a solvatação e a polaridade da água exercem forte influência sobre as reações de redução de oxigênio [65,66]. Resultados experimentais mostraram que o desempenho da ORR é pior em meio ácido do que em meio alcalino. De acordo com estudos teóricos envolvendo a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), esse fato ocorre devido a uma maior estabilização das espécies intermediárias da ORR em um ambiente prótico, o que requer uma maior quantidade de energia para completar as etapas subsequentes da reação, resultando em menor atividade catalítica. A falta de prótons no meio alcalino conduz a uma menor estabilidade dos intermediários da ORR e facilita a continuação do mecanismo de redução do oxigênio [67].

3.1.2. A eletroquímica da reação de evolução de hidrogênio (HER)

Dentre as diversas fontes alternativas de energia, aquelas baseadas na produção de gás hidrogênio (H_2) têm atraído considerável interesse. Um dos principais focos de pesquisa é a produção de H_2 para aplicações em células a combustível, baterias de metal-ar e baterias recarregáveis [68]. H_2 pode ser produzido a partir de diversas fontes por meio de técnicas simples. A maior parte do H_2 sintético é produzido a partir de combustível fóssil (95%), eletrólise da água (4%) e biomassa (1%) [69]. A produção industrial de H_2 envolve o processamento termocatalítico do metanol ou metano, que libera CO_2 como subproduto [70].

O principal foco da utilização de H_2 como combustível verde é evitar a emissão dos subprodutos emitidos dos combustíveis convencionais. Sabe-se que a produção de H_2 a partir da eletrólise da água tem um grande potencial, uma vez que é gerado um H_2 de alta pureza e quase nenhum subproduto [71,72].

A reação catódica de eletrólise da água produz o desejado gás H_2 , por meio da redução dos íons H^+ a H_2 , que também pode ser chamada de reação de evolução de hidrogênio (HER). Ao mesmo tempo, no ânodo, ocorre a reação de evolução de oxigênio (OER), por meio da oxidação da H_2O [73].

Os eletrocatalisadores que se mostram mais eficientes para essas reações são, como na ORR, aqueles feitos a partir dos platinóides, tais como Pt para a HER e Ir/IrO₂ e Ru/RuO₂ para a OER [74–77]. Contudo, a comercialização desses dispositivos de energia tem como grandes obstáculos o elevado custo e a baixa disponibilidade de reservas naturais dos metais incorporados aos eletrodos [78].

A HER é constituída por um processo de duas etapas: 1) adsorção da espécie H_2O ou H^+ sobre a superfície do cátodo (chamada etapa Volmer) e 2) dessorção da molécula de H_2 do eletrocatalisador por meio da rota química (etapa Tafel) ou eletroquímica (etapa Heyrovsky), conforme ilustrado na Figura 3.

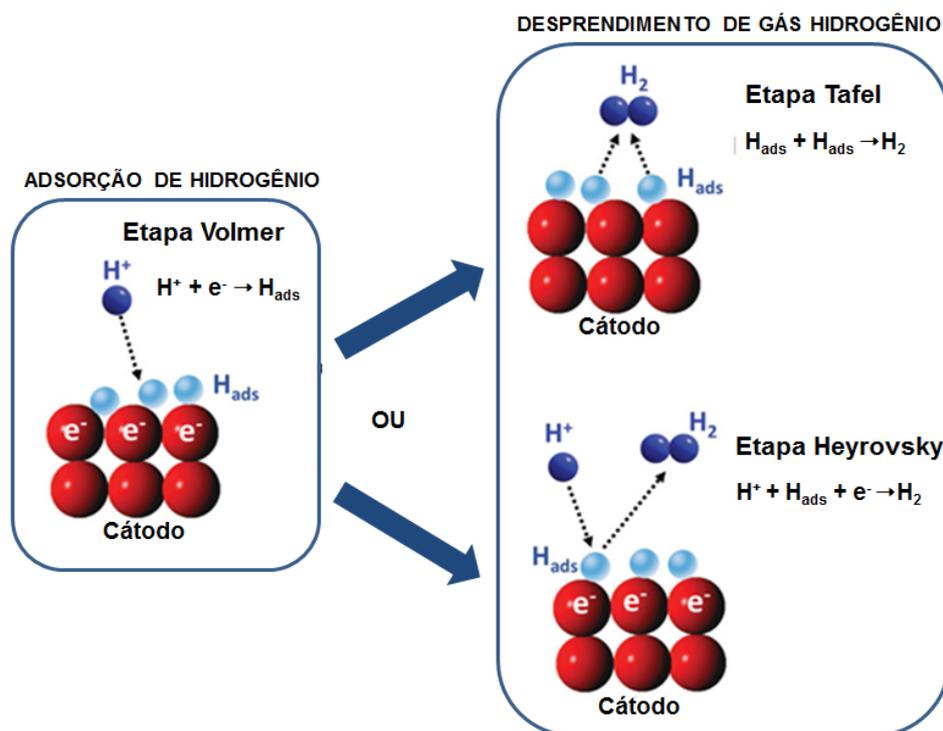


Figura 3. Ilustração esquemática das possíveis rotas da HER. Adaptada da ref. [79].

As reações elementares envolvidas na HER que ocorrem nos meios ácido e básico estão dispostas na Tabela 2 [80].

Tabela 2. Etapas da reação de evolução de hidrogênio (HER) de acordo com o pH do meio.

pH	Ácido	Alcalino
Reação de Volmer	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_{\text{ad}}$
Reação de Heyrovsky	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$
Reação de Tafel	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{H}_2$

De acordo com as etapas de reação acima mencionadas, a HER inclui a adsorção e remoção dos átomos de H adsorvidos sobre a superfície do eletrodo. Tais processos são competitivos e um bom catalisador deveria apresentar um balanço ideal entre a adsorção e a dessorção dos intermediários de reação. De acordo com o princípio de Sabatier [81], a energia de ligação na superfície dos sítios ativos do catalisador não pode ser “nem tão forte e nem tão fraca, apenas na medida certa”.

A chamada curva *volcano* [82], exemplificada na Figura 4, mostra que um bom electrocatalisador como, por exemplo, a Pt, localizada no topo da curva, apresenta um valor intermediário de energia de ligação de formação do hidreto metálico ($E_{\text{M-H}}$), corroborando o princípio de Sabatier.

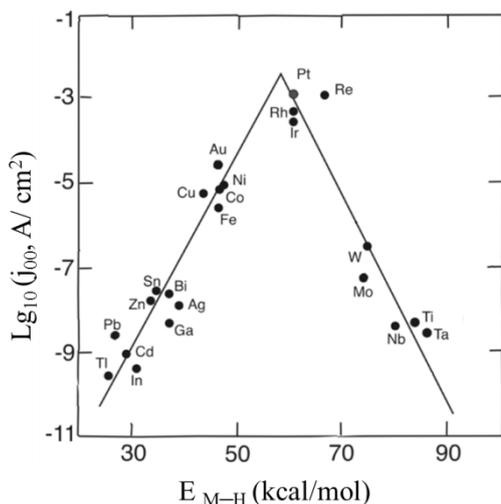


Figura 4. Curva *volcano* para a HER em soluções ácidas. Onde: j_{00} refere-se à densidade de corrente de troca e E_{M-H} à energia de formação do hidreto metálico. Adaptada da Ref. [83].

Estudos teóricos concluíram também que a taxa de reação global da HER foi altamente dependente da energia livre de Gibbs de adsorção de hidrogênio (ΔG_H) [84].

3.1.3. A eletroquímica da reação de evolução de oxigênio (OER)

A reação de evolução de oxigênio (OER) envolve a transferência de quatro elétrons e revela um grau de complexidade ainda maior que a HER. As possíveis reações elementares em meio ácido e alcalino são mostradas na Tabela 3. Conforme pode ser visto nas equações, a OER pode ser dividida em quatro etapas.

Tabela 3. Etapas da OER em meio ácido e alcalino. Adaptada das ref. [85,86].

pH	Ácido	Alcalino
	$H_2O(l) + * \longrightarrow OH^* + (H^+ + e^-)$	$OH^- + * \longrightarrow OH^* + e^-$
	$OH^* \longrightarrow O^* + (H^+ + e^-)$	$OH^* + OH^- \longrightarrow O^* + H_2O(l) + e^-$
	$O^* + H_2O(l) \longrightarrow OOH^* + (H^+ + e^-)$	$O^* + OH^- \longrightarrow OOH^* + e^-$
	$OOH^* \longrightarrow * + O_2(g) + (H^+ + e^-)$	$OOH^* + OH^- \longrightarrow * + O_2(g) + H_2O(l) + e^-$

Onde: * sítio ativo do eletrocatalisador; O^* , OH^* e OOH^* são os intermediários adsorvidos.

Em meio ácido, a primeira etapa é a formação de OH^* adsorvido sobre o eletrocatalisador, seguida da primeira transferência de elétron. A segunda etapa é a transformação de OH^* a O^* . A terceira etapa é a transformação de O^* em OOH^* envolvendo outra molécula de água (ou OH^-). A última etapa é a formação e evolução da molécula de $O_2(g)$. Cada etapa ocorre com a liberação de um elétron. O sobrepotencial da OER pode ser determinado pelas energias livres de reação das

quatro etapas [85]. A lenta cinética de transferência de quatro elétrons para o processo OER pode dificultar severamente suas aplicações práticas.

Atualmente, o estado da arte para catalisadores da OER em meio ácido é baseado nos caros e estáveis platinóides Ir e Ru, já que não existem boas alternativas considerando que a condição da reação envolve elevados potenciais e baixos pHs [75,87]. Já em soluções alcalinas, óxidos metálicos e materiais à base de carbono são mais estáveis no intervalo de potenciais em que a OER ocorre [45,88,89].

Além da complexidade cinética dos mecanismos da OER, existe a possibilidade de reações anódicas simultâneas, tais como a formação e crescimento de camadas de óxido, a dissolução do metal e a oxidação dos componentes da solução. A reação também é altamente sensível à concentração de componentes da solução eletrolítica, especialmente ânions [1].

3.1.4. Métodos de obtenção e avaliação de dados eletroquímicos e cinéticos em reações eletroquímicas

Comumente, a avaliação do desempenho de eletrocatalisadores é realizada em uma célula com três eletrodos: um eletrodo de trabalho, no qual o eletrocatalisador é depositado, um eletrodo de referência (que mantém um potencial constante) e um eletrodo auxiliar (também chamado de segundo eletrodo ou contra-eletrodo, cuja função é assegurar que a corrente produzida no sistema não interfira no potencial constante do eletrodo de referência). Os eletrólitos utilizados para estudar a maioria das reações eletroquímicas podem ser alcalinos (KOH a 0,1 mol/L é usualmente mais utilizado) ou ácidos (tipicamente H₂SO₄ a 0,5 mol/L ou HClO₄ a 0,1 mol/L) a depender do meio no qual o eletrocatalisador poderá ser utilizado [90].

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica utilizada para analisar qualitativamente a atividade catalítica de um eletrocatalisador. Essa técnica possibilita a avaliação da posição de picos de redução/oxidação, através de uma varredura catódica/anódica em um eletrólito saturado com a espécie reagente de interesse, em uma célula de três eletrodos [1,91].

Já o estudo quantitativo da cinética das reações eletroquímicas é usualmente obtido através da voltametria de varredura linear (*linear sweep voltammetry, LSV*) com eletrodos de disco rotativo, da qual são obtidos parâmetros tais como potencial de partida (*onset potential, E_{ONSET}*), potencial de meia-célula (*E_{1/2}*), densidade de corrente limite (*j*) e número de elétrons transferidos durante uma reação redox.

A Figura 5 ilustra um típico perfil de curva LSV obtida a partir da medida em uma célula de três eletrodos com um eletrocatalisador para ORR.

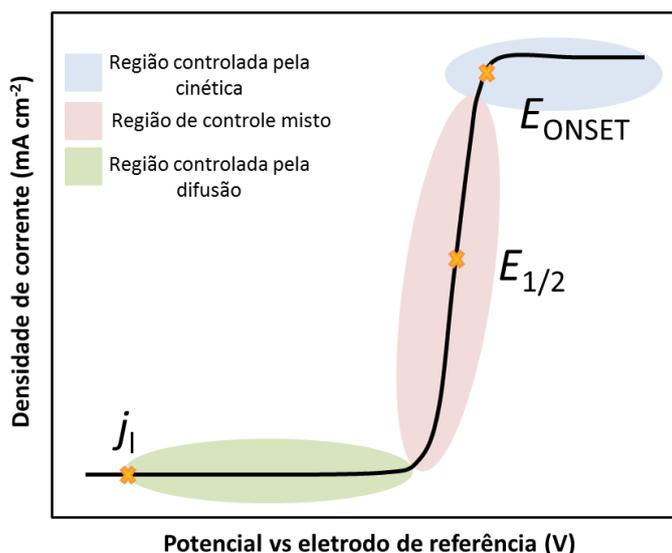


Figura 5. Ilustração de um perfil de uma curva LSV com a indicação dos parâmetros E_{ONSET} , $E_{1/2}$ e j_l . Adaptada da ref. [92]

As definições e os métodos para determinação de parâmetros e indicadores diferem entre os autores e, geralmente, não são bem explicados ou padronizados. De acordo com a literatura [93], as definições e métodos de determinação mais comuns para esses parâmetros são:

- O potencial de partida (*onset potential*), E_{ONSET} , é o potencial no qual se inicia a redução de O_2 , acompanhado por um aumento na densidade de corrente. Alguns autores medem esse potencial em 5% da densidade de corrente limite [37,94], enquanto outros tomam-no em um valor fixo da densidade de corrente (e.g., $-0,1 \text{ mA/cm}^2$) [95,96]. Tal parâmetro revela uma importante informação acerca da cinética da reação de redução do oxigênio e é aquele mais relatado na literatura [17,97,98]. Comumente, o material padrão utilizado como referência na ORR é o eletrocatalisador comercial Pt/C 20%. Seu potencial de partida medido é maior ou igual a $0,96 \text{ V vs. RHE}$ em uma solução de KOH $0,1 \text{ mol/L}$, que pode sofrer pequenas variações a depender dos parâmetros aplicados nas medidas eletroquímicas.
- O potencial de meia-célula, $E_{1/2}$, é o potencial correspondente à metade da densidade de corrente limite. O $E_{1/2}$ é calculado como o valor intermediário entre o potencial de partida (E_{ONSET}) e o potencial no qual a corrente limitada por difusão é alcançada. Para uma ORR utilizando o eletrocatalisador comercial Pt/C, o $E_{1/2}$ é de $0,85 \text{ V vs RHE}$, em uma solução de KOH $0,1 \text{ mol/L}$.
- A densidade de corrente limite, j_l , é a densidade de corrente medida quando a ORR é limitada pela transferência de massa. Ela resulta do fato de que toda molécula de O_2 que chega a superfície do eletrocatalisador é imediatamente reduzida e a limitação da corrente ocorre somente da difusão da espécie reagente do *bulk* do eletrólito para a superfície do eletrodo e do número de elétrons transferidos.

- O número de elétrons transferidos pode ser definido como o número de elétrons produzidos por molécula de O_2 reduzida durante a ORR, por exemplo. Esse parâmetro pode ser calculado pela teoria de Koutecky-Levich (KL) usando a Equação 4 [93]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{n F \kappa C_{O_2}^b} + \frac{1}{0,62 n F D_{O_2}^{2/3} C_{O_2}^b \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (4)$$

Onde: j é a densidade de corrente (A/cm^2), obtida experimentalmente após a normalização da corrente (A) pela área geométrica do eletrodo (cm^2); j_k é a densidade de corrente cinética (A/cm^2) da reação eletroquímica; j_l é a densidade de corrente limite (A/cm^2); n é o número de elétrons transferidos; F é a constante de Faraday ($96.486,4 C/mol$); κ é a constante de velocidade de transferência de elétrons; $C_{O_2}^b$ é a concentração de O_2 no *bulk* do eletrólito ($1,2 \times 10^{-3} mol/L$); D_{O_2} é o coeficiente de difusão do O_2 no eletrólito ($1,09 \times 10^{-5} cm^2/s$); ν é viscosidade cinemática do eletrólito usado ($1,09 \times 10^{-2} cm^2/s$) [99]; ω é a velocidade angular do eletrodo rotativo (rad/s). O inverso da densidade de corrente ($1/j$) é então plotado contra o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação ($\omega^{-1/2}$) para determinar o número de elétrons transferidos (n) em diferentes potenciais [16,100].

O método KL não é acurado para materiais porosos, tais como carbonos ativados [101]. Isso porque a teoria KL foi desenvolvida para uma superfície plana e lisa que não considera a porosidade interna. Nesse caso, o uso do eletrodo de disco-anel rotativo (*rotating ring disk electrode*, RRDE) é mais adequado, uma vez que se usa um segundo eletrodo de trabalho para quantificar a quantidade de H_2O_2 ou HO_2^- gerado durante a ORR, em meio ácido ou meio alcalino, respectivamente. O número de elétrons transferidos (n) é determinado pela medida da corrente produzida no disco (com a formação de H_2O_2 ou HO_2^- , a depender do meio) e da corrente do segundo eletrodo de trabalho com a oxidação de H_2O_2 ou HO_2^- a O_2 , através da aplicação de um potencial suficientemente positivo sobre o anel, tipicamente entre 1,2 e 1,6 V vs. RHE com a Equação 5 [102,103]:

$$n = \frac{4I_d}{I_d + \frac{I_a}{N}} \quad (5)$$

Nessa equação, I_a (A) e I_d (A) são as correntes medidas no anel e no disco, respectivamente; N é a *collection efficiency* que é definida como a razão entre a quantidade de produto que chega ao anel e a quantidade total que foi gerada no disco, durante a reação eletroquímica. O fluxo padrão em um eletrodo rotativo mostra que, geralmente, de 20 a 30% do produto gerado no disco chegará ao anel, a depender da geometria do conjunto. N é determinada experimentalmente e, normalmente, utiliza-se um sistema eletroquímico bem definido tal como um par redox ferricianeto-ferrocianeto[104,105].

O segundo eletrodo de trabalho é usualmente um anel a base de platina. Contudo Zhou e col.[106] demonstraram que o ouro é capaz de produzir resultados ainda melhores.

A taxa de H_2O_2 ou HO_2^- (%) produzido durante o processo de redução de oxigênio pode ser calculada usando a Equação 6:

$$H_2O_2(\%) = 200 \frac{NI_a}{I_dN + I_a} \quad (6)$$

Onde I_a (A) e I_d (A) são as correntes medidas no anel e no disco, respectivamente; N é a *collection efficiency*.

3.2. CARBONOS ATIVADOS

3.2.1. Aspectos gerais sobre carbonos ativados

Os carbonos ativados (CAs) são uma classe de materiais muito atraentes, uma vez que eles geralmente apresentam elevadas porosidade e área superficial. Além disso, uma adequada escolha do precursor e dos parâmetros de ativação permite ajustar a morfologia de poros de forma a aumentar a capacidade de adsorção de um dado adsorvato. Finalmente, carbonos ativados apresentam hidrofobicidade, reversibilidade e reciclabilidade, rápida cinética, elevadas estabilidades térmica e química, baixa densidade aparente, grande disponibilidade de matérias-primas e facilidade de produção [28,107,108].

3.2.1.1. O que são carbonos ativados?

Os carbonos ativados são materiais que apresentam estruturas porosas bem desenvolvidas e, conseqüentemente, elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção. Estas características lhes proporcionam uma ampla gama de aplicações, como por exemplo: tratamento de água potável; purificação do ar; remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais gasosos e líquidos; recuperação de voláteis; uso como catalisador e suporte para catalisadores; separação de misturas de gases (peneiras moleculares); emprego como supercapacitores; recuperação de metais nobres, etc [109].

Uma aplicação que tem despertado bastante interesse nos últimos anos é a utilização de carbonos ativados, funcionalizados com heteroátomos, como eletrocatalisadores ou suportes catalíticos para aplicações na eletrocatálise [17,20–22,30,110–113].

3.2.1.2. A estrutura porosa

Os carbonos ativados apresentam uma ampla distribuição de tamanho de poros, conforme ilustra a Figura 6, os quais são divididos de acordo com a dimensão d (o diâmetro para poros cilíndricos e a largura para poros do tipo fenda) em microporos ($d < 2,0$ nm), mesoporos ($2,0$ nm $< d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm) [114,115].

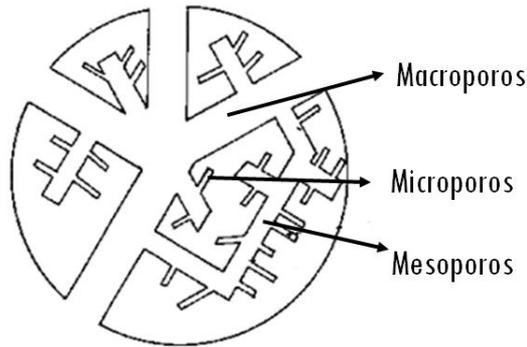


Figura 6. Tipos de poros de um carbono ativado. Adaptado da ref. [109].

3.2.1.3. A capacidade de adsorção

As propriedades adsorptivas de um carbono ativado dependem da área superficial, da distribuição de tamanho dos poros e da composição química da superfície [109,114].

3.2.1.4. A área superficial

A adsorção é um fenômeno de superfície. Portanto, a tendência é que, quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção do material. Nos carbonos ativados convencionais, a maior contribuição para a área superficial advém dos microporos. Para entender o que ocorre, consideremos o modelo de poros cilíndricos. Para esses poros o volume (V) seria então calculado por:

$$V = A.l = \pi.(d/2)^2.h \quad (7)$$

onde: A = área transversal do poro; l = comprimento do poro; d = diâmetro (ou largura do poro)

A área interna do poro (A_{sup}), por sua vez, seria dada por:

$$A_{sup} = P.h = 2.\pi.(d/2).h \quad (8)$$

A relação entre área interna e o volume do poro é dada, portanto, por:

$$A_{sup}/V = 4/d \quad (9)$$

Conclui-se então que a relação entre a área superficial e o volume de um poro é inversamente proporcional ao diâmetro deste. Portanto, para um carbono ativado com volumes semelhantes de micro e mesoporos, por exemplo, a maior contribuição para a área superficial será dada pelos microporos.

3.2.1.5. A distribuição de tamanho de poros

A capacidade de adsorção de um carbono ativado depende também da relação entre a largura dos poros e as dimensões das moléculas do adsorvato. A maioria dos carbonos ativados disponíveis comercialmente são predominantemente microporosos ($d < 2,0$ nm); estes materiais são adequados então para a adsorção de pequenas moléculas tais como CO , CO_2 , H_2 , O_2 , CH_4 , CHCl_3 , etc. Entretanto, muitas aplicações envolvem a adsorção de moléculas de tamanho avantajado; como exemplos, pode-se citar a remoção de corantes e alguns pesticidas em sistemas aquosos. Nestes casos, é necessário o emprego de carbonos ativados mesoporosos, em que pese o fato destes apresentarem áreas superficiais menos elevadas. A Figura 7 ilustra claramente o fato de que microporos são capazes de adsorver pequenas moléculas, mas são inadequados à adsorção, por exemplo, do corante azul turquesa.

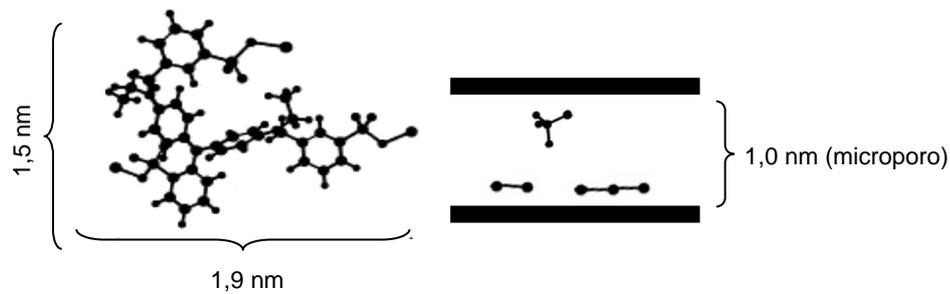


Figura 7. Esquema ilustrando a seleção de moléculas que podem ser adsorvidas em um poro com d igual a 1,0 nm. (Figura elaborada)

O tamanho dos poros também assume interesse especial em aplicações envolvendo as reações de redução de oxigênio. Gabe e col. [116] relataram, via estudos experimentais e modelagem matemática, a influência da microporosidade na catálise da ORR. Os autores encontraram que a microporosidade está certamente correlacionada à elevada atividade na ORR. Ressaltaram também que o formato das curvas relacionadas à redução do oxigênio depende da distribuição de tamanho de microporos, sendo a redução de H_2O_2 favorecida em ultramicroporos ($d < 0,7$ nm), que podem agir como “nanorreatores” que potencializam a cinética da reação [43,44].

A mesoporosidade também desempenha um papel importante na cinética reacional, uma vez que os mesoporos ($2,0$ nm $< d < 50$ nm) podem facilitar um contato mais eficiente com os reagentes dissolvidos no eletrólito e reduzir as limitações de transporte de massa [43,117].

3.2.1.6. A composição química da superfície

Além da morfologia de poros, a composição química da superfície de um carbono ativado também influencia decisivamente sua capacidade de adsorção, principalmente em solução.

Materiais de carbonos com baixo grau de ordenamento possuem, nas extremidades dos planos basais, elevado teor de átomos de carbono com valência incompleta e elétrons desemparelhados, os quais podem ligar-se facilmente a heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio, halogênios, fósforo, enxofre, etc. Estes heteroátomos conferem polaridade à superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de moléculas polares. Grupos ácidos como carboxila, hidroxila, quinona e lactona favorecem principalmente a adsorção de moléculas básicas e grupos básicos como cromoeno, carbonila, pirona, éter, amina e amida principalmente a adsorção de moléculas ácidas [109].

Em contrapartida, a presença de heteroátomos pode dificultar a adsorção de moléculas apolares. Além disso, grupos com efeito retirador de elétrons como, por exemplo, carboxilas, diminuem a densidade de elétrons π dos planos basais de carbono e, desta maneira, prejudicam a interação dispersiva com adsorvatos aromáticos [118] e, também, interações com adsorvatos ácidos, visto que os elétrons π dos planos basais podem atuar como centros básicos de Lewis. Por fim, os grupos polares aumentam o caráter hidrofílico do adsorvente, o que pode levar a uma competição indesejada entre a adsorção de água e do adsorvato [119].

A constituição química da superfície de um carbono ativado depende da origem do precursor e do processo de ativação empregado. Entretanto, a mesma pode ser modificada por tratamentos posteriores. Por exemplo, tratamentos térmicos em elevadas temperaturas sob vácuo ou atmosfera inerte levam à remoção dos heteroátomos; por outro lado, tratamentos em atmosfera oxidante (O_2 , CO_2 , O_3 , NO_2 , etc) (também chamada de oxidação a seco) ou com soluções oxidantes - (HNO_3 , peróxidos, etc) (oxidação úmida) levam ao aumento do teor de oxigênio [109,114].

O oxigênio é de longe o heteroátomo mais comum na superfície de um carbono ativado. A razão principal é que o oxigênio é abundante na maioria dos materiais precursores, principalmente nos derivados de biomassa, e parte deste oxigênio permanece após o processo de ativação (que será apresentado na Subseção 3.2.8). Além disso, o material pode incorporar oxigênio a partir do agente de ativação (e.g. H_3PO_4 , hidróxidos metálicos, CO_2 e vapor de água). Finalmente, oxigênio também pode ser incorporado sobre a superfície de um carbono ativado após o processo de ativação. Isso pode ocorrer naturalmente devido ao simples contato do carbono ativado com o ar atmosférico, porque os carbonos assim que ativados têm átomos de carbono com valências incompletas e elétrons desemparelhados, que são propensos para reagir com o oxigênio atmosférico ou vapor d'água [120–122]. O oxigênio nos carbonos ativados pode ser encontrado em diversos grupos funcionais, como mostrado na Figura 8. Estes grupos podem ser ácidos, como no caso dos ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas e fenóis. Por sua vez, éteres e cetonas são neutros ou dão origem a estruturas básicas, tais como quinonas, cromoenos e pironas [123].

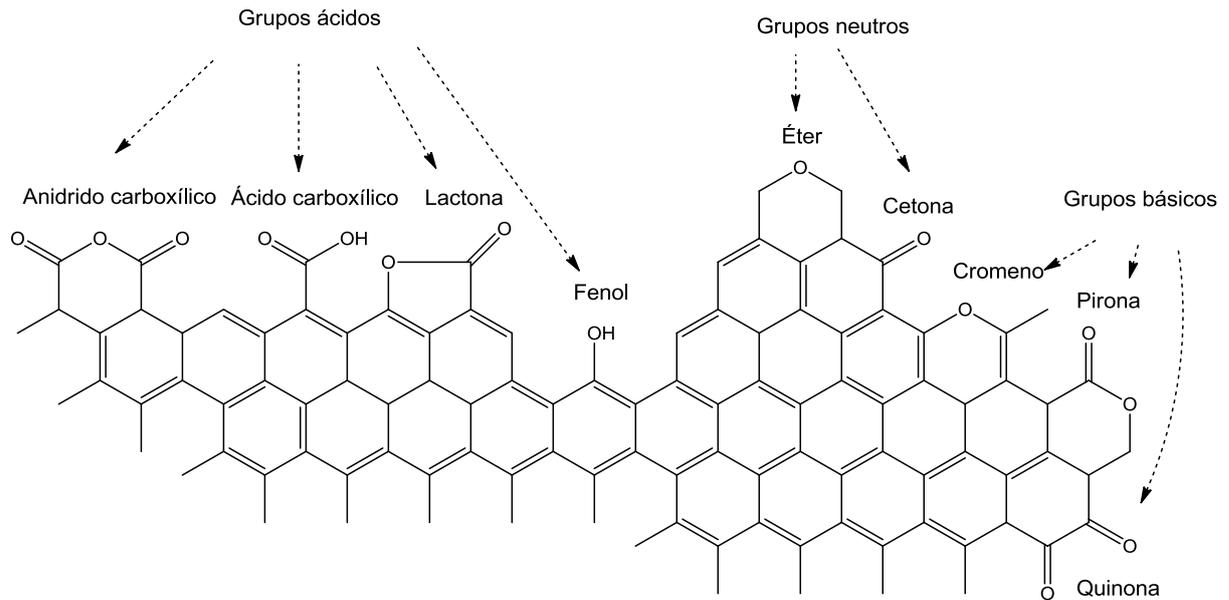


Figura 8. Grupos oxigenados ácidos, básicos e neutros usualmente presentes na superfícies de carbonos ativados. Adaptado da ref. [123].

3.2.2. Cinética de adsorção

Além da capacidade de adsorção, outro fator importante nos processos de adsorção é a questão da cinética, ou seja, da rapidez com que o equilíbrio de adsorção é atingido. Em se tratando de adsorvatos relativamente pequenos, a maior parte da adsorção ocorre nos microporos. Entretanto, mesmo nestes casos é importante a presença de certa proporção de mesoporos, pois estes atuam como canais de transporte do adsorvato até os microporos. Este efeito é especialmente importante em aplicações em solução, onde é necessário que o solvente carregue o adsorvato até os sítios de adsorção [109,124].

3.2.3. As formas dos carbonos ativados

Os carbonos ativados são usualmente encontrados nas seguintes formas:

a) pó - os carbonos ativados pulverizados (granulometria $< 100 \mu\text{m}$) apresentam área superficial elevada e pequena distância de difusão; por isso são preferencialmente empregados em solução, às quais são adicionados e posteriormente removidos por filtração.

b) grãos - as partículas de maior tamanho apresentam pequena área superficial externa e grandes distâncias de difusão; por isso, os carbonos ativados granulares são utilizados principalmente na adsorção de gases, os quais possuem maiores velocidades de difusão. Geralmente, a mistura gasosa é feita passar através de um leito de carbono, sendo que a forma granular é importante para minimizar problemas tais como queda de pressão e perda de carga.

c) fibras - embora envolvam uma síntese mais trabalhosa, as fibras de carbono ativadas são muito úteis porque o pequeno diâmetro dos filamentos propicia uma elevada área superficial externa e pequenas distâncias de difusão, similares aos materiais pulverizados, com a vantagem de facilitar a confecção de elementos filtrantes.

d) monolitos de carbono - apesar das elevadas distâncias de difusão envolvidas, a forma monolítica é interessante em aplicações em fase gasosa onde a capacidade volumétrica de adsorção seja fator primordial, pois minimiza a ocorrência de espaços interparticulares. Como exemplo pode-se citar o armazenamento de gases em células combustíveis.

3.2.4. A caracterização dos carbonos ativados

Os carbonos ativados podem ser caracterizados pela maior parte de técnicas aplicáveis aos materiais de uma maneira geral. Essas caracterizações, entretanto, são guiadas de acordo com a especificidade da aplicação a que se destina o material. Por exemplo:

a) Sendo a adsorção exotérmica, o armazenamento de gases por adsorção em células combustíveis requer o emprego de adsorventes com elevadas condutividade térmica e capacidade calorífica. Do contrário, o processo de carga levará a substanciais aumentos de temperatura, reduzindo a capacidade de estocagem da célula; em contrapartida, o processo de descarga levará a reduções da temperatura, o que diminuirá a capacidade de entrega do sistema.

b) Em sistemas dinâmicos de leito fixo, o adsorvente deve apresentar propriedades mecânicas apuradas, pois a ruptura e/ou desgaste dos mesmos gera partículas que podem ser arrastadas pelo fluido.

c) No emprego dos carbonos ativados como eletrodos ou supercapacitores, a condutividade elétrica dos materiais assume papel de grande relevância.

Entretanto, de maneira geral, os carbonos ativados são caracterizados principalmente quanto à capacidade de adsorção, o que é feito quase sempre por meio da obtenção das isotermas de adsorção. Trata-se de curvas onde a quantidade adsorvida, a uma dada temperatura, é plotada em função da concentração do adsorvato; no caso de um gás, utiliza-se a pressão parcial relativa, que é a razão entre a pressão deste gás e sua pressão de saturação, p_0 (pressão na qual o vapor se encontra em equilíbrio com a fase líquida na temperatura em questão).

Uma vez que a adsorção envolve um estado de equilíbrio, o aumento da concentração (ou da pressão) do adsorvato ocasiona um incremento da quantidade adsorvida, sendo este aumento uma função da distribuição de tamanho de poros do material. Assim, além de determinar a capacidade de adsorção do adsorvato, o perfil de uma isoterma pode ser empregado para se obter importantes informações acerca da estrutura porosa do material. As isotermas de N_2 e CO_2 são as mais

empregadas para essa finalidade e, por esse motivo, os principais aspectos envolvidos na análise das mesmas serão discutidos na sequência.

3.2.5. Isotermas de adsorção de N₂

Usualmente, as isotermas de N₂ são obtidas em um banho de N₂ líquido (-196 °C), partindo-se de valores de pressão muito baixos (de uma pequena fração de Torr) até a pressão atmosférica (que neste caso equivale à própria pressão de saturação do adsorvato).

Uma simples análise qualitativa das isotermas já permite uma ideia muito boa a respeito da estrutura de poros do material analisado. Para os carbonos ativados convencionais, as isotermas obtidas são predominantemente do Tipo I na classificação da IUPAC [125], características de sólidos microporosos, usualmente com alguns aspectos das isotermas do Tipo IV, características de sólidos mesoporosos, conforme a Figura 9. Na classificação BDDT, estas isotermas variam dos tipos A a D [109,114,126], mostrada na Figura 10. Para poros bastante estreitos, da ordem de décimos de nanômetros, a proximidade das paredes provoca um efeito de sobreposição de potenciais que aumenta o potencial de adsorção e faz com que estes poros sejam preenchidos em pressões de equilíbrio bastante baixas, com uma densidade da fase adsorvida semelhante a do adsorvente no estado líquido. Assim, a ocorrência inicial de um aumento abrupto da quantidade de N₂ adsorvida, conforme ilustrado pelas isotermas da Figura 5, é evidência da presença acentuada de ultramicroporos (largura < 0,7 nm). Na ausência de supermicroporos (0,7 nm < d < 2,0 nm) e mesoporos (2 nm < d < 50 nm), após o ramo inicial quase vertical, a quantidade adsorvida permanece aproximadamente constante até $p/p_0 = 1$ (isoterma A). Nos supermicroporos, o aumento da entalpia de adsorção é menor do que o verificado nos ultramicroporos, sendo atribuído a um efeito cooperativo entre o adsorvente e as moléculas pré-adsorvidas. Assim sendo, os mesmos são gradualmente preenchidos à medida que a pressão aumenta. Como consequência, a transição entre o ramo quase vertical e a região linear da isoterma ocorre de maneira gradual, formando uma espécie de “joelho” (isotermas B, C e D). A abertura do “joelho” dependerá da distribuição de tamanho dos supermicroporos: quanto mais ampla a distribuição, mais aberto o “joelho”. Por sua vez, a adsorção em múltiplas camadas ocorre gradualmente nos mesoporos à medida que a pressão aumenta, o que por si só faz com que a região linear da isoterma deixe de ser paralela ao eixo das abscissas. Além disso, a partir de pressões relativas (p/p_0) da ordem de 0,4, tem-se o efeito do preenchimento dos mesoporos por condensação capilar do adsorvato. A pressão relativa em que ocorre a condensação capilar depende do adsorvato, da temperatura e do tamanho e do formato do mesoporo. Para um dado material e um dado adsorvato a uma dada temperatura, quanto menor o tamanho do mesoporo, menor a pressão relativa em que se dá a condensação capilar. Para um material com um tamanho de mesoporos bem definido (por exemplo, uma zeólita), a condensação capilar ocorre em uma pressão relativa bem definida, de forma que ocorre um aumento abrupto da quantidade adsorvida, conforme são os casos das isotermas Tipo IVa e IVb na Figura 9. Entretanto, nos carbonos ativados, tem-se uma distribuição de tamanho dos mesoporos, de forma que este aumento abrupto da quantidade

adsorvida não é percebido; em vez disso, a quantidade adsorvida aumenta continuamente até próximo da pressão de saturação (isotermas C e D) [114,127].

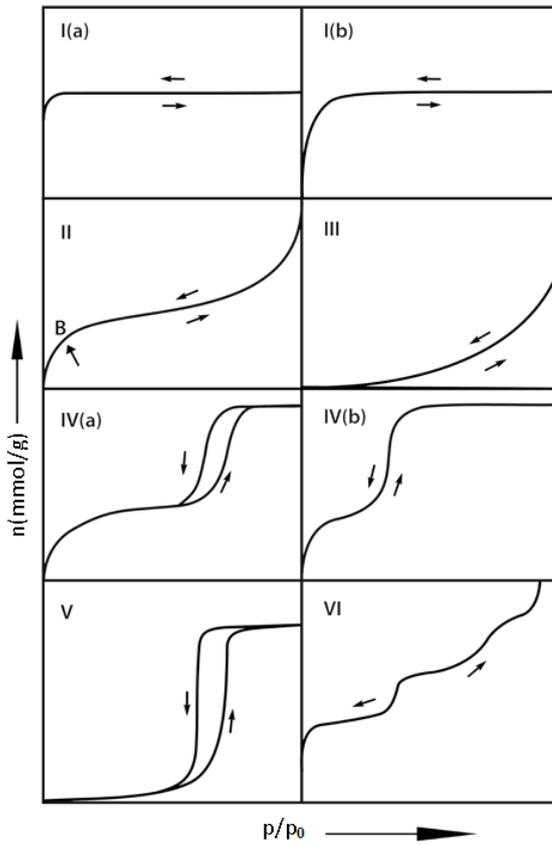


Figura 9. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da ref. [125].

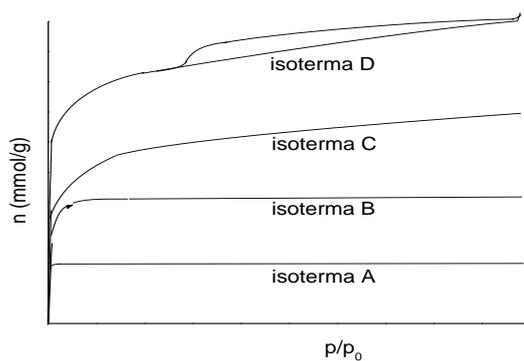


Figura 10. Diferentes tipos de isoterma de adsorção de N_2 do tipo I na classificação BDDT. Fonte: ref. [126].

Dependendo do formato dos poros, quando a pressão do sistema é diminuída durante a dessorção, a evaporação do adsorvato condensado nos mesoporos pode ocorrer em pressões inferiores àquela em que ocorreu a condensação, levando à formação de um anel de histerese (isoterma D). É válido ressaltar que, embora a ocorrência da histerese seja prova inequívoca da

presença de mesoporos, a não ocorrência do efeito não implica obrigatoriamente na inexistência de mesoporos.

Além das considerações qualitativas, diversos modelos e equações matemáticas podem ser aplicados aos dados de adsorção de N₂ para a determinação de parâmetros quantitativos que caracterizem a estrutura porosa de um adsorvente. Alguns destes parâmetros são brevemente descritos na sequência, bem como os procedimentos mais empregados na determinação dos mesmos [109,114,126,127].

a) Área superficial

A área superficial de um carbono ativado é geralmente estimada através do emprego da equação de BET (Brunauer–Emmett–Teller) [128], a qual foi desenvolvida considerando-se um modelo de adsorção em multicamadas.

$$\frac{p/p_0}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (10)$$

Na equação, n é o número de mols de moléculas de N₂ adsorvidas; n_m, número de mols de moléculas necessárias para recobrir, com uma monocamada, a superfície do adsorvente; C, uma constante dependente da energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Por meio de um gráfico de p/p₀/[n(p₀-p)] versus p/p₀, obtém-se uma reta cujos coeficientes linear e angular permitem a determinação de n_m. Levando-se em conta a área ocupada por uma molécula de N₂, é possível então estimar a área superficial (A_{BET}) do adsorvente por meio da equação:

$$A_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = n_m \left(\frac{mol}{g} \right) 6,023 \cdot 10^{23} \left(\frac{moléculas}{mol} \right) 0,162 \left(\frac{nm^2}{molécula} \right) 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right) \quad (11)$$

O intervalo de linearidade da equação BET é sempre restrito a uma parte limitada da isoterma, usualmente dentro do intervalo de p/p₀ de ~0,05-0,30 pra as isotermas dos Tipos II e IVa. Contudo, no caso das isotermas do Tipo IVb, requiere-se cautela uma vez que a condensação nos poros pode ocorrer em pressões p/p₀ bastante baixas. O intervalo linear BET é deslocado para pressões relativas mais baixas quando a energia de adsorção é alta, especialmente se a superfície é energeticamente homogênea ou cristalina (e.g., para a adsorção de nitrogênio ou argônio sobre carbono grafitizado) [125].

Claramente o modelo da adsorção em multicamadas não é condizente com o preenchimento dos poros de tamanho reduzido. Por este motivo, os valores determinados de A_{BET} são muitas vezes irrealis e até mesmo maiores do que duas vezes a área teórica de um plano de grafite (2630 m²/g

[42]). Assim, A_{BET} deve ser considerada com cautela, mais como um padrão de comparação entre diferentes amostras.

b) Volume de microporos

O volume de microporos (V_{mic}) é calculado, usualmente, através da equação DR (Dubinin-Radushkevich) [129]:

$$\text{Log } V_{\text{ads liq}} = \log V_{\text{mic}} - D \cdot \log^2 (p/p_0) \quad (12)$$

Onde: $V_{\text{ads liq}}$ é o volume de N_2 adsorvido nos microporos (calculado para o adsorvato no estado líquido); D é uma constante que depende do adsorvente, do adsorvato e da temperatura.

Traçando-se um gráfico de $\log V_{\text{ads liq}}$ versus $\log^2 (p/p_0)$, tem-se uma reta cujo coeficiente linear corresponde a $\log V_{\text{mic}}$. Geralmente a curva obtida é linear apenas para valores intermediários de pressão, região à qual os cálculos devem ser restritos (a pressões muito baixas tem-se uma elevada dispersão dos pontos e, em pressões elevadas, o preenchimento de mesoporos). Dessa forma, a equação DR funciona muito bem para Isotermas do Tipo I, devendo-se os devidos cuidados para a aplicação em Isotermas do Tipo IV, uma vez que o valor de V_{mic} obtido nesse caso pode apresentar-se superestimado.

c) Conforme discutido anteriormente, os mesoporos são preenchidos por condensação capilar. Assim, o volume de mesoporos (V_{mes}) pode ser estimado subtraindo-se V_{mic} do volume de N_2 (considerando-se o N_2 no estado líquido) adsorvido próximo à pressão de saturação (geralmente utiliza-se $p/p_0 = 0,95$ ou $0,98$).

d) Modelos matemáticos, cujos detalhes não serão abordados aqui devido à complexidade permitem também a determinação de curvas da distribuição de tamanho de poros.

3.2.6. Isotermas de adsorção de CO_2 e o volume de ultramicroporos

As isotermas de adsorção de CO_2 são obtidas, usualmente, a 0°C tendo como pressão máxima a pressão atmosférica. Uma vez que esta é em torno de apenas 3% da pressão de saturação do CO_2 a 0°C , somente poros com dimensões bastante reduzidas são preenchidos. Assim, é geralmente assumido que a aplicação da equação DR às isotermas de CO_2 fornece o volume de microporos estreitos (V_{me}), com dimensões menores do que $1,0\text{ nm}$ [114,127].

A partir da subtração de V_{me} (determinado aplicando-se a equação DR à isoterma de adsorção de CO_2 a 0°C) a partir de V_{mic} (determinado aplicando-se a equação DR à isoterma de adsorção de N_2 a -196°C), obtém-se o volume de supermicroporos (V_{smic}), ou de microporos largos, com dimensões entre $1,0$ e $2,0\text{ nm}$.

3.2.7. Matérias-primas

Os carbonos ativados podem ser sintetizados a partir de praticamente qualquer precursor rico em carbono tais como carvões, derivados de biomassa, piches, polímeros, resinas, borracha etc. Considerando-se o largo volume de carbonos ativados requerido para atender à crescente demanda mundial, dois dos principais fatores que influenciam a escolha da matéria-prima são a disponibilidade e o custo. Assim, com exceção de algumas aplicações que exigem materiais com propriedades específicas, a maior parte da produção utiliza diferentes tipos de carvões minerais (turfa, linhito, hulha, antracito) e derivados de biomassa. Estes últimos merecem destaque especial por serem obtidos, geralmente, como subprodutos da atividade agroindustrial (restos de madeira, caroços e cascas de frutas, bagaço de cana, casca de arroz) [114].

3.2.8. O processo de ativação

Os processos mais utilizados na preparação dos carbonos ativados são as ativações física e química. Para a ativação física (também chamada ativação térmica) o material de carbono obtido pela carbonização do precursor é gaseificado por uma atmosfera parcialmente oxidante, usualmente vapor de água ou CO_2 , em temperaturas da ordem de 725-900 °C. Para as ativações químicas, o precursor é previamente impregnado com um agente químico, usualmente um agente desidratante tal como H_3PO_4 ou ZnCl_2 . Então, o material impregnado é carbonizado (400-500 °C) e, finalmente, lavado para remover o agente químico e deixar uma estrutura de poros disponível (o agente químico age como uma espécie de *template*) [109,114]. Durante a ativação física, as etapas de carbonização e ativação são independentes; já na ativação química, elas não podem ser separadas, sendo que o agente químico age durante a própria carbonização do precursor.

Existe ainda outro tipo de ativação, a qual envolve o uso de hidróxidos metálicos (sódio ou potássio). Embora este procedimento seja classificado na literatura como de ativação química, o processo envolvido é bastante distinto do verificado nas ativações com H_3PO_4 ou ZnCl_2 . Por exemplo, o hidróxido pode ser impregnado ao precursor já carbonizado com resultados até mesmo superiores aos obtidos quando da impregnação do precursor na forma original [130]. Isto indica que, diferentemente do que ocorre quando do emprego do H_3PO_4 ou do ZnCl_2 , a estrutura porosa se desenvolve no material de carbono já consolidado.

3.2.8.1. Ativação física

Os materiais carbonizados possuem uma estrutura porosa primária pouco desenvolvida e parcialmente bloqueada. Durante a ativação física, reações oxidativas ocasionam primeiramente a desobstrução dessa estrutura através da degradação do material menos organizado e, posteriormente, causam a corrosão gradual das extremidades dos cristalitos de carbono nas paredes

dos poros, multiplicando o volume dos mesmos. As principais reações envolvidas nas ativações com H₂O e CO₂ são [131]:



Conforme se pode perceber, as ativações com ambos os agentes são endotérmicas. Por este motivo, trata-se de reações de fácil controle que levam a estruturas porosas uniformes. Visto que a reação com H₂O é menos endotérmica, esta requer o emprego de temperaturas menos elevadas. Rodríguez-Reinoso e col. [131] demonstraram que, para que se tenha uma taxa de perda de massa de massa em torno de 1%/h durante a ativação do material gerado pela carbonização de caroço de azeitona, as ativações com CO₂ e H₂O requerem, respectivamente, temperaturas de 825 e 700 °C.

Por envolver uma reação altamente exotérmica, a ativação com O₂ não é viável, pois é difícil de controlar e leva facilmente à queima do material ao invés do desenvolvimento da estrutura porosa.



A Figura 11 demonstra que, para baixas porcentagens de gaseificação (perda de massa durante a ativação física), os carbonos ativados são essencialmente microporosos. Com o aumento do grau de gaseificação tem-se um desenvolvimento contínuo da porosidade. Inicialmente este desenvolvimento se dá principalmente pelo aumento do volume de microporos; entretanto, para maiores graus de gaseificação os microporos passam a ser transformados em mesoporos, de forma que V_{mic} atinge um valor máximo ao mesmo tempo em que V_{mes} aumenta acentuadamente.

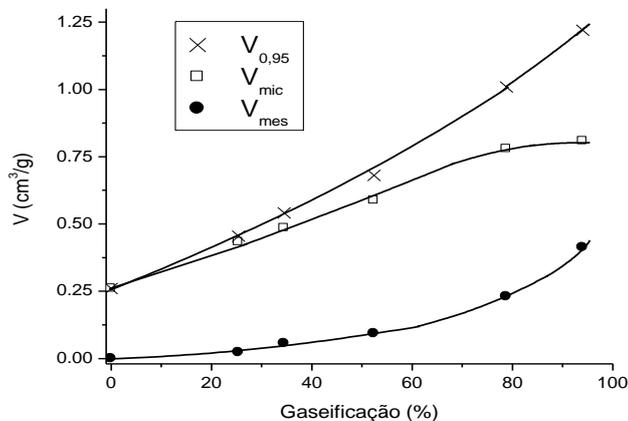


Figura 11. Curvas de $V_{0,95}$ (volume de N₂ adsorvido a $p/p_0 = 0,95$), V_{mic} e V_{mes} para carbonos obtidos a partir da ativação física da casca de coco com CO₂. Fonte: ref. [132].

Em que pese o maior custo, muitas vezes é dada preferência ao emprego do CO_2 ao invés do vapor de água pelo fato do primeiro gerar materiais com distribuição mais estreita de tamanho de poros, conforme o exemplo da Figura 12 [131]. Esse é um fator de grande importância em diversas aplicações, como por exemplo, na separação de mistura de gases pelas peneiras moleculares. Neste caso, a distribuição de tamanho de poros deve ser tal que confira a diferentes moléculas distintas velocidades de difusão através da estrutura porosa do adsorvente, possibilitando então separá-las pela diferente cinética de adsorção [133].

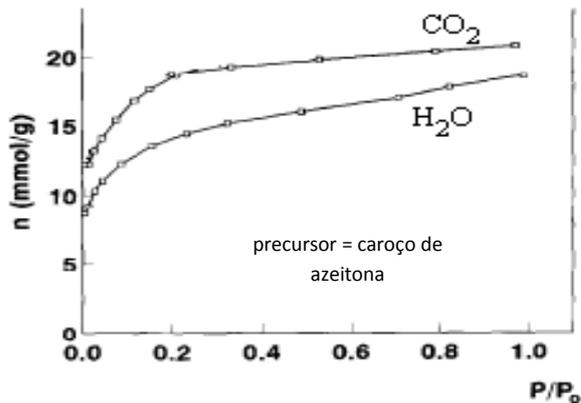


Figura 12. Isotermas de adsorção de N_2 de carbonos ativados com CO_2 (825 °C) e vapor de água (750 °C). Obs. As temperaturas foram escolhidas de maneira a propiciar taxas de desgaseificação similares ($\approx 1\%/h$). Fonte: ref. [131].

3.2.8.2. Ativações químicas com H_3PO_4 ou ZnCl_2

O H_3PO_4 e o ZnCl_2 são muito adequados à ativação química de precursores ligninocelulósicos. Estes agentes separam as cadeias orgânicas do precursor, deixando em um estado expandido a matriz sólida produzida. Então, a subsequente remoção dos aditivos através da lavagem com água dá origem a uma estrutura de micro e mesoporos, sendo que o desenvolvimento da porosidade atinge um máximo para tratamentos em torno de 400-450 °C, conforme mostra a Figura 13.

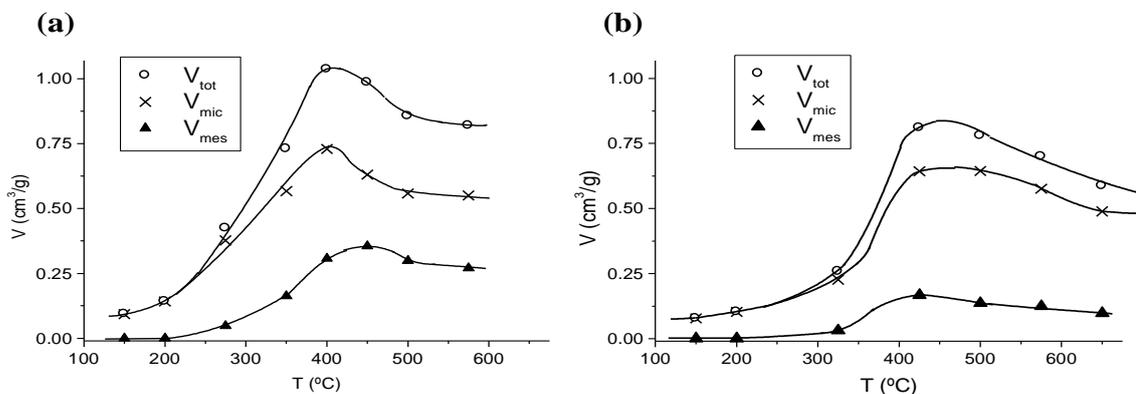


Figura 13. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 ($X_P = 0.30$) ou (b) ZnCl_2 ($X_{Zn} = 0.40$) até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [132].

Os materiais ativados com pequenas proporções de H_3PO_4 ou ZnCl_2 são essencialmente microporosos, conforme exemplos da Figura 14. Entretanto, o desenvolvimento da porosidade ocasionado pelo emprego de maiores proporções dos agentes químicos é acompanhado por um pronunciado aumento do volume de mesoporos sendo que, para proporções intermediárias de H_3PO_4 e ZnCl_2 , V_{mic} estabiliza e até mesmo diminui enquanto V_{mes} segue aumentando. Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: pequenas quantidades dos aditivos químicos são distribuídas de maneira relativamente homogênea pelo interior das partículas do precursor, dando origem a microporos; por outro lado, quantidades elevadas do agente ativador levam ao acúmulo deste, com conseqüente formação de poros de tamanho mais avantajado.

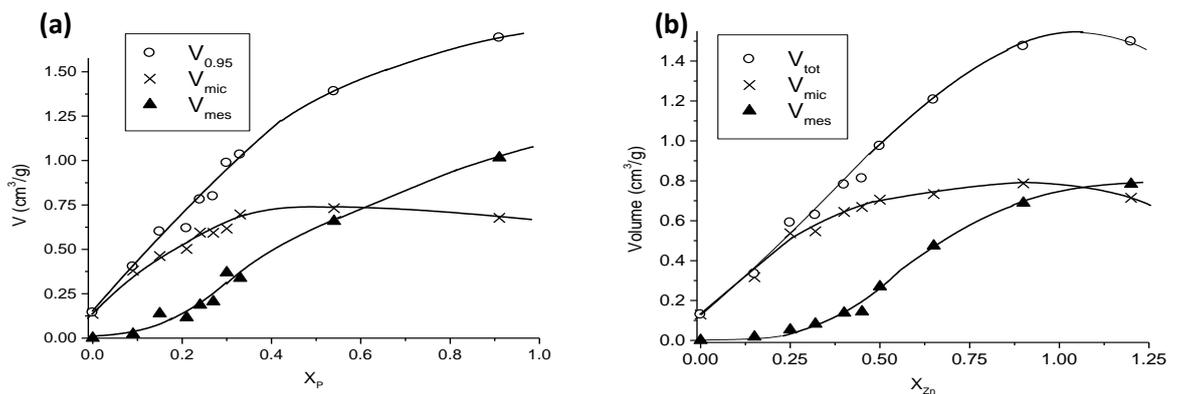


Figura 14. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 até 450 °C ou (b) ZnCl_2 até 500 °C usando diferentes proporções dos agentes ativadores. Fonte: ref. [132].

No caso das ativações com ZnCl_2 percebe-se que mesmo V_{mes} tende a um valor máximo; de fato, é bastante lógico pensar que exista um limite para a quantidade do agente ativador que pode ser incorporada ao interior das partículas durante a impregnação, o que impede que a porosidade cresça indefinidamente. Entretanto, no caso específico do H_3PO_4 , V_{mes} segue aumentando mesmo para proporções muito elevadas do agente. Este aumento pode ser atribuído ao ataque ácido do H_3PO_4 durante as etapas de impregnação e carbonização, as quais levam à degradação da estrutura do sólido e conseqüente desenvolvimento adicional de mesoporos; quanto maior a proporção de H_3PO_4 , maior a degradação e maior V_{mes} . No caso do ZnCl_2 , sua menor acidez faz com que a degradação seja pouco pronunciada. De fato, a Figura 15 demonstra que, no caso do ZnCl_2 , o desenvolvimento da porosidade acontece sem significativa redução do rendimento em carbono; por outro lado, durante a ativação com H_3PO_4 a formação dos poros é acompanhada por pronunciada perda de massa, o que confirma a ocorrência da referida degradação.

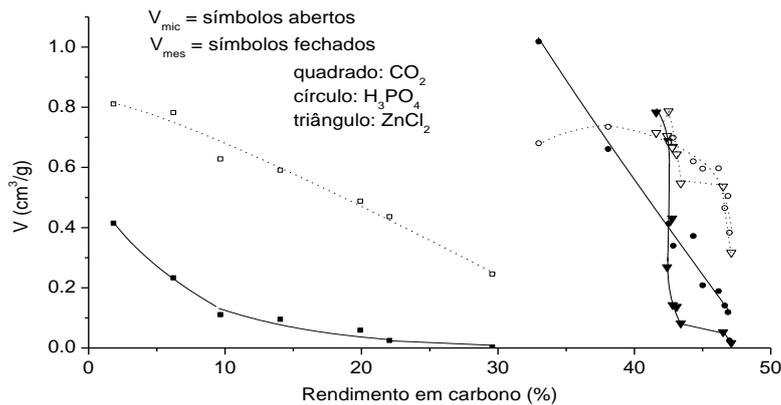
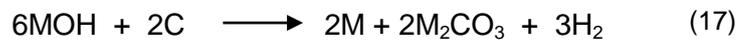


Figura 15. Gráficos de V_{mic} e V_{mes} em função do rendimento em carbono durante as ativações químicas da casca de coco com H_3PO_4 (450 °C) e ZnCl_2 (500 °C). Fonte: ref. [132].

3.2.8.3. Ativações com NaOH e KOH

De acordo com o mecanismo usualmente aceito para a ativação com NaOH e KOH, durante o tratamento térmico os mesmos fundem na faixa de 300-360 °C e penetram para o interior do material a ser ativado; então, estima-se que em temperaturas da ordem de 400 °C e 570 °C KOH e o NaOH comecem a reagir, respectivamente, com a matriz do sólido de acordo com a reação geral em que M representa o metal alcalino [134]:



Acima de 800 °C, o carbonato formado em (10) decompõe-se formando CO_2 e o respectivo óxido, os quais podem causar desenvolvimento adicional da porosidade de acordo com as equações (12) e (15).



Já que colocou toda essa ativação com MOH, não pode deixar de citar que o CO_2 gerado causa ativação adicional (como na ativação física) e o metal intercala-se entre os planos, gerando uma microporosidade estreita e uniforme, Conversa comigo sobre isso.

Por sua vez, o metal intercala-se entre os planos de grafeno, gerando uma microporosidade estreita e uniforme [114].

Ao contrário do que acontece com o H_3PO_4 e o ZnCl_2 , os hidróxidos podem ser adicionados ao precursor já carbonizado. Hu e Srinivasan [130], inclusive, obtiveram maiores porosidades submetendo uma amostra de casca de coco à carbonização antes da adição do KOH, conforme mostrado na Figura 16. Provavelmente isto ocorra porque o maior caráter aromático do material já carbonizado favoreça a difusão do hidróxido por entre os planos de carbono. Com esse mesmo

raciocínio é possível explicar também os ótimos resultados gerados pela ativação com hidróxidos de materiais com elevada aromaticidade; por exemplo, Lozano-Catelló e col. [135] obtiveram materiais com A_{BET} superiores a $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ através da ativação de antracito com KOH.

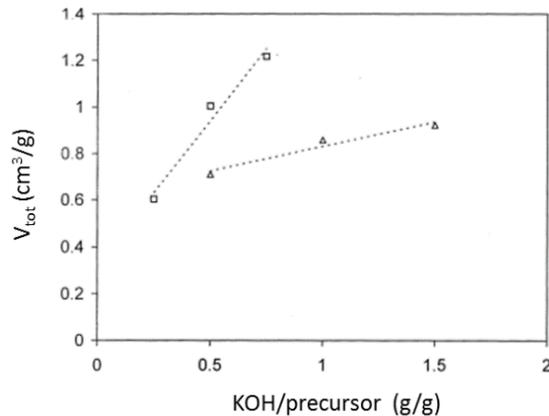


Figura 16. Volume de poros dos carbonos ativados gerados a partir da ativação de uma amostra de casca coco impregnada com KOH antes e após a carbonização. Fonte: ref. [130].

Tanto a ativação com NaOH quanto com KOH são capazes de gerar carbonos essencialmente microporosos com elevadas capacidades de adsorção, como visualizado na Figura 17. Essas capacidades aumentam com o aumento da proporção de hidróxido empregada [134], efeito esse que parece resultar mais da criação de novos poros do que do crescimento dos já existentes, pois o perfil das isotermas é pouco alterado.

O aumento da temperatura de ativação é outro fator que ocasiona um aumento da porosidade, sendo que, entre 780 e $830 \text{ }^\circ\text{C}$, esse aumento é especialmente pronunciado e acompanhado por um brusco alargamento do tamanho dos poros, conforme pode ser visualizado na Figura 18. É válido destacar que o intervalo de temperatura em questão corresponde exatamente àquele onde ocorre a decomposição dos carbonatos metálicos; isso sugere que as alterações de morfologia de poros citadas estejam relacionadas às reações do CO_2 e do óxido metálico, às quais foi feita referência no início da presente seção.

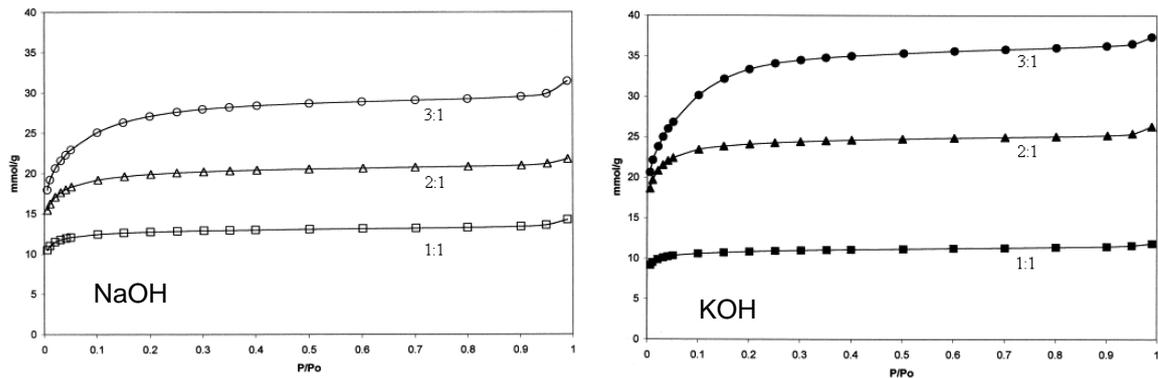


Figura 17. Isothermas de adsorção de N₂ de carbonos ativados obtidos a partir da ativação de antracito com NaOH e KOH a 730 °C (5 °C/min). Fonte: ref. [134].

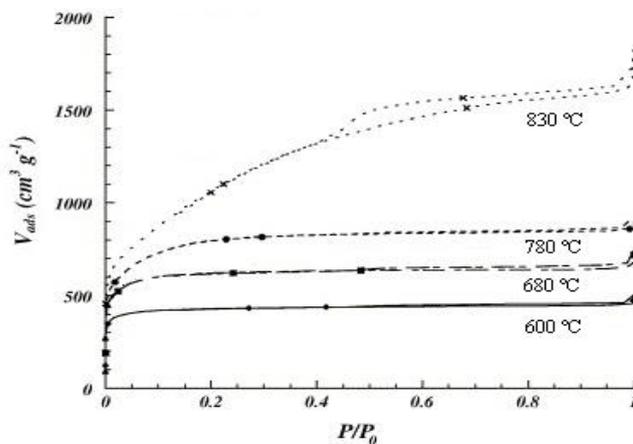


Figura 18. Isothermas de adsorção de N₂ dos carbonos ativados obtidos pela ativação da casca de coco com KOH até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [134].

3.2.9. Produção de carbonos ativados com grupos funcionais nitrogenados

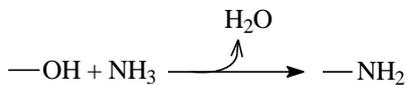
Usualmente, carbonos ativados contendo grupos superficiais nitrogenados são preparados a partir de precursores orgânicos poliméricos que já contenham nitrogênio em sua estrutura. Por exemplo, Quílez-Bermejo e col. [29] prepararam carbonos ativados a partir de polianilina para aplicação na reação de redução de oxigênio. À parte as características do material gerado, o emprego de materiais poliméricos como precursores de adsorventes apresenta como empecilho o elevado custo da matéria-prima. Nesse sentido, a preparação de eletrocatalisadores eficientes a partir de precursores baratos e abundantes assume papel de grande importância, especialmente para aplicações em larga escala, como é o caso das células a combustível.

Também é possível introduzir funções nitrogenadas via impregnação da superfície dos carbonos ativados com agentes químicos nitrogenados. Contudo, a introdução de aditivos por meio da impregnação pode causar o bloqueio parcial (ou total) dos poros do adsorvente, diminuindo assim sua capacidade de adsorção. Além disso, a técnica não estabiliza as funções nitrogenadas sobre a superfície [136].

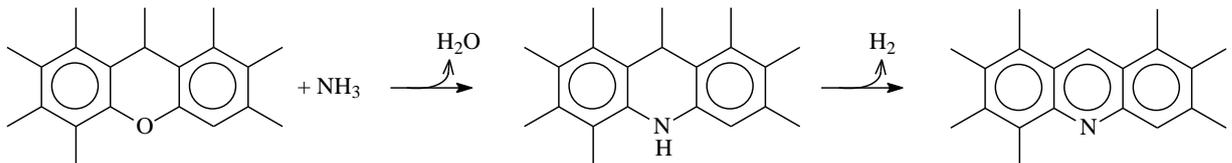
Por fim, é possível também inserir grupos nitrogenados na superfície de carbonos ativados por meio do tratamento térmico, em temperaturas elevadas (600-900 °C), sob atmosfera de NH₃, chamado amonização. Durante a amonização, a amônia se decompõe para formar radicais livres que atacam a superfície de carbono para dar origem aos grupos nitrogenados [137]. De acordo com Stöhr e Boehm [138], durante a amonização, a molécula de NH₃ reage com ácidos carboxílicos para formar sais de amônio que se decompõem, por desidratação, a amidas e nitrilas:



Aminas podem ser facilmente formadas a partir da substituição de grupos —OH:



Além disso, em temperaturas mais elevadas (> 600 °C [137]), o oxigênio de grupos superficiais do tipo éter pode ser substituído por NH para formar aminas que posteriormente podem ser convertidas em grupos tais como pirróis e piridinas:



3.2.10. Carbonos ativados com grupos funcionais nitrogenados aplicados à ORR

Materiais carbonáceos produzidos a partir de biomassa apresentam consideráveis teores de heteroátomos, principalmente oxigênio. Contudo, é possível aumentar o teor de um ou mais tipos de heteroátomos (tais como O, N, S, B e/ou P) de materiais carbonáceos (carbonos ativados, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbonos mesoporosos e outros) por meio de tratamentos específicos [139,140].

O enriquecimento com N tem sido um dos mais estudados e tem-se mostrado capaz de melhorar as propriedades eletrocatalíticas de materiais à base de carbono [27]. Durante a funcionalização com nitrogênio, pode-se empregar como fonte desse elemento uma corrente de gás NH₃ a elevadas temperaturas.

Por algum tempo, a melhora da atividade eletrocatalítica na ORR com catalisadores à base de carbono funcionalizados com nitrogênio foi diretamente relacionada ao teor de nitrogênio [39,40]. Entretanto, estudos mais recentes têm sugerido que a referida melhora depende do tipo de nitrogênio

incorporado à matriz carbonácea; mais notadamente, da quantidade de átomos de nitrogênio quaternário (também denominado grafítico) e do tipo pirrol presente no material.

As diferentes espécies de N que podem estar contidas na matriz de carbono, conforme mostrado na Figura 19, são indicadas como as espécies que poderiam desempenhar importante papel na atividade catalítica da ORR [141].

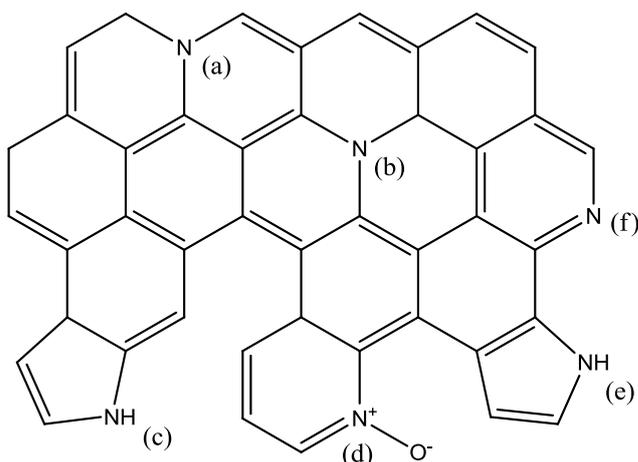


Figura 19. Possíveis posições dos átomos de nitrogênio na superfície de um carbono ativado: (a) N-quaternário (ou N-grafítico) do tipo borda; (b) N-quaternário (ou N-grafítico) do tipo basal; (c) e (e) N-pirrólico; (d) N-óxido-piridínico; (f) N-piridínico. Figura elaborada com base na ref. [141].

Zhang e col. [142] relataram a síntese de um material carbonáceo (char) obtido por meio da pirólise, a 800 °C, de uma mistura contendo casca de coco em pó, melamina como fonte de N e KHCO_3 como agente de ativação (em uma razão de massa de 1:3:3). O teor de nitrogênio medido foi de 11,51%. Os resultados eletroquímicos mostraram um E_{ONSET} de 0,95 V vs. RHE e um $E_{1/2}$ de 0,77 V vs. RHE. Já Wang e col. [112] produziram um biochar a partir de folhas de coqueiro e melamina com somente 2,84% de nitrogênio, mas com um desempenho eletrocatalítico bastante considerável ($E_{\text{ONSET}} = 1,01$ V vs. RHE; $E_{1/2} = 0,87$ V vs. RHE). Esses resultados evidenciam que, de fato, parece não ser o teor de N que determina a eficiência da ORR, mas a natureza das espécies nitrogenadas. .

Já Zhang e col. [143] produziram, a partir da casca do tofu, um material carbonáceo com um considerável teor de nitrogênio (4,26%), com espécies nitrogenadas principalmente na forma de N-quaternário (3,23%), que mostrou um desempenho eletrocatalítico comparável ao catalisador de Pt/C com um E_{ONSET} de 0,97 V vs. RHE e um $E_{1/2}$ de 0,86 V vs. RHE. Dessa forma, os autores atribuíram à elevada proporção de N-quaternário como sendo a principal razão para a excelente atividade catalítica observada para a ORR.

Nesse sentido, alguns estudos apontam que os átomos de N-grafítico (ou quaternário) na matriz de carbono facilitariam a transferência de elétrons das bandas eletrônicas do carbono para os orbitais antiligante do oxigênio, o que beneficiaria a atividade catalítica na ORR [144,145].

Em seu trabalho, Quílez-Bermejo e col. [146] produziram carbonos ativados a partir da mistura de um carbono ativado comercial com ureia, em diferentes proporções e tempos de pós-

funcionalização. O melhor comportamento eletroquímico (E_{ONSET} de 0,88 V vs. RHE e um $E_{1/2}$ de 0,78 V vs. RHE) foi obtido para a amostra que, embora tenha apresentado o menor teor total de N (0,6%), continha apenas a espécie N-quaternário em sua superfície. Tal comportamento parece corroborar a ideia de que uma elevada atividade eletrocatalítica esteja relacionada ao conteúdo de N-quaternário.

Outros autores [30,147–151] atribuem a outras espécies nitrogenadas - ou combinação de tais espécies - tais como nitrogênio piridínico e pirrólico, os bons resultados obtidos para a ORR em seus estudos. Por exemplo, Liu e col. [113] obtiveram nanofolhas de carbono ricas em nitrogênio cuja proporção de N-piridínico e N-quaternário era maior do que 50% do teor total de nitrogênio (7,76%), o que explicaria o elevado E_{ONSET} (1,00 V vs. RHE) verificado para o eletrocatalisador em estudo. Há ainda outros autores que mostraram que funções do tipo N-pirrólico e N-óxido piridínico parecem desempenhar um notável papel na atividade catalítica da ORR [152–155].

Em se tratando de nitrogênio do tipo quaternário (grafítico), pode-se destacar que há distinção entre os tipos de N-quaternário. Bao e col. [156], perceberam que a condução da ORR é diferente em sítios que apresentam N-quaternários basais ou nas bordas dos planos de grafeno. Tais sítios têm importantes diferenças estruturais que resultam em um comportamento muito diferente da ORR. Este aspecto foi estudado em detalhes por meio da avaliação das energias livres das etapas de redução do oxigênio. A posição do N-quaternário desempenha um papel chave não somente nas energias de redução, mas também na seletividade.

Poucos autores mencionam explicitamente que N-quaternários basais são aqueles responsáveis pela atividade catalítica na ORR. Por exemplo, Gong e col. [157] explicaram que a eletrocatalise altamente eficiente proporcionada por nanotubos de carbono enriquecidos com N deve-se à presença de N-quaternários basais. O átomo de N do tipo basal em uma camada de grafeno pode fornecer elétrons para o sistema π o que resultaria em um aumento do caráter nucleofílico do átomo de carbono adjacente conduzindo a uma melhora na adsorção de O_2 e, então à ORR.

Todavia, estudos experimentais e computacionais contradizem o argumento anterior. Flyagina e col. [158] avaliaram, por meio da DFT, a variação de energia de adsorção da molécula de oxigênio sobre uma superfície de carbono contendo N-quaternários do tipo basal e observaram que a energia aumenta gradualmente da distância de 2,8 Å para 1,6 Å, quando a molécula de oxigênio está aproximando-se da matriz de carbono. Esse fato aponta para o alto custo energético da quimissorção do oxigênio molecular nos átomos de carbono adjacentes às espécies N-quaternário do tipo basal. Essa conclusão também foi apresentada por Ikeda e col. [159], que apontaram que a quimissorção da molécula de oxigênio sobre sítios criados por espécies N-quaternário basais é a configuração de quimissorção menos favorável do ponto de vista termodinâmico.

O mecanismo da ORR para materiais de carbono contendo N-quaternário do tipo borda ainda é controverso. Há duas possibilidades de configuração de quimissorção: através de ligação por meio de um átomo de carbono ou através de ligação por meio de dois átomos de carbono (“ligação em ponte”), que conduzem a diferentes vias de redução do oxigênio.

Kim e col. [145] relataram que a quimissorção através de um átomo de carbono resulta na redução da molécula de oxigênio através de um caminho de 4-elétrons, que envolve a abertura de anel, via clivagem da ligação N—C, a fim de facilitar a redução do oxigênio, conforme ilustrado no ciclo apresentado na Figura 20.

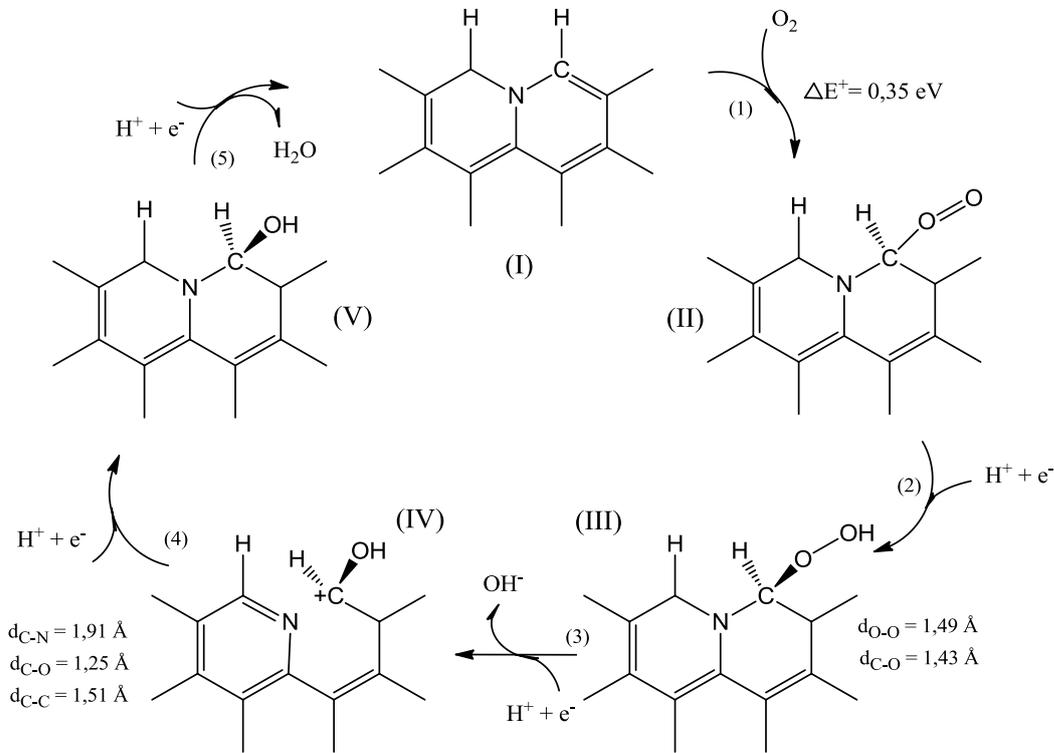


Figura 20. Ciclo catalítico proposto para a ORR em um sítio adjacente a um N-quaternário do tipo borda. Adaptada da ref. [145]

A quimissorção através de dois átomos de carbono (“ligação em ponte”), contudo, parece ser o modo mais proposto e aceito na literatura [29,156,159–161]. Uma vez que a molécula de oxigênio é adsorvida, via configuração C—O—O—C, a introdução do primeiro par próton-elétron (ou seja, o primeiro estágio de redução) conduz à dissociação da ligação O—O e a formação de uma ligação de hidrogênio em ambos os átomos de oxigênio [29]. Esse mecanismo também resulta em um caminho de 4-elétrons com a formação de duas moléculas de água, mas sem a abertura do anel, conforme ilustrado na Figura 21.

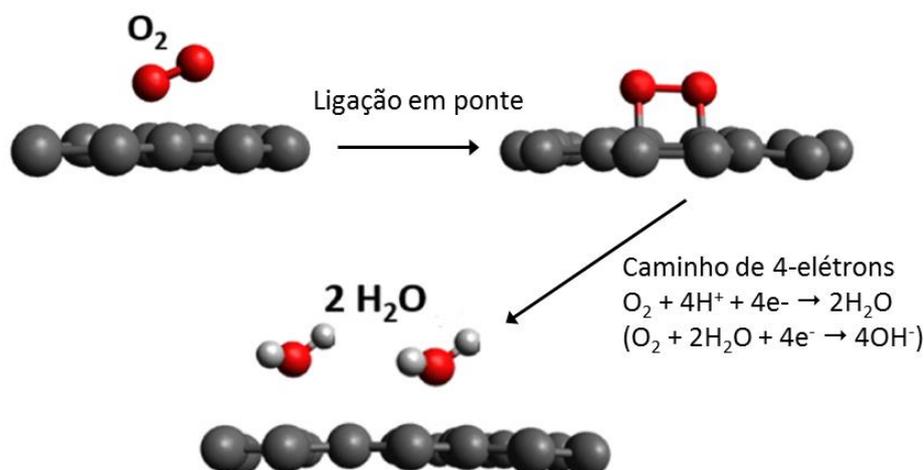


Figura 21. Mecanismo da ORR simplificado sobre uma superfície de carbono, através do caminho de 4-elétrons, em meio ácido. A química da reação em meio alcalino é mostrada entre parênteses. Adaptada da Ref. [162]

As propriedades texturais, e de maneira particular a distribuição de tamanho de poros, também influenciam significativamente na ORR. Entretanto, o aumento do grau de funcionalização de N em uma amostra, de modo que haja uma maior porcentagem das funções nitrogenadas mais relevantes para a ORR (o que usualmente ocorre em elevadas temperaturas), diminui significativamente a textura porosa dos carbonos ativados.

Essa relação entre o aumento do teor de nitrogênio e diminuição da área superficial pode ser observada, em eletrocatalisadores derivados de diferentes biomassas e funcionalizados com N, em vários trabalhos da literatura [154,163–165]. Contudo, ambos os parâmetros - elevada área superficial e elevado teor de N significativo (e. g. N-quaternário) - constituem importantes propriedades catalíticas para a ORR e encontrar um balanço correto entre tais parâmetros é a chave para criar um eletrocatalisador de alto desempenho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Um carbono ativado (CA) granular comercial, chamado WV 1050, foi usado como material de partida para todos os tratamentos realizados no presente trabalho (nitrificação, ozonização, carbonização complementar e amonização). Tais tratamentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química. A amostra foi originalmente fabricada pela empresa norte-americana MeadWestvaco a partir da ativação química de casca de coco com ácido fosfórico (H₃PO₄). De acordo com a nomenclatura proposta para o trabalho, esse CA será denominado WV.

O ácido nítrico (HNO₃), utilizado no processo de nitrificação, foi obtido comercialmente da empresa Labsynth e apresentava pureza de 65%.

O ozônio (O_3) foi produzido *in situ* durante os tratamentos de ozonização, a partir de ar comprimido, empregando-se um minigerador Di Acqua Flex O_3/ClO_2 .

O gás amônia (NH_3 (g)) anidro, utilizado nos tratamentos de amonização, foi obtido comercialmente da empresa Amonea Produtos Químicos LTDA, com pureza de 99,5% (m/m).

4.2. TRATAMENTOS A QUE O CARBONO ATIVADO COMERCIAL FOI SUBMETIDO

Antes de qualquer tratamento, uma quantidade do CA WV (indicada em cada tratamento) foi pesada e submetida à secagem por uma noite em estufa, a 105 °C. Posteriormente, o CA foi resfriado em dessecador contendo sílica gel, à temperatura ambiente.

4.2.1. Carbonização complementar de WV

Uma amostra com cerca de 8,0 g de WV seco foi acondicionada em uma barca de alumina e submetida ao aquecimento (5° C/min) até a temperatura de 800 °C, por 2 h, em um forno tubular horizontal com tubo de quartzo, sob um fluxo de 100 mL/min de N_2 (g). Após o resfriamento, o material obtido foi pesado e armazenado. O CA obtido foi denominado WVC.

4.2.2. Nitrificação de WV

Com base na metodologia apresentada por Brandão [166], uma massa de cerca de 20 g de carbono ativado WV seco foi colocada em um béquer e foram adicionados 200 ml de uma solução 1,0 mol/L de HNO_3 . O sistema foi mantido sob agitação e refluxo, a uma temperatura de 75 °C, por 1 h. Em seguida, o sistema foi resfriado e o material foi lavado com água destilada, à temperatura ambiente, até que a água de lavagem atingisse um pH próximo da neutralidade. Finalizada a etapa de lavagem, o material obtido, denominado WVAc, foi levado para secagem em estufa, a 105 °C, por 24 h e, posteriormente, resfriado em dessecador.

4.2.3. Ozonização de WV

Baseado na metodologia apresentada por Jaramillo e col. [167], uma massa de aproximadamente 12 g de WV seco foi submetida a um fluxo de O_3 (g), por 14 h, à temperatura ambiente. Para isso, WV foi acondicionado, à temperatura ambiente (≈ 25 °C), em um tubo de alumínio, que foi disposto na posição vertical, com a extremidade inferior conectada ao equipamento gerador de ozônio que, por sua vez, conectava-se a uma bomba de ar comprimido, conforme o esquema experimental ilustrado na Figura 22. Após o procedimento, o material obtido teve a sua massa registrada e foi denominado WVO₃.

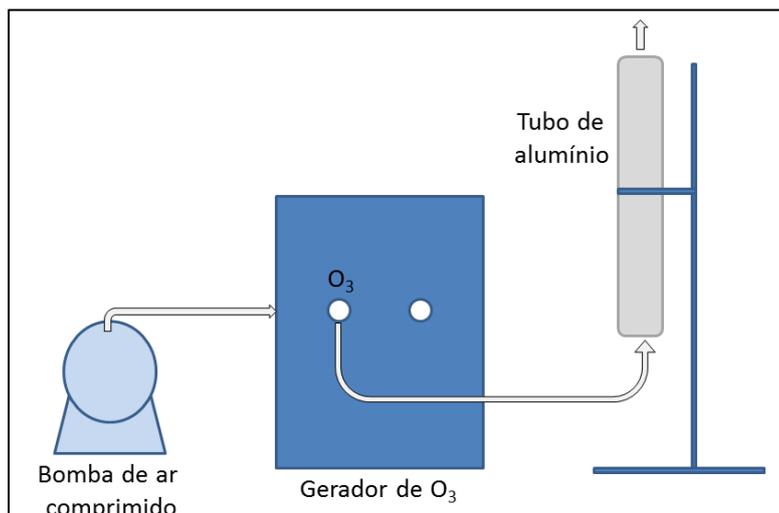


Figura 22. Esquema do aparato experimental para o tratamento de ozonização. Figura elaborada.

4.2.4. Amonização de WV

Com base nas metodologias apresentadas por Pevida e col. [168] e Wang e col. [28], cerca de 2 a 3 g de uma amostra de CA (WV, WVC, WVAc ou WVO₃) foram acondicionados em uma barca de alumina e submetidos ao aquecimento (5° C/min), até a temperatura desejada (400 ou 800 °C), sob um fluxo de 100 ml/min de NH₃ (g), no mesmo forno tubular descrito na Subseção 4.2.1. Ao final do período de tempo programado (1 ou 4 h), o sistema foi resfriado, sob fluxo de N₂ (g), até a temperatura ambiente, e o material foi pesado e armazenado.

As temperaturas de 400 e 800 °C foram escolhidas com a expectativa de que a primeira promovesse apenas alterações nas cadeias bordas dos anéis aromáticos dos materiais, enquanto a segunda seria capaz de causar uma maior reorganização da estrutura do material. Testes exploratórios iniciais foram realizados para determinar o tempo de tratamento necessário para promover uma incorporação de nitrogênio tão alta quanto possível, porém, sem provocar uma corrosão excessiva do material. De acordo com os resultados observados, foram então adotados os tempos de 4 e 1 h para as temperaturas de 400 e 800 °C, respectivamente. Na próxima Subseção, será apresentada a nomenclatura empregada para as amostras obtidas.

4.3. NOMENCLATURA EMPREGADA PARA AS AMOSTRAS

A Figura 23 apresenta um resumo esquemático da nomenclatura dos carbonos ativados obtidos.

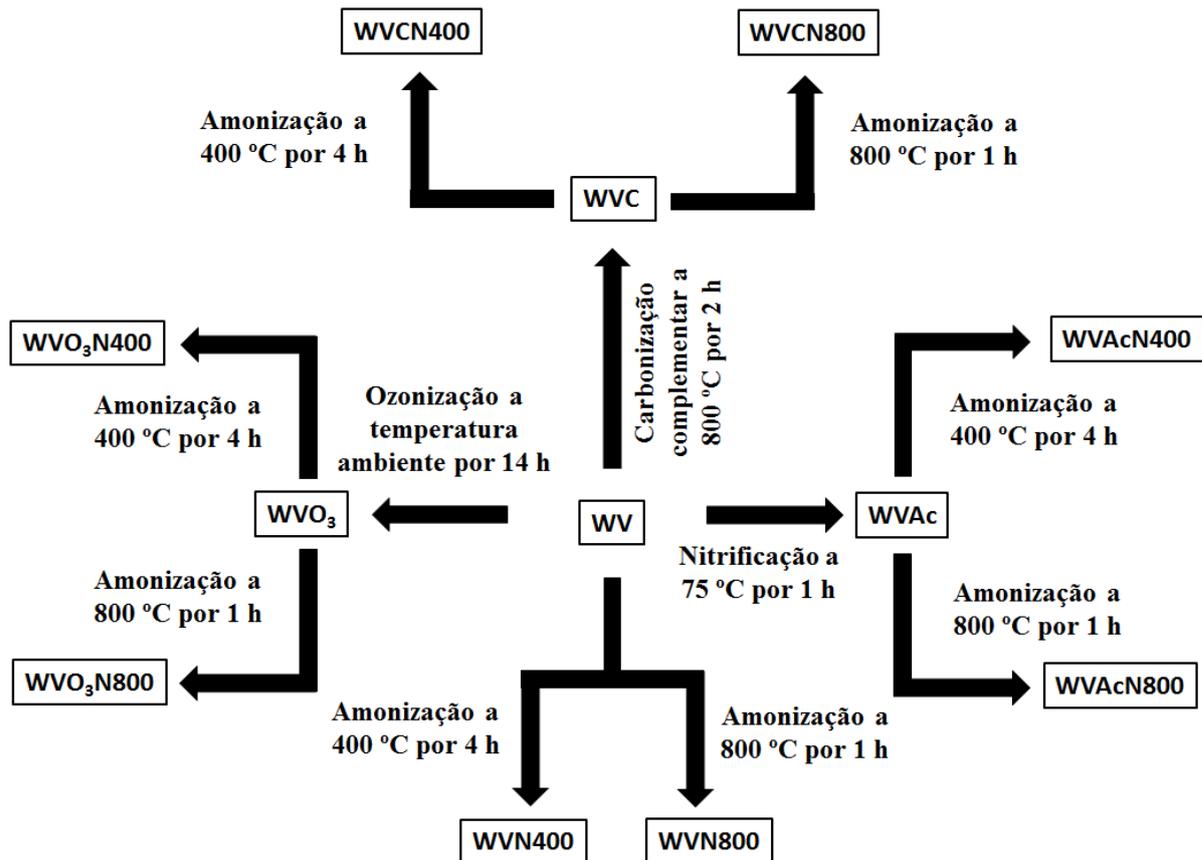


Figura 23. Esquema de nomenclaturas dos carbonos ativados.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE WV E SEUS DERIVADOS

4.4.1. Teor de cinzas

Para determinação do teor de cinzas, a amostra (cerca de 1,0 g) previamente seca em estufa (a 105 °C por 24 h), acondicionada em um cadinho de sílica, foi aquecida em um forno tipo mufla a 600 °C, por 6 h, na presença de ar atmosférico (a porta do forno permaneceu parcialmente aberta durante todo o procedimento). Terminada a incineração, a amostra foi resfriada em um dessecador por 20 minutos para posterior pesagem. As análises foram realizadas em duplicata.

O teor de cinzas foi obtido por meio da Equação (19):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{(m_2 + m_c) - m_c}{(m_1 + m_c) - m_c} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

m_1 - massa da amostra de carbono ativado (g);

m_2 - massa das cinzas (g);

m_c - massa do cadinho.

4.4.2. Caracterização da textura de poros

As propriedades texturais dos carbonos ativados foram determinadas a partir das respectivas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, obtidas em um analisador de sorção Anton-Paar Quantachrome Autosorb, modelo IQ XR-XR Viton (*Anton-Paar*, EUA). As amostras foram desgaseificadas *in situ*, por 8,5 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$. A área superficial específica aparente (S_{BET}) foi determinada a partir das isotermas de adsorção de N_2 pela aplicação da equação Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume de microporos (V_{mic}) foi determinado aplicando-se a equação de Dubinin-Radushkevich (*DR*). O volume de N_2 líquido adsorvido em p/p_0 0,95, denominado $V_{0,95}$, foi considerado como sendo a soma dos volumes de micro e mesoporos. Com isso, o volume de mesoporos foi calculado a partir da diferença entre $V_{0,95}$ e V_{mic} . O software ASiQwin foi utilizado para gerar as curvas de distribuição de tamanho de poros por meio da *Quenched solid density functional theory* - QSDFT. Foi selecionado o modelo de poros cilíndricos tendo como adsorvente o N_2 , a 77 K , e o adsorvato o carbono, no modelo de equilíbrio.

4.4.3. Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando um Analisador Elementar CHN da Parkin Elmer, modelo EA 2400 Series II, equipado com uma ultramicrobalança AD6 (Parkin Elmer). As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.4. Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de Boehm

O método de Boehm [71-73], que se baseia na volumetria de neutralização ácido-base, foi empregado para determinar os grupos ácidos e básicos totais dos carbonos ativados. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para determinação do teor de grupos básicos totais, em torno de 0,5000 g de amostra a ser analisada (seca e macerada) foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, com posterior adição de 50 mL de uma solução padrão de HCl (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior demonstrou ser 0,1002 mol/L). Após agitação magnética por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 10 mL foram transferidas para erlenmeyers de 50 mL e tituladas com solução padrão de NaOH (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior demonstrou ser, na verdade, 0,1017 mol/L).

O teor de grupos ácidos totais foi determinado por retrotitulação. Para isso, em torno de 0,5000 g da amostra a ser analisada (seca e macerada) foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, com posterior adição de 50 mL da solução padrão de NaOH. Após agitação magnética por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 10 mL foram transferidas para erlenmeyers de 50 mL, aos quais adicionou-se 15 mL da solução padrão de HCl. Finalmente, o excesso de ácido foi titulado com a solução padrão de NaOH.

Testes em branco foram efetuados, seguindo-se a mesma metodologia, contudo sem o emprego do carbono ativado. A quantidade de grupos ácidos ou básicos foi determinada a partir da diferença entre a titulação do branco e da amostra, de acordo com a Equação (20).

$$\text{Quantidade de grupos ácidos ou básicos} = \frac{V_T C_b |V_{am} - V_b|}{V_{al}} \text{ (mmol)} \quad (20)$$

Onde:

V_T - volume total da solução padrão de HCl ou NaOH colocadas em contato com o carbono ativado (= 50,00 mL);

C_b - concentração da solução de NaOH (em mol/L);

V_{am} - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação da alíquota do filtrado (em mL);

V_b - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação do branco (em mL);

V_{al} - volume da alíquota do filtrado (= 10 mL).

Os teores de grupos ácidos ou básicos foram expressos em termos de mmol do grupo por grama de carbono ativado (mmol/g). Dessa forma, o valor obtido na Equação 17 é dividido pela massa (g) do carbono ativado empregada no experimento [74].

4.4.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (pzc) ou pH_{PCZ}

O Ponto de Carga Zero (do Inglês *point zero charge*, pzc) é definido como o pH no qual a superfície do material é eletricamente nula, ou seja, apresenta um balanço de cargas elétricas igual a zero [114]. A metodologia utilizada para a determinação do pzc foi baseada no “experimento dos 11 pontos” [169]. De acordo com o procedimento, alíquotas de 20 mL de uma solução de NaCl 0,1000 mol/L foram transferidas para 11 erlenmeyers de 100 mL. Em seguida, o pH das soluções em cada erlenmeyer foi ajustado para valores variando entre 1 e 12 utilizando-se uma solução de HCl (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior demonstrou ser, na verdade, 0,0949 mol/L) e uma solução de NaOH (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior resultou em 0,0952 mol/L). Os valores dos pHs iniciais de cada erlenmeyer (pH_i) foram medidos. Posteriormente, massas em torno de 0,0200 g da amostra a ser analisada (seca e macerada) foram pesadas e transferidas para os erlenmeyers, que, em seguida, foram fechados. Após agitação magnética por 24 h, a temperatura ambiente, o pH final (pH_f) de cada suspensão foi medido. A partir dos dados obtidos, curvas do pH_i versus a diferença entre pH_i e pH_f (DpH) foram construídas e o pH_{PCZ} foi obtido no ponto de interseção da curva com o eixo das abscissas. As medidas de pH foram realizadas empregando-se um pHmetro PG1800 (Gehaka, Brasil).

4.4.6. Termodessorção Programada (TPD)

As análises de TPD (*Temperature-Programmed Desorption*) foram realizadas em um Sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira *Instruments*, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um Espectrômetro de massas quadrupolo *Dycor Dymaxion* com faixa de 1-100 m/z. Cerca de 50,0 mg da amostra a ser analisada foram acondicionadas em um tubo em "U" de quartzo e a análise foi conduzida, sob um fluxo de 10 mL/min de Argônio (g), em duas etapas: na primeira, para remoção de água e outros gases adsorvidos fisicamente, o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 100 °C, temperatura esta que foi mantida por 30 min; na segunda etapa, o sistema foi aquecido de 100 a 950 °C. As taxas de aquecimento empregadas foram sempre de 10 °C/min.

4.4.7. Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

As análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (*energy dispersive X-ray fluorescence*, EDXRF) foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva da Shimadzu, modelo EDX 720HS, na CAIQ. As análises foram realizadas em duplicata e permitiram determinar os teores de metais presentes nas cinzas, além do teor de enxofre.

Há de se destacar aqui que o equipamento em questão não detecta alguns elementos não metálicos de baixa massa molar e que se fazem presentes nas amostras analisadas, como C, H, N e O. Além disso, as porcentagens de cada elemento não são fornecidas em termos da massa de material analisado, como no caso da análise elementar, mas sim em termos apenas dos elementos que são detectados. Assim, para determinação dos teores de metais e outros elementos com alta massa molar nas amostras, a seguinte metodologia foi adotada: as análises foram realizadas para as cinzas de cada material (obtidas conforme descrito na Subseção 4.4.1) e considerou que o único elemento não detectável por EDXRF fosse o oxigênio; assim, considerando-se que cada metal ali se encontrasse em seu estado mais elevado de oxidação formando o respectivo óxido, foi então possível, por meio dos devidos cálculos, determinar o teor de cada metal e de outros elementos não metálicos (ametais e semimetais). Já o teor de enxofre foi determinado a partir da análise de EDXRF da amostra de carbono ativado inicial (em vez das cinzas), comparando-se as porcentagens verificadas para o enxofre e para um metal cujo teor já havia sido determinado a partir das cinzas (foi escolhido o metal com maior porcentagem).

4.4.8. Análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de XPS (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*) fundamenta-se em irradiar a amostra com raios-X e analisar a emissão de elétrons a partir da energia liberada. Os átomos superficiais das amostras são excitados com fontes de raios-X, utilizando-se as linhas principais do Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) com larguras de 0,7 eV e 0,8 eV, respectivamente. Essas

linhas são as mais frequentemente utilizadas, pois são suficientes para excitar pelo menos um fotoelétron da grande maioria dos elementos químicos.

As análises de XPS presentes neste trabalho foram realizadas na Universidade de Málaga (Espanha) em um espectrômetro *Physical Electronics PHI 5700* equipado com um analisador eletrônico hemisférico (*10-360 Precision Energy Analyzer*) com um detector multicanal, equipado com uma fonte de raios-X Mg K α (1253,6 eV), modelo 04-548 *Dual Anode X-rays Source*. A fonte de raios-X foi operada com uma potência de 300 W (10 keV e 30 mA). Os espectros de alta resolução foram obtidos em um ângulo (*take-off-angle*) de 45° em relação ao plano da superfície. A fonte de raios-X foi localizada na posição 54° em relação ao eixo analisador. As energias de ligação (BE) foram referidas à linha C1s do carbono adventício em 284,8 eV e determinadas com a resolução de $\pm 0,1$ eV. Os espectros foram ajustados e feita a deconvolução assumindo-se uma distribuição gaussiana para cada um dos componentes.

4.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES EM MEIO ALCALINO

4.5.1. Obtenção da tinta catalítica

Cada amostra de material a ser analisado foi macerada em almofariz de ágata até a obtenção de um finíssimo pó. Em seguida, 4 mg da amostra em pó foi misturada a 1 mL de álcool isopropílico e 10 μ L de Nafion Liquion™⁽¹⁾ 5% em peso, obtido comercialmente da empresa Inglesa Ion Power. Em seguida, a mistura foi levada para agitação ultrassônica por 1 h.

4.5.2. Preparo do eletrodo de trabalho

Antes da caracterização eletroquímica, um eletrodo de carbono vítreo com 5 mm de diâmetro (0,196 cm² de área geométrica) embutido em Teflon (PTFE), apresentado na Figura 24, foi polido com suspensão de alumina com granulometrias de 1,5 e 0,5 μ m, respectivamente. Após o polimento, foi feita a lavagem da superfície com água ultrapura (Milli-Q, Millipore, Brasil). Em seguida, pipetou-se 10 μ L da tinta catalítica anteriormente preparada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo que foi seco naturalmente em ar atmosférico. O eletrodo foi fixado em uma base de vidro e foram adicionados 20 ml de uma solução eletrolítica de KOH 1 mol/L.

¹ Nafion Liquion™ é o ionômero utilizado para aderir o material de carbono ativado à superfície do eletrodo de carbono vítreo.

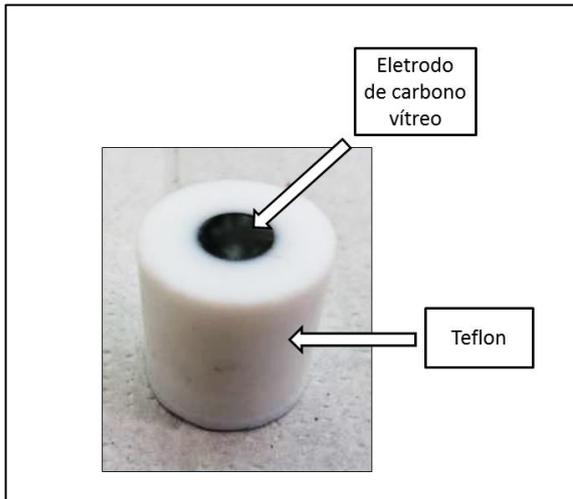


Figura 24. Eletrodo de carbono vítreo embutido em Teflon.

4.5.3. Medidas eletroquímicas em meio alcalino

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT da Metrohm (Países Baixos). Os voltamperogramas cíclicos (CVs) e de varredura linear (LSV) foram obtidos à temperatura ambiente em um sistema de três eletrodos, conforme mostrado na Figura 25. O eletrodo de Hg/HgO/KOH (1 mol/L) (MOM - Mercúrio/Óxido de mercúrio) foi utilizado como eletrodo de referência e todos os potenciais foram medidos em relação a esse eletrodo. Uma malha de platina platinizada foi empregada como eletrodo auxiliar e o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato/galvanostato mediante fiação de cobre.

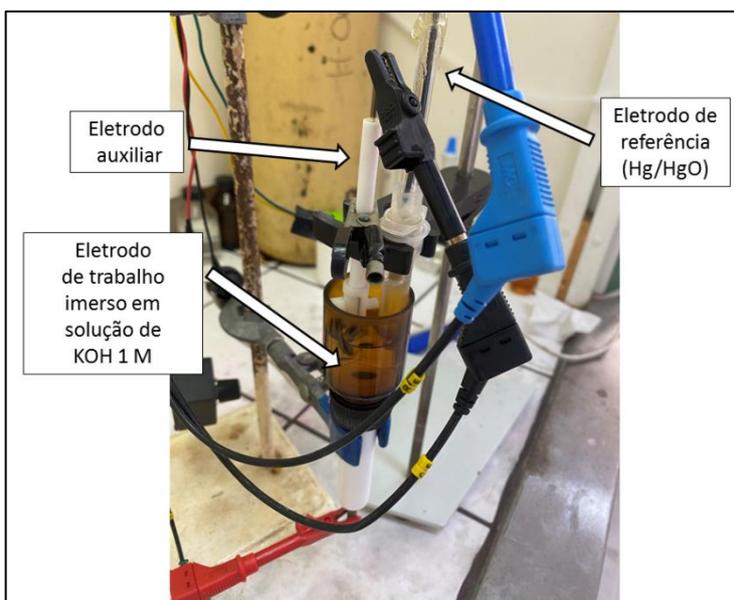


Figura 25. Sistema de três eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos.

Os voltamperogramas cíclicos (CVs) foram obtidos a diferentes velocidades de varredura (de 20 a 150 mV/s) em atmosfera de N_2 e a uma velocidade de 50 mV/s em atmosfera de O_2 , em um intervalo de potencial de -0,926 a 0,274 V versus o eletrodo de referência (MOM/KOH 1 mol/L), em uma solução de KOH 1 mol/L. Já os LSVs foram obtidos em duas diferentes velocidades de varredura (1 e 5 mV/s), alterando-se o intervalo de potencial para 0,274 a -0,926 V versus o eletrodo de referência (MOM). Antes da realização de cada medida, o eletrólito foi purgado com N_2 (g) de alta pureza (99,999%) (White Martins, Brasil), por, pelo menos, 10 minutos, com o objetivo de eliminar outras espécies gasosas que pudessem estar dissolvidas na solução, como, por exemplo, o O_2 atmosférico. Dessa forma, medidas em branco também foram obtidas, mantendo-se constante o fluxo do gás durante a obtenção dos dados. Em seguida, trocou-se o fluxo de gás para 50 cm^3/min de O_2 (g) de alta pureza (99,999%) (White Martins, Brasil) e saturou-se o eletrólito por cerca de 10 minutos, acompanhando-se a estabilização do potencial de célula pelo programa GPES da Metrohm, mantendo-se constante o fluxo de O_2 (g) durante a realização de cada medida. A fim de avaliar-se a tolerância dos carbonos ativados ao metanol, 81 μl de metanol (0,1 mol/l) foram adicionados à solução eletrolítica saturada com O_2 (g) e novos voltamperogramas cíclicos foram obtidos para cada uma das amostras.

4.5.4. Medidas eletroquímicas em uma célula a combustível por oxidação direta de metanol (DMFC)

Antes da realização das medidas eletroquímicas na célula unitária DMFC, foi realizado o preparo das tintas catalíticas. No ânodo, utilizou-se um catalisador comercial padrão para fins de eletro-oxidação de metanol, 60% (m/m) PtRu/C (Alfa Aesar, Reino Unido), com uma carga metálica total de 2 mg/cm^2 . No caso do cátodo, utilizou-se o material de carbono ativado que apresentou o melhor resultado nos ensaios na célula de vidro de três eletrodos de ORR, com uma carga de material de 6 mg/cm^2 . Pesadas as quantidades necessárias de cada material (área dos eletrodos de 4 cm^2), adicionou-se uma quantidade de emulsão de Nafion Liquion™ 5%, que atua como adesivo das partículas de catalisador e melhora igualmente a aderência com a camada difusora. Em seguida, adicionou-se um volume de 0,5 mL de uma mistura de 2-propanol e água ultrapura (2:98 v./v., respectivamente) e se procedeu a dispersar a mistura em um banho de ultrassom por 30 minutos. Finalizado este tempo, realizou-se a deposição da tinta catalítica sobre a camada difusora para completar a montagem dos eletrodos. Como camada difusora, no caso do ânodo, utilizou-se um tecido de carbono Zoltek PX30 (Zoltek Toray Group, EUA) sem camada microporosa. No cátodo, utilizou-se uma camada difusora de gases (devido ao uso do gás oxigênio como comburente), ELAT-LT1400 (Nuvant, EUA), na qual foi depositada uma camada microporosa de negro de fumo e Teflon para evitar a permeação da camada catalítica no tecido de carbono, evitar a saturação da camada difusora pela água formada no cátodo e melhorar o contato elétrico entre a camada difusora e catalítica. A camada catalítica foi depositada com ajuda de um pincel, inicialmente na forma de tinta viscosa para que, à medida que as subseqüentes camadas fossem depositadas, uma tinta mais fluída

fosse depositada. Concluída a deposição da camada catalítica, os eletrodos foram secados em estufa durante 12 h, a uma temperatura de 70 °C.

Como eletrólito polimérico foi utilizada uma membrana de polibencimidazol (PBI) impregnado com KOH. Para sua impregnação, após cortar uma membrana de, aproximadamente, 3 x 3 cm², mergulhou-se em uma solução 4 mol/L de KOH. As membranas foram deixadas por 48 h para garantir sua saturação. O preparo da união membrana-eletrodos ocorreu dentro da própria célula unitária, formando-se um “sanduíche” entre os eletrodos e a membrana. Este conjunto é inserido entre as placas de grafite que formam a célula unitária com ajuda de guias para posterior fechamento e selagem com ajuda de espaçadores de Teflon reforçados com fibra de vidro, cujas dimensões se ajustam à área dos eletrodos.

A célula unitária, mostrada na Figura 26 é composta por dois blocos de grafite (placas monopolares) de 6x6x2 cm³, nos quais foram usinadas as conexões para o acesso e saída do combustível (solução 1 mol/L de metanol e 4 mol/L de KOH, anólito), assim como do comburente (O₂ com pureza de 99%, White Martins, Brasil). Canais de 1 mm de profundidade e largura, assim como 20 mm de comprimento foram gravados sobre as placas de grafite, permitindo a circulação do combustível e o comburente. Da mesma forma, as placas contêm as conexões para o termopar, um dos elementos de controle da temperatura, e das conexões elétricas para medida da voltagem. As placas de grafite são acopladas a placas de aço inoxidável de 10x8x1 cm³, as quais fornecem suporte mecânico, assim como os coletores de corrente e os furos para inserção das resistências elétricas. O controle de temperatura da célula se realizou com ajuda de um controlador Novus N1020, com um termopar associado, assim como as resistências elétricas.

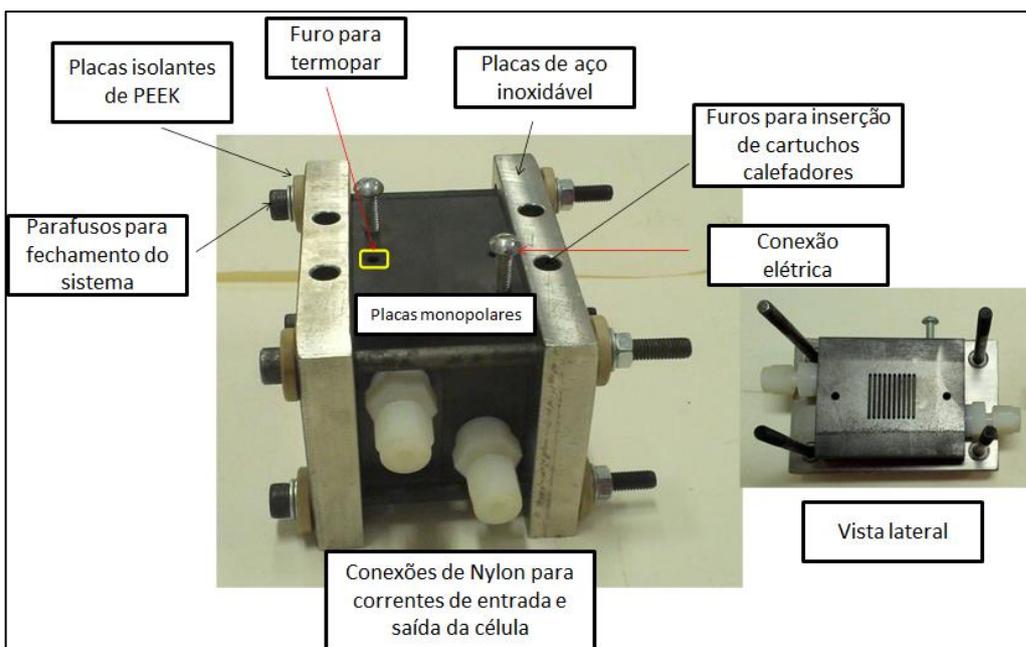


Figura 26. Célula unitária com blocos de grafite.

O anólito foi bombeado para a célula a combustível com ajuda de uma bomba peristáltica EX-P4203 (Exatta Bombas, Brasil), fixando uma vazão aproximada de 1 mL/min. O sistema, mostrado na Figura 27, foi operado a recirculação total, de forma que a fração de combustível não reagida foi devolvida ao tanque de alimentação. A vazão de comburente foi controlada com ajuda de um rotâmetro com regulador de vazão, sendo fixado um valor de 30 mL/min em condições CNTP.

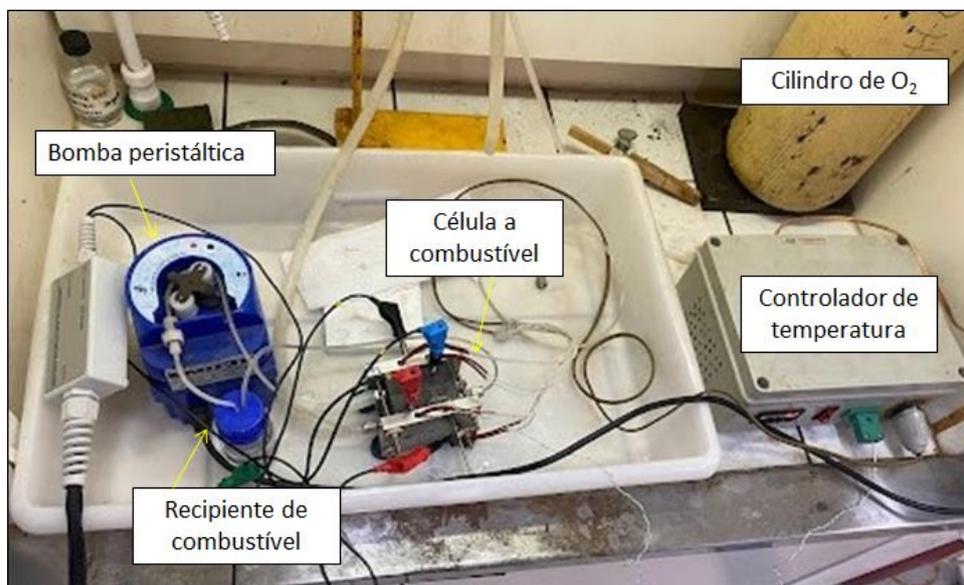


Figura 27. Sistema de operação da célula a combustível.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com ajuda de um potenciostato/galvanostato PGSTAT302 (Metrohm Autolab, Países Baixos), no formato de voltametria de varredura linear com ajuda do software GPES, sendo usado como limite a voltagem de circuito aberto até uma voltagem de 0,1 V. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s, com um passo de 1 mV, a temperaturas de 30, 50 e 70 °C. Para avaliar a resistência ao envenenamento do material carbono ativado usado no cátodo, foram realizados dois tipos de medidas: i) medidas convencionais com alimentação convencional do combustível e comburente; ii) borbulhamento do oxigênio em um frasco lavador de gases contendo metanol puro, com o intuito de enviar até o cátodo metanol que possa eventualmente envenenar ao eletrocatalisador catódico. Os dois blocos de medidas foram realizados nas mesmas condições com o objeto de realizar a comparação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DE WV

5.1.1. Caracterização da morfologia de poros de WV

A Figura 28a apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) para o CA de partida utilizado nos tratamentos, WV. Na isoterma de adsorção, observa-se que a quantidade de N₂ adsorvida é elevada mesmo a pressões relativas de equilíbrio bastante baixas, o que evidencia a

existência de microporos estreitos (ultramicroporos, conforme definido na Subseção 3.2.1.2), os quais são preenchidos muito facilmente devido ao efeito da sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes adjacentes, que se encontram bastante próximas. A isoterma apresenta um Joelho relativamente largo, característica da presença de microporos mais largos (supermicroporos), que são preenchidos pelo adsorvato à medida que a pressão aumenta. Além disso, a quantidade adsorvida segue aumentando até próximo da pressão de saturação ($p/p_0 = 1$), sem ocorrência de um platô, o que resulta, inicialmente, da formação de multicamadas em mesoporos e, em pressões relativas mais elevadas, do preenchimento de mesoporos por capilaridade. Portanto, a isoterma do CA WV concilia aspectos tanto de isotermas do Tipo Ib quanto do Tipo IV na classificação da IUPAC, típicas de adsorventes micro e mesoporosos, respectivamente [125,170].

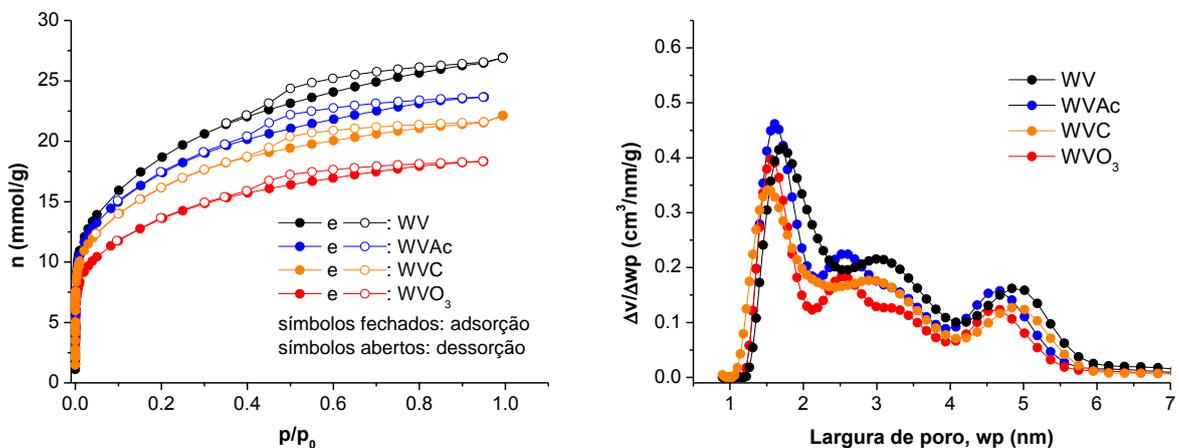


Figura 28. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) do CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização; (b) Curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes.

A presença de mesoporos é confirmada pela ocorrência de um loop de histerese em pressões relativas mais elevadas (acima de $p/p_0 = 0,6$). Este loop apresenta aspectos intermediários entre os dos tipos H3 e H4 na classificação da IUPAC, os quais são característicos de carbonos ativados micro e mesoporosos, respectivamente, com poros do tipo “fenda” [125].

A curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 28b) e os dados de morfologia de poros (Tabela 4) estão de acordo com a discussão acima: a curva mostra que a maior parte dos poros de WV se encontra na região dos microporos, mas que existe considerável quantidade de mesoporos; já os dados texturais mostram que WV apresenta elevados volumes tanto de microporos (0,51 cm³/g) quanto de mesoporos (0,41 cm³/g). A área superficial específica aparente (S_{BET}) foi elevada, de 1506 m²/g, o que se deve, principalmente, ao elevado volume de microporos (que são os que mais efetivamente contribuem para a área superficial).

Tabela 4. Caracterização da morfologia de poros de WV do CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	$V_{0.95}$ (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)
WV	1506	0,51	0,92	0,41
WVC	1296	0,44	0,75	0,31
WVAc	1392	0,47	0,82	0,35
WVO ₃	1089	0,37	0,64	0,27

5.1.2. Composição química do CA não modificado

WV apresentou teor de cinzas de 4,2% (m/m). A Tabela 5 discrimina os metais detectados, por EDXRF, em proporção maior ou igual a 0,1% (m/m) nas cinzas obtidas. Em primeiro lugar, é válido destacar que uma proporção relativamente elevada de fósforo foi verificada, 1,2%, o qual é atribuído a resquícios do elemento deixados pelo processo de ativação química com H₃PO₄. Além de fósforo, foram verificados ainda consideráveis teores de Na (0,7%), Si (0,1%) e Ca (0,1%).

Tabela 5. Metais detectados por EDXRF em proporção igual ou maior do que 0,1% (m/m) nas cinzas do CA WV.

% (m/m)			
P	Si	Na	Ca
1,2	0,1	0,7	0,1

Os resultados de análise elementar (Tabela 6), por sua vez, mostram que WV possui relativamente baixa aromaticidade, a qual se faz refletir em uma razão atômica H/C relativamente elevada, de 0,41. Além disso, destaca-se que a presença de N é bastante baixa, de apenas 0,3% (m/m).

Tabela 6. Dados de pzc, análise elementar e teores de grupos ácidos e básicos totais de WV dos materiais obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.

CA	pzc	Análise elementar			H/C*	Titulação (mmol/g)	
		C % (m/m)	H % (m/m)	N % (m/m)		Ácidos	Básicos
WV	4,7	80,0	2,7	0,2	0,41	1,11	0,45
WVC	6,2	84,9	1,1	0,2	0,16	0,70	0,28
WVAc	1,8	80,2	3,2	2,7	0,48	1,94	0,00
WVO ₃	2,6	80,6	2,9	0,03	0,43	2,09	0,32

*razão atômica

As análises de XPS, mostradas na Figura 29, do CA WV indicaram a presença de carbono (83,9%), oxigênio (13,6%), nitrogênio (0,3%), sódio (1,3%), silício (0,3%), fósforo (1,3%) e enxofre (0,1%) (em porcentagem mássica; Tabela 7). É válido destacar que, embora a técnica de XPS realize uma análise da superfície externa e, a análise elementar, uma análise do material como um todo (denominada *bulk analysis*), os resultados obtidos pelas diferentes técnicas possuem razoável similaridade (Tabelas 7 e 6, respectivamente), o que evidencia haver uma composição química relativamente homogênea ao longo da direção radial das partículas de CA.

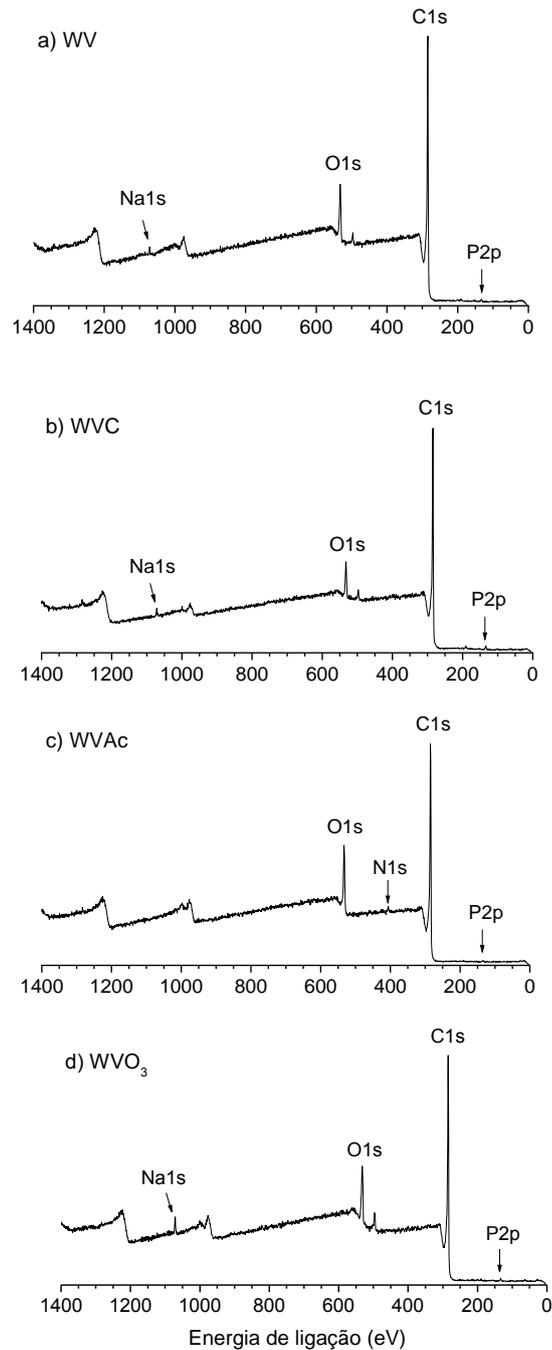


Figura 29. Espectro panorâmico de XPS do (a) CA WV e dos materiais obtidos após os tratamentos de (b) carbonização complementar, (c) nitrificação e (d) ozonização.

Tabela 7. Composição elemental obtida a partir dos espectros de XPS para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.

CA	% (m/m)						
	C	O	N	P	Na	Si	S
WV	83,0	13,6	0,3	1,3	1,3	0,3	0,1
WVC	86,2	8,4	0,8	2,4	1,6	0,6	0,0
WVAc	80,1	17,0	1,7	0,8	0,0	0,3	0,0
WVO ₃	77,7	17,1	0,0	1,3	2,8	0,5	0,0

O espectro de XPS de alta resolução de C1s foi deconvolvido em quatro componentes, mostrado nas Figuras 30a, 30c, 30e e 30g (Tabelas 8 e 9) atribuídos, de acordo com a literatura [171–173] principalmente a: carbonos não funcionalizados, em sua maioria aromáticos (pico CI: 284,8 eV, 69,5%); C–O (pico CII: 286,2 eV, 7,2%); C=O (pico CIII: 287,4 eV, 4,1%); C(=O)O (pico CIV: 288,8 eV, 2,2%).

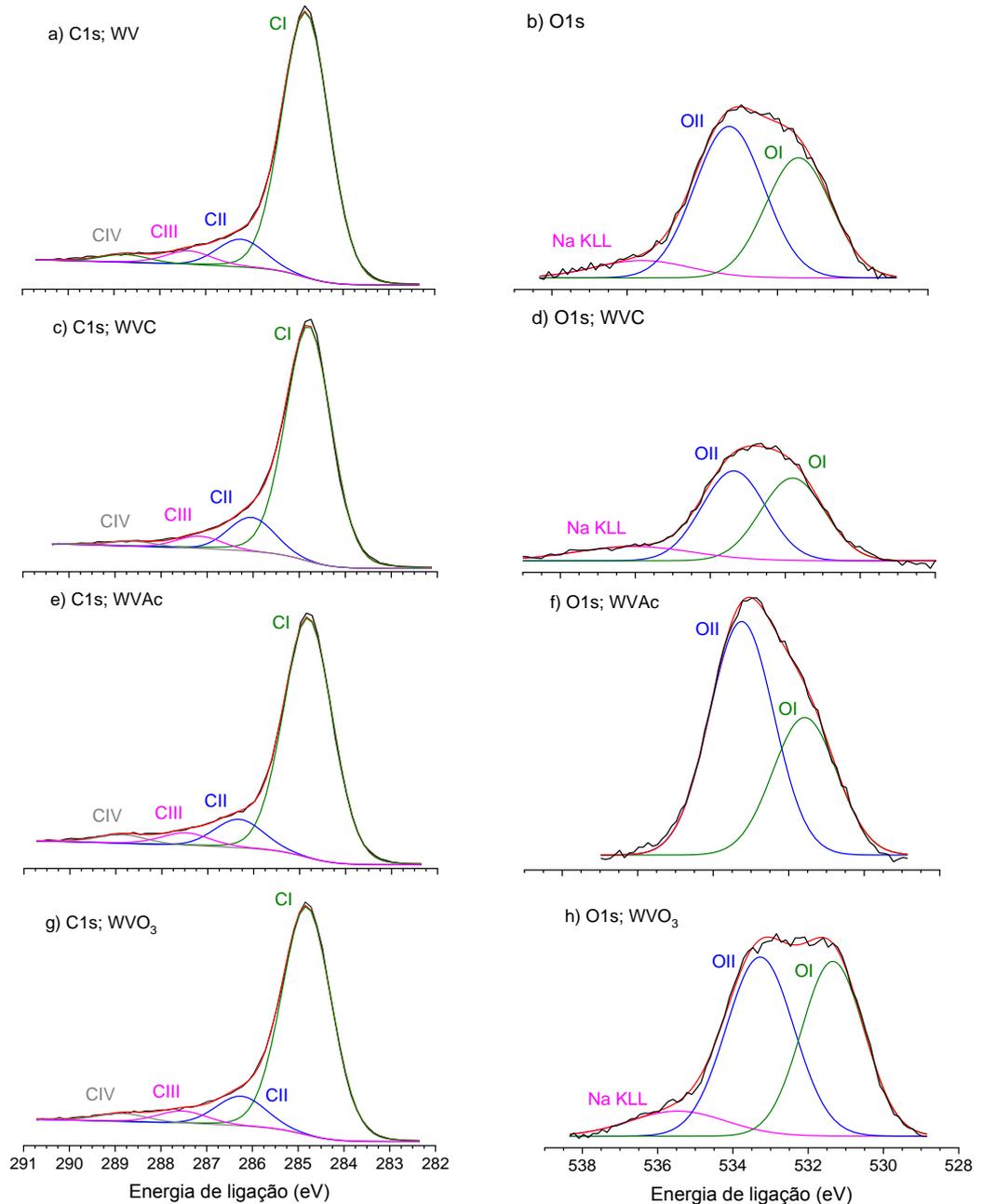


Figura 30. Espectro de XPS de alta resolução para C1s e O1s para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.

Tabela 8. Teores, após deconvolução, dos componentes dos espectros C1s e O1s de XPS (tomando como base apenas os componentes de cada elemento).

CA	% (m/m)					
	C				O	
	CI	CII	CIII	CIV	OI	OII
WV	83,7	8,7	4,9	2,7	42,9	57,1
WVC	82,8	11,4	4,1	1,7	47,9	52,1
WVAc	82,2	9,7	4,9	3,2	37,0	63,0
WVO₃	81,8	10,5	4,6	3,1	47,4	52,6

Tabela 9. Teores, após deconvolução, dos componentes dos espectros C1s e O1s de XPS (tomando como base todos os elementos identificados pela técnica).

CA	% (m/m)					
	C				O	
	CI	CII	CIII	CIV	OI	OII
WV	69,5	7,2	4,1	2,2	5,8	7,8
WVC	71,4	9,8	3,5	1,5	4,0	4,4
WVAc	65,8	7,8	3,9	2,6	6,3	10,7
WVO₃	63,6	8,2	3,6	2,4	8,1	9,0

No que diz respeito ao espectro O1s, é válido mencionar que a atribuição dos picos é um tema bastante controverso na literatura. A página web correspondente à referência [174] apresenta a compilação de dados referentes à atribuição dos picos O1s para uma série de grupos funcionais oxigenados, dados estes obtidos a partir dos trabalhos de Beamson e Briggs [175] e que permitiram a elaboração da Figura 31. A Figura deixa claro que, independente do grupo funcional, oxigênios ligados a carbono por meio de ligação dupla tendem a produzir picos O1s com energias de ligação mais reduzidas (na faixa em torno de 530-533 eV), enquanto oxigênios ligados a carbono por meio de ligação simples tendem a produzir picos O1s com energias de ligação mais elevadas (na faixa em torno de 531-535 eV). Dessa forma, um procedimento bastante simples foi adotado no presente trabalho: antes de tudo, foi separado um pico de menor intensidade, centrado em torno de 535,6 eV, que não pertence ao oxigênio e que é atribuído ao sinal Auger de Na KLL (Figura 30b); então, o envelope O1s foi deconvoluído em apenas dois picos atribuídos principalmente ao oxigênio em ligações C=O (pico OI) e C–O (pico OII). É válido destacar que esse procedimento tem sido adotado por diversos autores [43,168,176–178]) como forma de evitar interpretações duvidosas acerca dos sinais, ao mesmo tempo em que permite obter informações relevantes. No caso do CA WV (Figura 30b), os picos OI e OII foram centrados a 531,4 (5,8%) e 533,3 eV (7,8%), respectivamente.

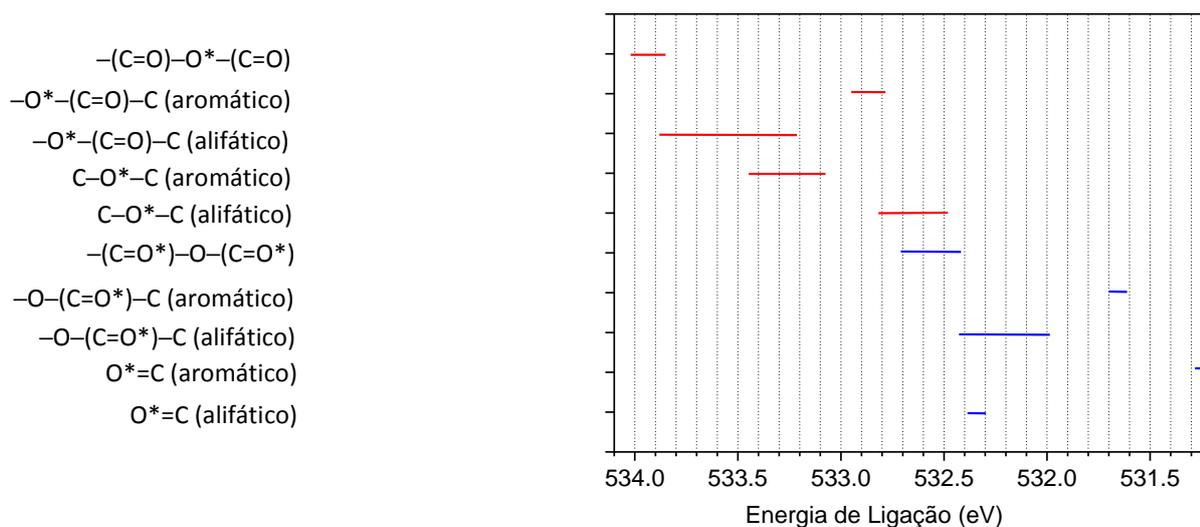


Figura 31. Energia de ligação do pico O1s de XPS para diferentes grupos funcionais oxigenados. (Baseado na referência [174]).

Além destes carbonos e oxigênios citados nos dois parágrafos anteriores, mais comuns à estrutura básica de materiais de carbono parcialmente oxidados, é possível inferir que os espectros C1s e O1s abarquem outras contribuições menos intensas devido à ligação a outros elementos, principalmente P e Si, conforme discutido na sequência.

a) WV apresenta considerável teor de P, tendo sido determinados valores de 1,2 e 1,3% por EDXRF (Tabela 5) e XPS (Tabela 7), respectivamente. A designação dos componentes do espectro P2p deste tipo de material é complexa. Em primeiro lugar, porque existe uma grande variedade de ambientes químicos em que o P pode ser encontrado, com átomos que apresentam desde estados menos oxidados, como em fosfinas (C_3P), que resultam em picos na região de 130-131 eV, até estados bastante oxidados, como em ésteres de ácido fosfórico [$C-O-PO(OH)_2$], que resultam em picos já próximos a 134 eV. Em segundo lugar, porque o sinal P2p ocorre na forma de duplete, com os componentes spin-órbita $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$. No caso da amostra WV, verifica-se que o espectro P2p (Figura 32a) apresenta um envelope espectral em que a grande maioria dos picos localiza-se na região entre 132 eV e 134 eV, o que revela haver uma variedade de grupos contendo átomos de P ligados a um ou mais átomos de O, como, por exemplo, grupos $C_3P(=O)$, $C_2P(=O)(OH)$, $CP(=O)(OH)_2$ e $(C-O)P(=O)(OH)_2$ [179,180]. Desta forma, é possível inferir que os espectros C1s e O1s do CA WV das Figuras 30a e 30b possuem, mesmo que em baixa intensidade, contribuições de grupos fosforados. Para a ligação C-P, usualmente considera-se que o pico C1s se encontre entre os picos correspondentes aos carbonos não funcionalizados (pico CI) e aos carbonos em ligações C-O (pico CII) [181]. Por sua vez, para o espectro O1s, as ligações P=O e P-O geram sinais que, supostamente, sobrepõem-se aos sinais resultantes das ligações C=O e C-O (picos OI e OII, respectivamente) [178,181,182].

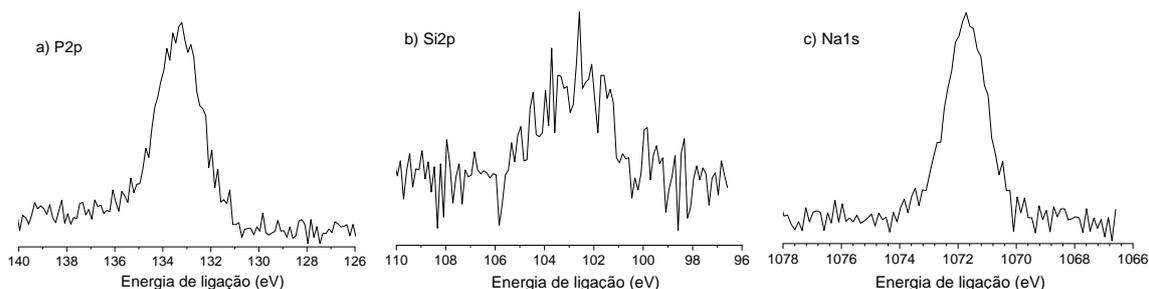


Figura 32. Espectro de XPS de alta resolução para (a) P2p, (b) Si2p e (c) Na1s do CA WV.

b) Conforme usual para materiais obtidos a partir da carbonização de biomassa [183] e em acordo com as análises de EDXRF (Tabela 5), um tênue envelope espectral para Si2p foi verificado na região entre cerca de 101 e 105 eV (Figura 32b). A posição dos sinais mostra que o Si encontra-se ligado a átomos de O, tal como em siloxanos, silicatos e sílica (SiO_2) [184] (para SiC e Si, as energias de ligação são mais baixas, 100,3 e 99,4 eV, respectivamente [185]): Dessa forma, é possível inferir que os espectros C1s e O1s das Figuras 30a e 30b possuem, em baixa intensidade, contribuições de grupos contendo Si. No caso do espectro C1s, os átomos de C de ligações C–Si geram sinal em energia de ligação similar à de carbonos não funcionalizados (pico C1) (para o polidimetilsiloxano, o pico C1s localiza-se em torno de 284,4 eV [186,187]). Por sua vez, as ligações Si–O geram picos O1s com energia de ligação em torno de 532,0–532,5 eV [184,186,187], ou seja, na mesma região dos sinais referentes às ligações C–O (pico OII).

c) O espectro Na1s do CA WV (Figura 32c) apresenta um pico localizado predominantemente na região com energia de ligação compreendida entre 1071,0 e 1072,5 eV. Entretanto, esta informação é insuficiente para determinar em que forma o elemento está presente. Na biomassa, o sódio é encontrado principalmente na forma de carbonatos [188], os quais se decompõem durante o processo de ativação química com H_3PO_4 . No CA resultante, acredita-se que os íons Na^+ encontrem-se principalmente na forma de silicatos ou de sais orgânicos (como, por exemplo, carboxilatos, fenolatos, etc). A presença de silicatos já foi abordada no parágrafo anterior. Nos sais orgânicos, os grupos C–O Na^+ devem resultar em picos O1s em energias de ligação inferiores às verificadas para as respectivas espécies protonadas (C–OH).

Neste ponto é válido salientar que, embora seja possível inferir que os grupos contendo fósforo, silício e sódio resultem em sinais nos espectros C1s e O1s, a proximidade com outros sinais, de intensidade bastante mais elevadas, inviabiliza a separação dos respectivos sinais por deconvolução.

Em concordância com o elevado teor de oxigênio (constatado por XPS) e a baixa aromaticidade (constatada por análise elementar), WV apresentou intensas emissões de CO_2 , CO, H_2O e H_2 durante as análises de TPD (curvas correspondentes às razões m/z 44, 28, 18 e 2, respectivamente; Figura 33).

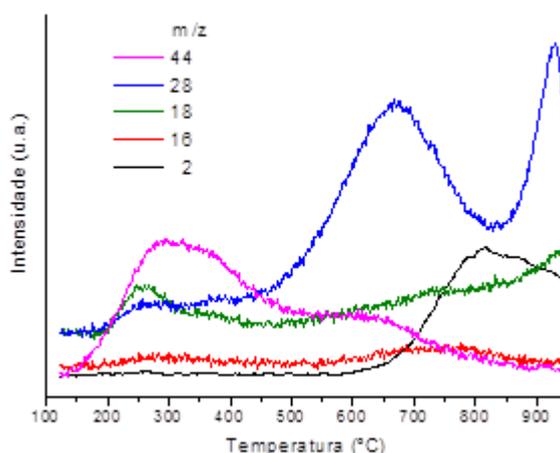


Figura 33. Curvas TPD para WV.

Para carbonos ativados, a deconvolução das curvas TPD de CO e CO₂ e a atribuição dos respectivos picos não é uma tarefa trivial e há muita informação conflitante na literatura, conforme evidenciado pelos dados compilados por Herold e col.[189] e Figueiredo e col.[190]. Isto ocorre principalmente porque, neste tipo de material, como regra geral, muitos grupos funcionais oxigenados diferentes que liberam CO₂ e/ou CO coexistem e podem ser encontrados inseridos em uma grande variedade de ambientes químicos. Desta maneira, a temperatura de decomposição de um dado grupo pode variar dentro de uma larga faixa de temperatura e a ocorrência de sobreposição de picos é bastante comum [190–195].

No presente trabalho, a curva TPD de CO₂ foi deconvoluída em 5 picos, apresentada na Figura 34a, cujas atribuições foram realizadas da seguinte maneira, em consonância com diversos trabalhos da literatura [191,192,195]. Os dois primeiros picos, CO₂-I (278 °C) e CO₂-II (388 °C), foram atribuídos a ácidos carboxílicos mais fortes e mais fracos, respectivamente. O terceiro pico, CO₂-III (518 °C), foi atribuído a anidridos carboxílicos, os quais se decompõe liberando CO₂ e CO simultaneamente. Já os picos CO₂-IV (640 °C) e CO₂-V (765 °C) foram atribuídos a diferentes tipos de lactonas.

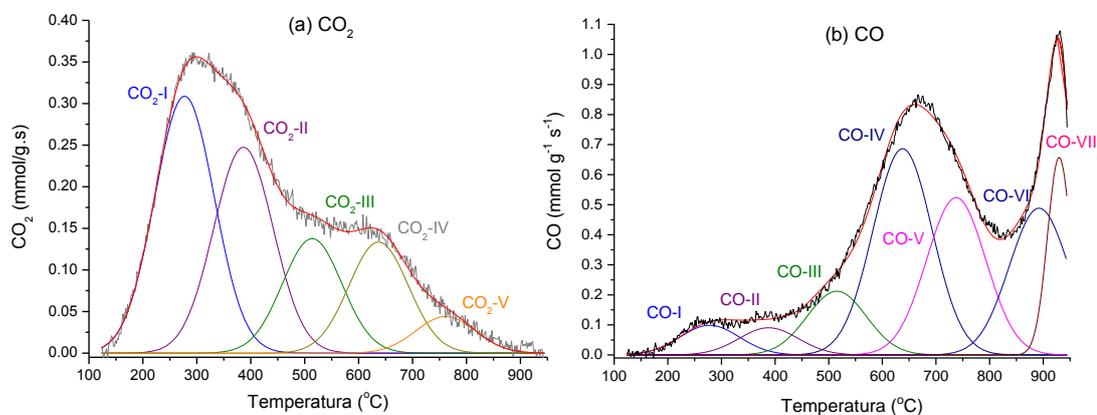


Figura 34. Curvas TPD e respectivas deconvoluções para (a) m/z 44 (CO₂) e (b) m/z 28 (CO) do CA WV.

Por sua vez, a curva TPD de CO foi deconvoluída em 7 picos (Figura 34b). Os primeiros dois, CO-I (278 °C) e CO-II (388 °C) correspondem à decomposição dos ácidos carboxílicos mais fortes e mais fracos, respectivamente. Embora a decomposição destes grupos não forme CO diretamente, uma certa quantidade de íons CO^+ é formada na câmara de ionização do espectrômetro de massa devido à fragmentação dos íons CO_2^+ . Além disso, não pode ser descartada a hipótese de que o próprio material de carbono catalise, *in situ*, a decomposição de parte do CO_2 liberado. O terceiro pico, CO-III, é devido à decomposição de anidridos carboxílicos e, como seria de se esperar, ocorre aproximadamente na mesma posição (515 °C) que o pico CO_2 correspondente (CO_2 -III).

Antes de ir adiante com a atribuição dos outros picos para o CO, é válido destacar que, ao passo em que há boa concordância, na literatura, em relação ao fato de um pico intenso centrado na faixa de ~600-700 °C deva-se à decomposição de grupos C—O— em fenóis e éteres, por outro lado existe controvérsia em relação ao pico centrado na faixa de ~700-800 °C, que é frequentemente observado como um ombro do pico anterior. Por exemplo, Li e col.[195] e Rocha e col.[191] Atribuíram o pico entre ~600 e 700 °C a grupos carbonila em cetonas/quinonas. Entretanto, Ishii e Ozaki[196], que realizaram um trabalho detalhado envolvendo análises de TPD de materiais de carbono isotopicamente marcados com deutério, afirmam que os picos da curva CO centrados a 636 e 750 °C originam-se ambos devido à decomposição de fenóis e éteres, enquanto os picos a 900, 1030 e 1125 °C são aqueles resultantes da decomposição de funções contendo grupos carbonila. Além disso, Düngen e col.[197], que conseguiram uma melhor separação dos picos TPD de materiais à base de carbono realizando análises com incrementos não lineares de temperatura, concluíram que, enquanto fenóis e éteres decompõe-se entre 620 e 800 °C, funções contendo grupos carbonila decompõem-se somente acima de 800 °C.

No presente trabalho, as atribuições dos picos CO a médias e elevadas temperaturas foram realizadas de acordo com as propostas dos times de Ishii e Düngen [196,197] porque, conforme será discutido na Subseção 5.4.2, os picos CO acima de 800 °C desaparecem quando WV é tratado com HNO_3 , enquanto ambos os picos centrados na faixa de 600-800 °C intensificam-se. Então, assumindo-se que o tratamento com HNO_3 causa a oxidação dos grupos carbonila (ver discussões pertinentes na Subseção 5.3) e um aumento do teor de grupos ácidos tais como o fenol, os picos CO observados a 638 (CO-IV) e 738 °C (CO-V) foram assumidos como devidos a grupos C—O— em fenóis e éteres, enquanto os picos a 892 (CO-VI) e 930 °C (CO-VII) foram atribuídos a grupos funcionais contendo carbonila tais como cetonas, quinonas e pironas.

Em concordância com as análises de TPD, as titulações de Boehm (Tabela 6) revelaram a presença, no CA WV, de elevado teor de grupos ácidos (1,11 mmol/g), além de um menor (mas ainda considerável) teor de grupos básicos (0,45 mmol/g). Ainda, em acordo com o maior teor de grupos ácidos verificados por meio das análises de TPD e titulométricas, WV apresentou um pzc ácido, de 4,7 (Tabela 6).

5.2. CARBONIZAÇÃO COMPLEMENTAR DE WV

Conforme reportado na Subseção 4.1, WV foi produzido a partir da ativação química com H_3PO_4 . Prova disto é a presença de P detectada por EDXRF (Tabela 5) e XPS (Tabela 7). Este tipo de ativação é usualmente realizada até temperaturas da ordem de 400-500 °C [132,198,199], temperaturas em que o processo de carbonização ainda se encontra em fase incipiente, o que justifica o baixo grau de aromatização e o elevado teor de oxigênio verificados para WV reportados na Subseção 5.1. Desta forma, para se obter um material com maior aromaticidade e menor teor de grupos oxigenados, WV foi submetido a uma carbonização complementar até 800 °C.

Conforme esperado, a carbonização complementar resultou em considerável perda de massa, de 12,4%. Levando-se em conta que uma análise de TPD nada mais é do que uma carbonização em pequena escala, então as razões para esta perda de massa podem ser identificadas com base nos perfis de TPD do material. As curvas (Figura 33) mostram que a maior parte da perda de massa pode ser associada à decomposição de grupos oxigenados, conforme evidenciado pela intensa liberação de CO_2 e CO (ver discussões pertinentes na Subseção 5.1). Além disso, a liberação de H_2O , H_2 e CH_4 (valores de m/z iguais a 18, 2 e 16 na Figure 33) também traz contribuições menores para a perda de massa. A liberação de H_2O , que ocorre principalmente na faixa de ~200-320 °C, é atribuída majoritariamente à ocorrência de reações de condensação entre dois grupos ácidos carboxílicos, entre dois grupos fenólicos, ou entre um grupo ácido carboxílico e um grupo fenólico [16-18]. Por sua vez, a intensa liberação de H_2 acima de cerca de 650 °C é devida à condensação de anéis aromáticos [198,200]. Finalmente, a tênue liberação de CH_4 que ocorre na faixa de ~550-900 °C é devida à presença de carbono alifático.

No que diz respeito à análise de TPD da amostra que foi submetida à carbonização complementar, WVC, poder-se-ia esperar que ela não resultasse em qualquer emissão de gases abaixo de 800 °C, visto que o material já foi aquecido até esta temperatura e assim mantido por 2 horas. Entretanto, embora em baixa intensidade, WVC apresentou alguma emissão de CO_2 e CO abaixo de 800 °C (Figuras 35a e 35b, respectivamente). A explicação para isto é de que, quando o material é submetido à carbonização complementar, restam, após o tratamento, átomos de carbono com elétrons desemparelhados e valências incompletas, os quais reagem facilmente com o oxigênio e o vapor de água atmosféricos para gerar grupos funcionais oxigenados na superfície do material [120,121].

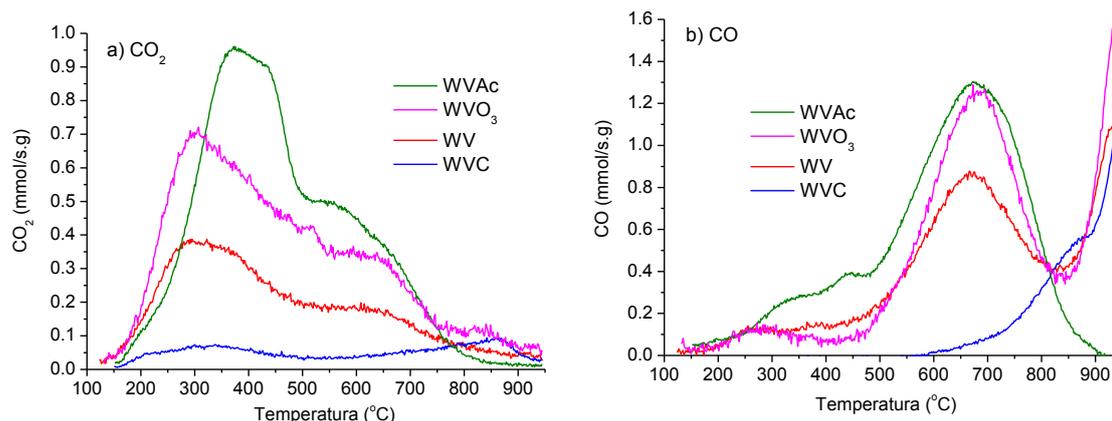


Figura 35. Curvas TPD para o CA WV e aqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação e ozonização.

Acima de 800 °C, ocorre a intensificação da emissão de CO devido à decomposição dos grupos carbonila. Entretanto, é válido mencionar que o perfil observado para estas emissões foi diferente daquela verificada para WV.

Em comparação com o material original, WV, e em consonância com as análises de TPD, o material submetido à carbonização complementar, WVC, apresentou teor bastante inferior de grupos ácidos, que foi reduzido de 1,11 para 0,19 mmol/g, e também um teor levemente inferior de grupos básicos, que decresceu de 0,45 para 0,28 mmol/g (Tabela 6). Por sua vez, pzc passou de um valor consideravelmente ácido, 4,7, para um valor mais próximo da neutralidade, 6,2.

A Figura 29b apresenta o espectro panorâmico de XPS da amostra WVC. Conforme esperado levando-se em consideração a decomposição de grupos funcionais oxigenados, a ocorrência de reações de condensação envolvendo ácidos carboxílicos e fenóis, a condensação entre anéis aromáticos e a perda de carbonos alifáticos durante o processo de carbonização complementar, WVC apresentou, em relação a WV, maior teor de C e menores teor de O e razão atômica H/C. O teor de C (determinado por análise elementar (Tabela 6)/XPS (Tabela 7)) aumentou de 80,0/83,0% para 84,9/86,2%; a razão atômica H/C (calculada a partir dos resultados de análise elementar; Tabela 6) diminuiu de 0,41 para 0,16; o teor de O (determinado por XPS; Tabela 7) diminuiu de 13,6 para 8,4%.

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) e a respectiva curva de distribuição de tamanho de poros são apresentadas na Figura 28. Os respectivos parâmetros texturais foram compilados na Tabela 4. Eles mostram que a carbonização complementar de WV ocasionou uma redução da porosidade: V_{mic} e V_{mes} decresceram de 0,51 e 0,41 cm³/g para 0,44 e 0,31 cm³/g, respectivamente. Consequentemente, a área específica diminuiu de 1506 para 1296 m²/g. Estes resultados podem ser atribuídos à perda de massa e à condensação dos anéis aromáticos ocorrida, reportadas no início da presente Subseção, as quais causam um encolhimento do material e, consequentemente, uma contração da porosidade [198,201].

5.3. NITRIFICAÇÃO E OZONIZAÇÃO DE WV

Conforme esperado, os tratamentos de WV com HNO_3 e O_3 ocasionaram pronunciados aumentos do teor de grupos ácidos, de 1,11 mmol/g (valor para o material de partida, WV) para 1,94 e 2,09 mmol/g, respectivamente. Paralelamente, os grupos básicos foram praticamente eliminados pelo tratamento de nitrificação e reduzidos de 0,45 para 0,32 mmol/g pelo tratamento de ozonização (Tabela 6). Como consequência, houve acentuadas reduções de pzc, de 4,7 para 1,8 e 2,6 para os tratamentos com HNO_3 e O_3 , respectivamente.

As análises de TPD (Figura 35) estão de acordo com os resultados acima reportados, sendo observados aumentos acentuados das emissões de CO_2 e CO resultantes da decomposição de grupos ácidos: a intensidade das emissões de CO_2 aumentou, para ambos os tratamentos, em toda a faixa de temperatura em que ocorrem, visto que todas são devidas a grupos ácidos (ver discussões pertinentes na Subseção 5.1). Por sua vez, as emissões de CO abaixo de 800 °C aumentaram após ambos os tratamentos, ao passo que os picos de emissão acima de cerca de 800 °C seguiram mais ou menos estáveis para o material ozonizado e desapareceram por completo para o material nitrificado. Este comportamento foi decisivo para a identificação das emissões de CO oriundas de grupos carbonila, conforme reportado na Subseção 5.1. A saber, o HNO_3 é conhecido por causar a oxidação de grupos carbonila (veja, por exemplo, a referência [202]) e, dessa forma, as emissões devido à decomposição da carbonila foram relacionadas aos picos que desapareceram após a nitrificação, ou seja, aquelas verificadas acima de 800 °C (picos CO-VI e CO-VII na Figura 34b). Em contrapartida, as emissões de CO que aumentaram de intensidade, abaixo de 800 °C, foram relacionadas a grupos ácidos. Particularmente, o pico CO-V na Figura 31b, assim como o pico CO-IV, foi atribuído também à decomposição de grupos C—O— em fenóis e éteres.

Os espectros panorâmicos de XPS das amostras WVAc e WVO₃ são apresentados nas Figuras 29c e 29d, respectivamente. Os espectros de alta resolução para C1s e O1s, por sua vez, são apresentados nas Figuras 30e a 30h. Os resultados de XPS mostram que o aumento de acidez foi acompanhado por aumento do teor de O na superfície do material, que passou de 13,6% (valor para WV) para 17,0 e 17,1% após os tratamentos de nitrificação e ozonização, respectivamente (Tabela 7).

Neste ponto, é válido destacar que os resultados de XPS confirmam que o aumento do teor de O ocorreu de maneira distinta para os tratamentos com HNO_3 e O_3 . No caso do HNO_3 , houve um aumento pronunciado do teor de O referente ao pico OII, de 7,8% para 10,7%, enquanto o teor de oxigênio referente ao pico OI pouco variou, de 5,8 para 6,3%. Já para o tratamento com O_3 , o teor de ambos os tipos de oxigênio aumentou consideravelmente: de 5,8% para 8,1% para os oxigênios referentes ao pico OI; de 7,8 para 9,0% para os oxigênios referentes ao pico OII (Tabela 9) Esta diferença de comportamento pode ser relacionada ao fato de que, conforme acima mencionado, o HNO_3 causa a oxidação das ligações C=O de carbonilas, as quais contribuem para o pico OII, a grupos C(=O)—OH, que contribuem para ambos os picos OI e OII.

Em relação aos espectros C1s, o acompanhamento das transformações é mais complicado devido à baixa intensidade relativa dos átomos de carbono funcionalizados em relação aos não funcionalizados, o que prejudica bastante a precisão das deconvoluções. De qualquer forma, é possível perceber que, com os tratamentos de nitrificação e ozonização, houve aumento dos teores de carbonos C–O (pico CII) e carboxílicos (pico CIV), enquanto o teor de C=O (pico CIII) diminuiu (Figura 27 e Tabelas 8 e 9).

O tratamento de nitrificação causou, também, aumento significativo do teor de N, que passou de 0,2/0,3% para 2,7/1,7% (análise elemental/XPS; Tabela 6/Tabela 7). O espectro de alta resolução de XPS para N1s mostra que esse aumento deve-se à inserção de grupos $-\text{NO}_2$, o qual resultou em um pico XPS N1s em torno de 406,1 eV, mostrado na Figura 36.

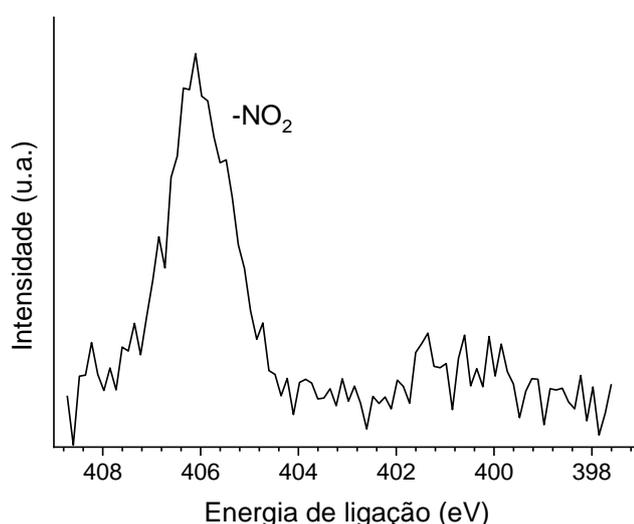


Figura 36. Espectro de XPS de alta resolução para N1s do CA WVAc.

Outros aspectos interessantes verificados por meio dos espectros de XPS foram que, com o tratamento com HNO_3 , o sódio foi removido do material, enquanto o fósforo e o silício permaneceram (Figura 32; Tabela 7). Supostamente, este comportamento deve-se ao fato de que o fósforo e o silício estariam ligados covalentemente à matriz de carbono, conforme já abordado na Subseção anterior, o que dificultaria sua remoção, enquanto o sódio se encontraria na forma de sais orgânicos ($\text{C}-\text{O Na}^+$) que, em meio fortemente ácido, teriam o íon Na^+ trocado por H^+ . Em relação ao tratamento com O_3 , as análises de XPS não apontaram alterações significativas em outros elementos que não no carbono e no oxigênio (Tabela 7).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 28) e os dados texturais delas derivados (Tabela 4) mostram que os tratamentos com HNO_3 e O_3 causaram uma redução da porosidade e da área superficial específica, principalmente no segundo caso. Cabe destacar que este tipo de comportamento é usual, sendo atribuído a dois fatores: (i) a inserção dos grupos funcionais

oxigenados, que podem bloquear o acesso a alguns poros; (ii) a destruição de alguns poros devido à oxidação.

5.4. AMONIZAÇÕES

O CA não modificado (WV) e aqueles modificados por meio da carbonização complementar, da nitrificação e da amonização (WVC, WVAc e WVO₃, respectivamente) foram submetidos ao tratamento de amonização a duas diferentes temperaturas: até 400 e até 800 C. A Figura 37 apresenta os espectros panorâmicos de XPS dos materiais após amonização. Os resultados de análise elementar (Tabela 10) e XPS (Tabela 11) mostram que a amonização foi capaz de ocasionar a incorporação de nitrogênio em ambas as temperaturas. Verifica-se que o teor de N determinado via XPS foi, na maioria das vezes, um pouco superior ao verificado via análise elementar (Figura 35), o que é perfeitamente compreensível visto que a técnica de XPS realiza uma análise de superfície, enquanto a análise elementar analisa o material como um todo (denominada *bulk analysis*). Inclusive, visto que os grupos nitrogenados são inseridos na superfície do material pela reação com o NH₃, o fato de as diferenças entre os teores de nitrogênio determinados via XPS e análise elementar serem pequenas pode ser interpretado como um indício de que não há, nos materiais, consideráveis aglomerados de planos de carbono hexagonais, de forma que a grande maioria dos átomos foi exposta de maneira relativamente uniforme à ação do NH₃ (o que está em acordo com a elevada área superficial apresentada pelos materiais (Tabela 4).

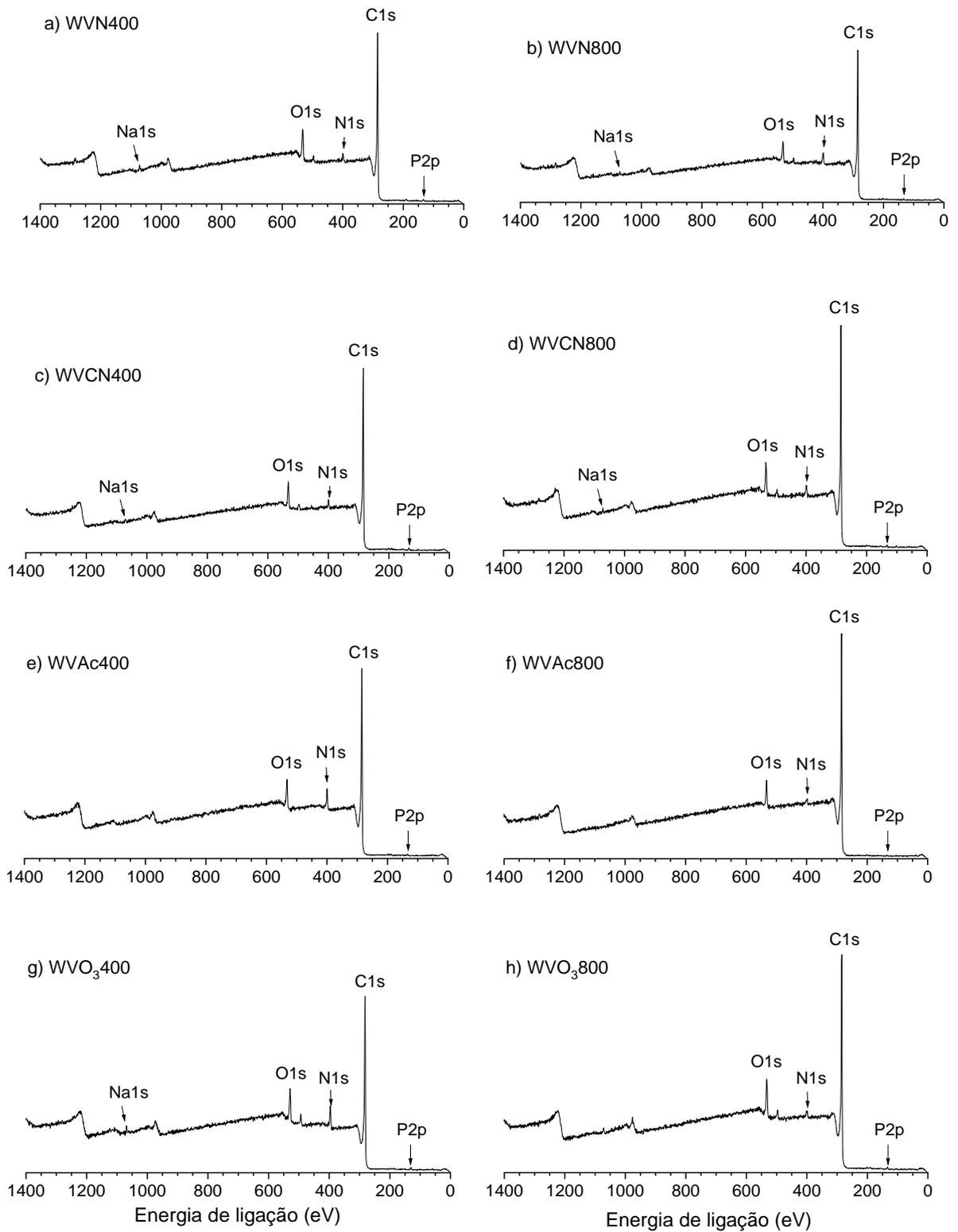


Figura 37. Espectros panorâmicos de XPS dos CAs obtidos após o tratamento de amonização.

Tabela 10. Dados de perda de massa durante os tratamentos de amonização, e de pzc, análise elementar e teores de grupos ácidos e básicos totais dos materiais antes e após os tratamentos.

CA	¹ Δm_{am} (%)	pzc	² Análise elementar				Titulação (mmol/g)	
			C (%)	H (%)	N (%)	³ H/C	Ácidos	Básicos
WV	-	4,7	80,0	2,7	0,2	0,41	1,11	0,45
WVN400	-4,2	6,8	73	2,4	3,9	0,39	0,50	0,38
WVN800	-10,8	6,2	79,0	1,9	5,5	0,29	0,33	0,75
WVC	-	6,2	84,9	1,1	0,2	0,16	0,19	0,28
WVCN400	+3,2	6,1	78,2	1,0	2,8	0,15	0,15	0,43
WVCN800	-1,5	6,3	82,5	1,3	3,5	0,19	0,07	0,86
WVAc	-	1,8	80,2	3,2	2,7	0,48	1,94	0,00
WVAcN400	-1,8	3,4	77,4	3,2	6,8	0,50	1,06	0,64
WVAcN800	-32,4	6,9	89,9	1,4	1,6	0,19	0,32	0,68
WVO ₃	-	2,6	80,6	2,9	0,0	0,43	2,09	0,32
WVO ₃ N400	-1,1	6,2	77,7	2,9	4,6	0,45	0,76	0,70
WVO ₃ N800	-25,4	6,1	83,7	1,7	2,7	0,24	0,61	0,51

¹Variação de massa durante a amonização

²Porcentagem em massa

³Razão atômica

Tabela 11. Composição elementar, obtida a partir dos espectro de XPS, dos CAs antes e os tratamentos de amonização.

CA	% (m/m)					
	C	O	N	P	Na	Si
WV	83,0	13,6	0,3	1,3	1,3	0,3
WVN400	83,2	10,7	3,1	1,3	1,2	0,5
WVN800	74,9	7,2	5,1	1,2	1,0	0,6
WVC	86,2	8,4	0,8	2,4	1,6	0,6
WVCN400	85,3	8,1	3,1	1,8	0,7	1,0
WVCN800	85,3	7,6	3,9	1,1	1,1	1,1
WVAc	80,1	17,0	1,7	0,8	-	0,3
WVAcN400	81,4	9,5	7,8	1,0	-	0,3
WVAcN800	88,5	8,2	1,9	0,4	-	0,3
WVO ₃	77,7	17,1	0,0	1,3	2,8	0,5
WVO ₃ N400	78,7	11,5	7,5	1,2	0,8	0,5
WVO ₃ N800	81,8	11,4	3,1	1,5	1,3	0,6

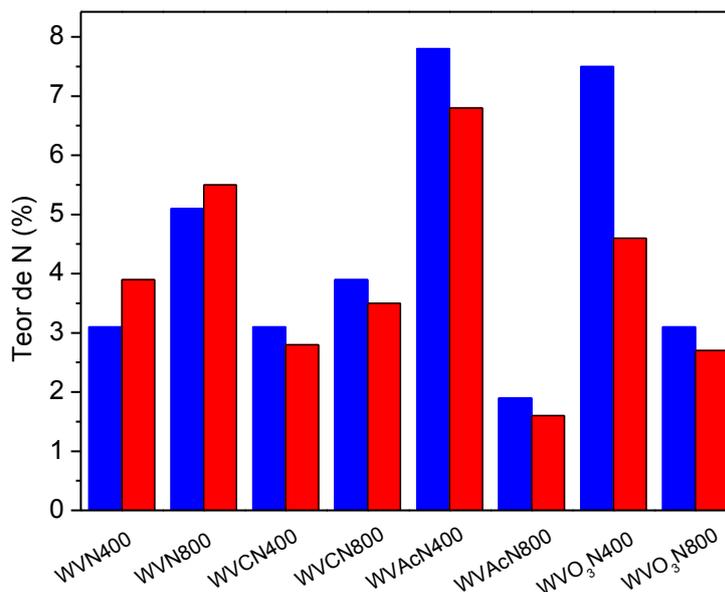


Figura 38. Teores de N determinados por XPS (barras azuis) ou análise elemental (barras vermelhas) para os CAs obtidos após o tratamento de amonização.

5.4.1. Amonizações até 400 °C

Para a amonização do material de partida (WV) até 400 °C, o teor de N atingiu o valor de 3,9/3,1% (análise elemental/XPS; Tabelas 10/11). A Figura 39a mostra o espectro XPS de alta resolução para N1s do material obtido, WVN400. O espectro apresenta um envelope que se estende entre cerca de 397 e 402 eV, o qual foi deconvolucionado em quatro picos: o pico mais intenso, centrado em torno de 399,5 eV, foi atribuído principalmente a grupos contendo N com hibridização sp^3 , como aminas, amidas, lactamas e imidas (pico N-X); os picos centrados em torno de 398,5 e 400,3 eV, por sua vez, são atribuídos principalmente a funções do tipo piridina (N-6) e pirrol (N-5), respectivamente; finalmente, o pico menos intenso observado em torno de 401,5 eV é atribuído a nitrogênios quaternários (N-Q), também chamados grafíticos e que possuem carga parcial positiva [179,203].

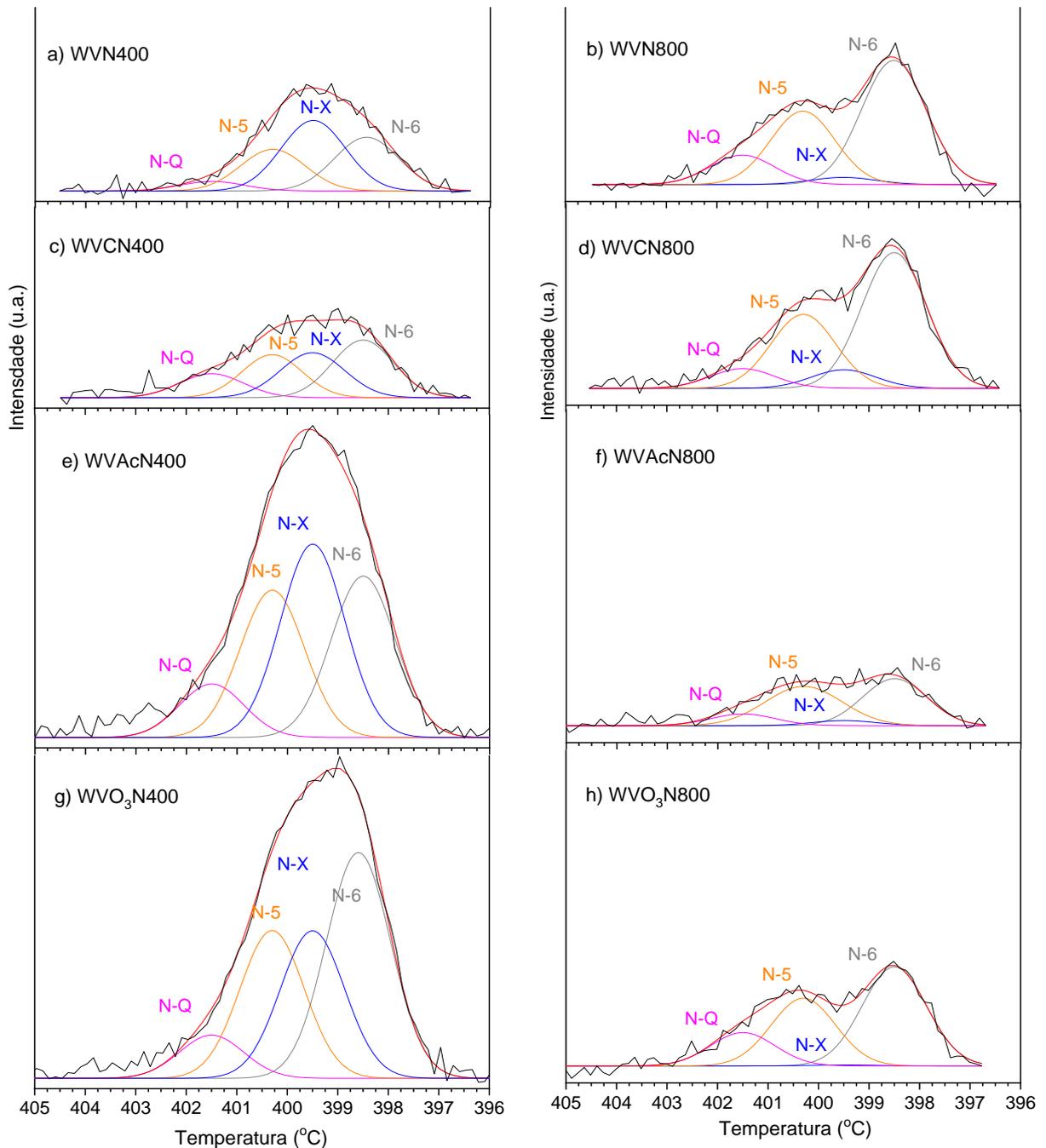


Figura 39. Espectros de XPS de alta resolução para N1s dos CAs obtidos a partir da amonização de WV. (a mesma escala foi mantida para todos os gráficos, de forma a tornar as intensidades dos sinais comparáveis)

De acordo com os trabalhos Stohr e col. [138] e Jansen e Bekkum [203], amidas são formadas a temperaturas relativamente baixas por meio da reação da NH_3 com grupos funcionais ácidos oxigenados, conforme ilustrado na Figura 40. Neste ponto, é válido fazer um parênteses para ressaltar que, durante as amonizações, a atmosfera de NH_3 foi empregada desde o início do tratamento, o que supostamente permitiu que ao menos boa parte dos ácidos carboxílicos reagissem com a NH_3 antes de se decomporem.

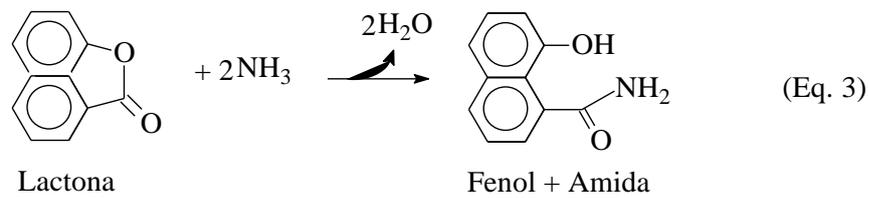
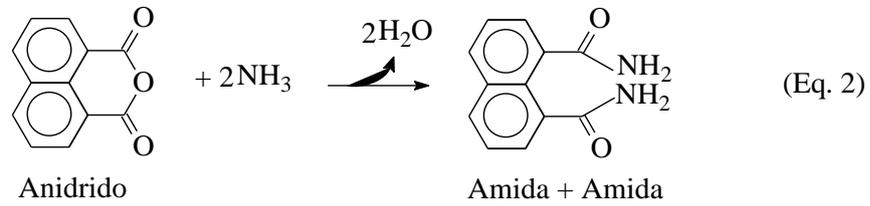
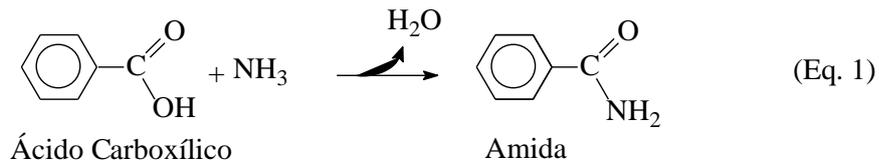


Figura 40. Exemplos de reações que dão origem a amidas durante o tratamento de amonização.

Stohr e col. [138] reportam que grupos $-\text{NH}_2$ também podem ser inseridos nos anéis aromáticos em substituição a grupos fenólicos (Figura 41).

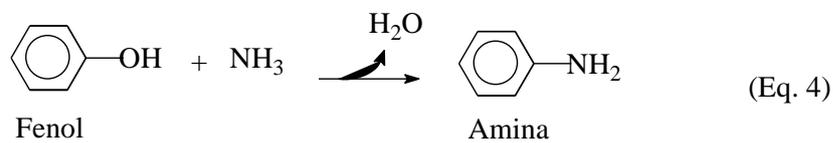


Figura 41. Reação de grupos fenólicos durante o tratamento de amonização.

Os grupos amida e amina formados, por sua vez, ocasionam reações de condensação que levam à formação de imidas e lactamas, conforme ilustrado na Figura 42.

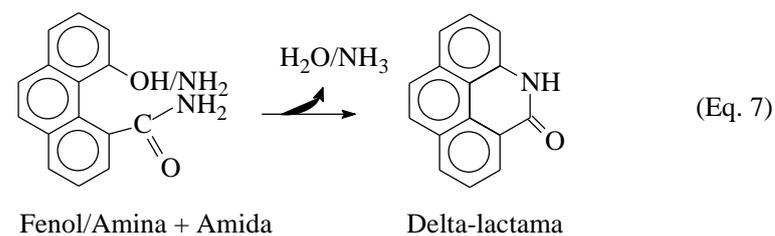
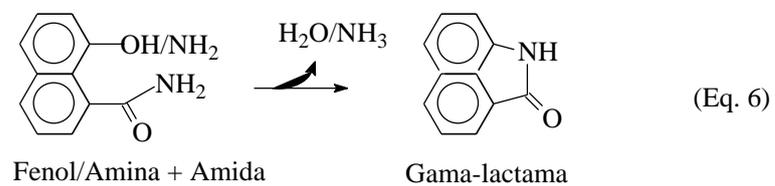
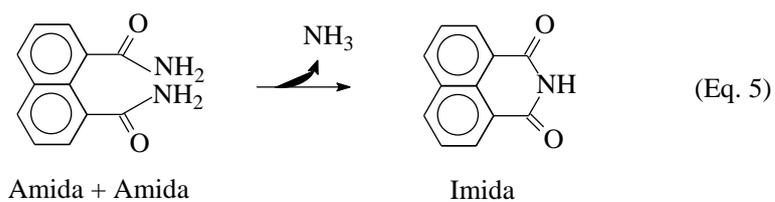


Figura 42. Exemplos de reações de formação de imidas e lactamas via reações de condensação envolvendo amidas e aminas durante o tratamento de amonização.

Ainda, de acordo com Jansen e Bekkum [138], grupos pirrol e piridina podem ser formados a partir de reações tais como as apresentadas na Figura 43.

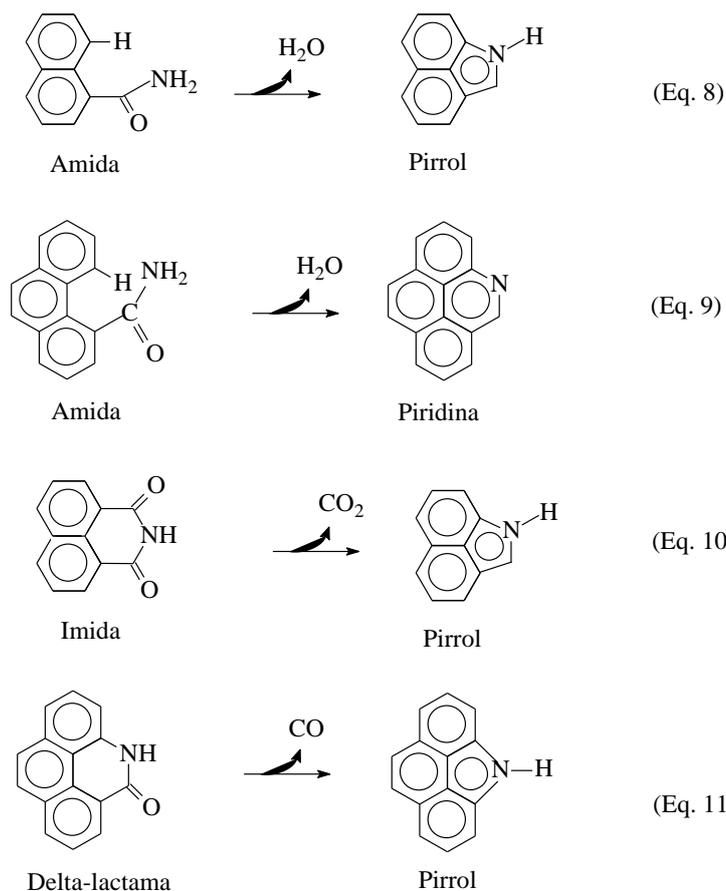


Figura 43. Exemplos de reações de formação de pirrol e piridina durante o tratamento de amonização.

Os dados das Tabelas 10 e 11 mostram que incorporação de N foi maior para as amostras que foram previamente tratadas com HNO_3 e O_3 , atingindo 6,8/7,8% e 4,6/7,5% (análise elemental/XPS), respectivamente. Este comportamento é atribuído ao teor mais elevado de grupos ácidos oxigenados das amostras nitrificadas e ozonizadas (Subseção 5.3), principalmente grupos ácidos carboxílicos.

Neste ponto, é importante observar que, em que pese seu baixo teor de grupos ácidos oxigenados (ver Subseção 5.2), o material previamente submetido à carbonização complementar (WVC) ainda assim experimentou considerável incorporação de nitrogênio quando amonizado até 400 °C, resultando em um teor de N de 2,8/3,1 (análise elemental/XPS). Este resultado evidencia que, apesar de a incorporação de nitrogênio ser facilitada pela presença de grupos ácidos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, existem outras formas de isso ocorrer. Supostamente, na temperatura em questão, a inserção de grupos $-\text{NH}_2$ pode ocorrer diretamente nos anéis aromáticos localizados nas bordas dos microcristalitos de carbono, como na Figura 44.

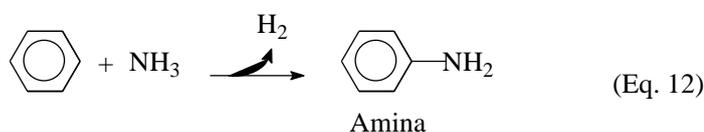


Figura 44. Reação da nitrilação de anéis aromáticos.

Os resultados de variação de massa durante as amonizações (Δm_{am} ; Tabela 10) dão suporte à suposição apresentada no parágrafo anterior. Nos casos das amonizações até 400 °C dos materiais com maior teor de grupos ácidos oxigenados (WV, WVAc e WVO₃), houve pequena perda de massa (4,2, 1,8 e 1,1%, respectivamente); entretanto, no caso de WVC, que contém baixo teor de grupos ácidos oxigenados, houve um ganho de massa de 3,2%. Este comportamento é uma evidência de que, no caso dos materiais com maior acidez, a incorporação de nitrogênio ocorreu predominantemente por meio das reações apresentadas nas Equações 1 e 2, que causam variações muito pequenas de massa, e que são seguidas por reações como as descritas nas Figuras 42 e 43, que resultam na liberação de moléculas tais como H₂O, CO₂ e CO. Por outro lado, no caso de WVC, predominam reações que assemelham-se mais àquela ilustrada na Figura 44, que resultam no ganho de massa observado.

É válido mencionar que a amonização até 400 °C resultou no desaparecimento dos grupos –NO₂ inseridos pelo tratamento prévio com HNO₃, o que pode ser constatado pela ausência, no espectro XPS N1s de WVAcN400 (Figura 39e), do pico entre 404 e 408 eV verificado no espectro do material antes da amonização (WVAc; Figura 36).

Em consonância com as reações apresentadas, os aumentos do teor de N para as amonizações até 400 °C foram acompanhados por reduções do teor de O. As reduções, conforme determinado por XPS (Tabela 11), foram de: 13,6 (WV) para 10,7 (WV400); 8,4 (WVC) para 8,1 (WVCN400); 17,0 (WVAc) para 9,5 (WVAc400); 17,1 (WVO₃) para 11,4 (WVO₃400). No caso de WVC, a redução foi menor porque, conforme já discutido, as reações de incorporação de N não envolvem, em sua maioria, grupos funcionais oxigenados ácidos, os quais haviam sido removidos durante a prévia carbonização complementar. Por outro lado, como WVAc e WVO₃ são os materiais que, antes da amonização, apresentavam os maiores teores de oxigênios ácidos, foram eles que, durante a amonização, perderam a maior porcentagem de oxigênio.

As Figuras 45a e 45b apresentam as curvas TPD de CO e CO₂, respectivamente, das amostras amonizadas até 400 °C. Para propiciar uma comparação, são fornecidas as respectivas curvas também para a amostra de partida WV. Conforme esperado, as emissões de CO₂ devido à decomposição de ácidos carboxílicos abaixo de 400 °C foram bastante baixas. Por outro lado, houve uma intensificação das emissões de CO₂ acima de cerca de 500 °C para as amostras WVN400, WVAcN400 e WVO₃N400. Uma provável razão para esse fenômeno é a conversão das imidas, formadas pela amonização, a pirrol, o que, conforme ilustrado na Equação 10, causa liberação CO₂. De forma similar, a conversão de delta-lactamas a pirrol provavelmente esteja contribuindo para a intensa emissão de CO na faixa de 500 a 800 °C; entretanto, não é possível afirmar que parcela desta emissão é devida à citada conversão de delta-lactamas, e qual é devida à decomposição de grupos C–O– de fenóis e éteres que, conforme reportado no próximo parágrafo, remanescem, ao menos em parte, após as amonizações até 400 °C. Um outro aspecto interessante de ser notado é que as emissões de CO atribuídas a grupos carbonila (cetonas, quinonas e pironas) permaneceu mais ou menos similar ao da respectiva amostra antes da amonização. Com isso, é possível afirmar então que a NH₃ não reagiu consideravelmente com estes grupos de caráter neutro ou básico. No caso de

WVOAc400, é válido lembrar que, conforme discutido na Subseção 5.3, os grupos carbonila já haviam sido previamente consumidos pelo ataque do HNO_3 .

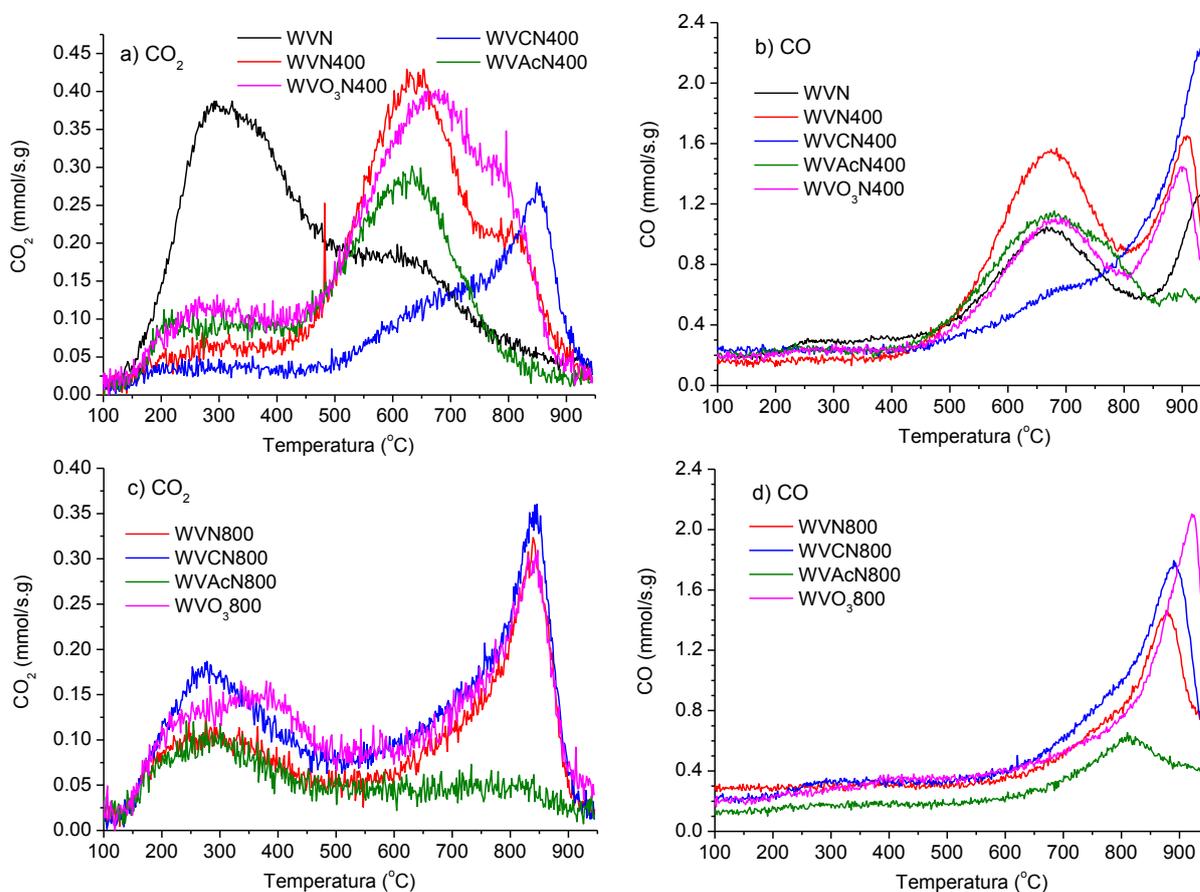


Figura 45. Curvas TPD de CO_2 e CO para WV e materiais obtidos a partir de sua amonização.

Em acordo com as reações apresentadas, as amonizações até $400\text{ }^\circ\text{C}$ ocasionaram, de maneira geral, uma redução do teor de grupos funcionais ácidos e um aumento do teor de grupos funcionais básicos (Tabela 10). Neste ponto, é oportuno destacar que, embora tenha havido uma redução do teor de grupos ácidos, estes ainda se fazem presentes em considerável quantidade nos materiais amonizados até $400\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ser interpretado como uma comprovação de que pelo menos parte dos grupos fenóis presentes nos materiais remanescem mesmo após o referido tratamento, conforme aventado no parágrafo anterior. Ainda, houve redução do valor de pzc, com exceção da amostra WAcN400, situou-se próximo da neutralidade (entre 6 e 7) para os demais materiais amonizados até $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 10). No caso de WAcN400, pzc foi ainda bastante baixo, 3,4, o que pode ser atribuído a uma elevada quantidade de grupos fenólicos remanescentes no material após a amonização (ver curva TPD 45b).

Finalmente, a amonização até 400 °C resultou em reduções da porosidade e, conseqüentemente, da área superficial específica dos materiais, conforme mostram as isotermas da Figura 46 e a Tabela 12. Este efeito pode ser atribuído principalmente a inserção dos grupos nitrogenados, conforme mostrado na Figura 1, os quais podem obstruir parcialmente a entrada de alguns poros.

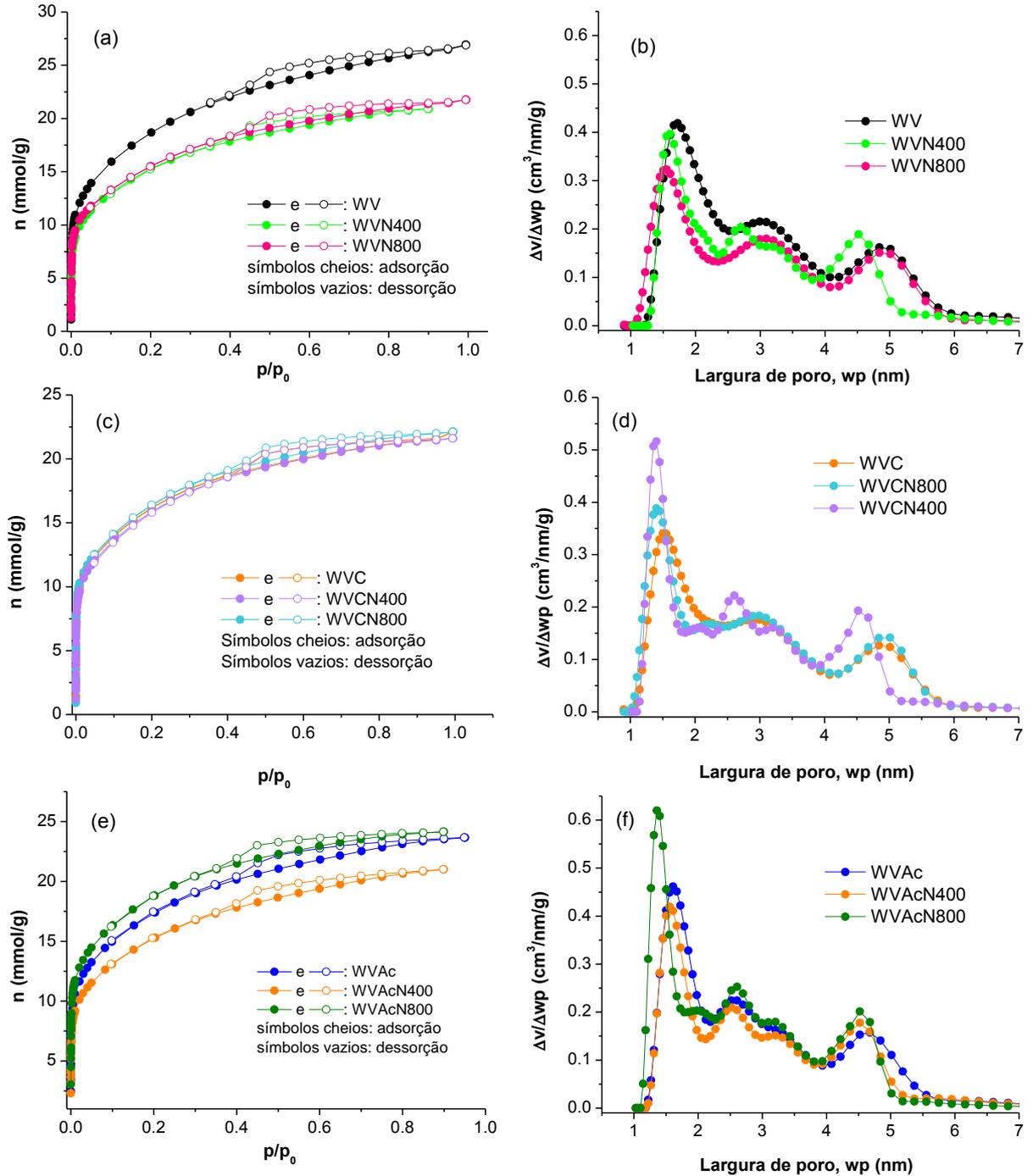


Figura 46. (a), (c) e (e) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C) antes e após a amonização; (b), (d) e (f) Curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes.

Tabela 12. Caracterização da textura de poros dos CAs antes e os tratamentos de amonização.

CA	S_{BET} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	$V_{0,95}$ (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)
WV	1506	0,51	0,92	0,41
WVN400	1238	0,39	0,72	0,33
WVN800	1247	0,42	0,74	0,32
WVC	1296	0,44	0,75	0,31
WVCN400	1289	0,43	0,74	0,31
WVCN800	1313	0,46	0,76	0,30
WVAc	1392	0,47	0,82	0,35
WVAcN400	1226	0,41	0,72	0,31
WVAcN800	1504	0,50	0,83	0,33

5.4.2. Amonizações até 800 °C

Ao abordar as amonizações até 800 °C, é preciso destacar, antes de tudo, que a exposição do material a esta temperatura elevada ocasiona, por si só, grandes mudanças, conforme detalhado na Subseção 5.2. Então, com exceção da amonização de WVC, que já foi previamente submetida à carbonização complementar até 800 °C, nos demais casos os efeitos da carbonização complementar irão somar-se aos efeitos da atmosfera de NH₃.

Uma primeira constatação referente às amonizações até 800 °C é o fato de que o perfil do espectro XPS para N1s mudou, com o pico N-X (grupos do tipo amina, amida, lactama, imida), intensos para as amostras amonizadas até 400 °C, praticamente desaparecendo quando o tratamento foi estendido até 800 °C (Figura 39). Estes resultados evidenciam que, com o aumento da temperatura, houve uma intensificação das reações apresentadas nas Figuras 42 e 43, que levam à formação de pirrol e piridina. Dessa forma, os espectros das amostras amonizadas até 800 °C foram compostos basicamente pelos picos N-6 e N-5, principalmente o primeiro, além de uma contribuição menor de N-Q.

Para os materiais que apresentaram menores acidez e teores de O (WV e WVC), a incorporação de N foi maior para as amonizações até 800 °C do que para aquelas até 400 °C: para WVN800, o teor de N foi de 5,5/5,1% (análise elemental/XPS), enquanto para WVN400 foi de 3,9/3,1%; para WVCN800, o teor de N foi de 3,5/3,9%, enquanto para WVCN400, foi de 2,8/3,1%. Por outro lado, para os materiais tratados com HNO₃ (WVAc) e O₃ (WVO₃), que apresentaram maiores acidez e teor de O, a incorporação de N foi menor para as amonizações até 800 °C do que para aquelas até 400 °C, especialmente no caso de WVAc: para WVAc800, o teor de N foi de 1,6/1,9% (análise elemental/XPS), enquanto para WVAcN400, foi de 6,8/7,8%; para WVO₃N800, o teor de N foi de 2,7/3,1%, enquanto para WVO₃N400 foi de 4,6/7,5%.

Os resultados acima são explicados da seguinte maneira. Temperaturas mais elevadas favorecem as reações de inserção de nitrogênio, resultando nos teores de N mais elevados observados para as amonizações de WV e WVC. Entretanto, quando se tem um material com teor de grupos ácidos mais elevados, especialmente no caso dos materiais tratados previamente com HNO_3 , tem-se uma perda de massa acentuada quando o material é aquecido até temperaturas da ordem de $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de NH_3 , o que acaba resultando na perda de boa parte do nitrogênio incorporado a temperaturas mais baixas. Os dados de perda de massa durante a amonização (Δm_{am} ; Tabela 10) estão de acordo com estas inferências: para WVAc, houve uma perda de massa de apenas 1,8% para a amonização até $400\text{ }^\circ\text{C}$, mas que atingiu 32,4% para o tratamento até $800\text{ }^\circ\text{C}$; para WVO₃, as perdas de massa foram de 1,1 e 25,4% para as amonizações até 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Neste ponto, é válido comentar que, no caso do CA original, WV, a perda de massa após a amonização até $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi de 10,8%. Este valor, é inferior à perda de massa verificada durante a carbonização complementar do material até esta mesma temperatura, o que pode ser explicado pela incorporação de nitrogênio para o tratamento conduzido em atmosfera de NH_3 . Já no caso da amonização de WVC até $800\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa foi muito pequena, 1,5%. Este resultado é explicado pelo fato de que o material já havia sido submetido a um tratamento prévio até $800\text{ }^\circ\text{C}$ (carbonização complementar) e, dessa forma, apresentava baixo teor de grupos (principalmente grupos ácidos oxigenados) que se decompõe abaixo desta temperatura (ver subseção 5.2).

Conforme seria de se esperar com base nas discussões realizadas na Subseção 5.2, as TPDs das amostras amonizadas até $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 45c e 45d) apresentaram apenas emissões de pequena intensidade abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Já as amonizações de WV, WVAc e WVO₃ até $800\text{ }^\circ\text{C}$ ocasionaram, em comparação às amonizações até $400\text{ }^\circ\text{C}$, reduções adicionais da razão H/C (Tabela 10) e do teor de O (Tabela 11). No caso de WVC, como o material já havia sido previamente tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, a redução do teor de O foi muito pequena e a razão H/C até aumentou levemente, o que pode ser atribuído à inserção de grupos $-\text{NH}_2$.

Além disso, as amonizações até $800\text{ }^\circ\text{C}$ ocasionaram reduções ainda mais significativas do teor de grupos funcionais ácidos do que as amonizações até $400\text{ }^\circ\text{C}$. Para o material previamente tratado com HNO_3 (Tabela 10), o que pode ser atribuído principalmente à decomposição de grupos fenólicos, que, conforme mencionado na Subseção 5.4.1, supostamente remaneceram em considerável quantidade após as amonizações até $400\text{ }^\circ\text{C}$. Em relação ao teor de grupos básicos, quando foi observado um aumento do teor de N com o aumento da temperatura de amonização (de 400 para $800\text{ }^\circ\text{C}$), verificou-se também um aumento do teor de grupos básicos dos materiais resultantes (são os casos das amonizações de WV e de WVC). Seguindo este raciocínio, seriam esperadas reduções do teor de grupos básicos com o aumento da temperatura de amonização de WVAc e de WVO₃. No caso de WVO₃, de fato esta expectativa se confirmou. Entretanto, no caso de WVAc, o teor de grupos básicos para a amostra WVAcN800 (0,68 mmol/g) foi até levemente superior

do que o da amostra WVAcN400 (0,64 mmol/g), o que, a princípio, pode parecer um resultado contraditório. Contudo, há de se destacar que os grupos carbonila e mesmo os elétrons π dos anéis aromáticos também apresentam caráter básico (Subseção 3.2.1.6) e, dessa forma, podem estar mascarando o efeito da redução da quantidade de grupos nitrogenados sobre o teor de grupos básicos quando a temperatura de amonização de WVAc foi aumentada.

Em que pese a não ocorrência de grupos funcionais nitrogenados mais volumosos, que pudessem obstruir parcialmente a entrada de poros (ver discussões pertinentes acima), as amonizações até 800 °C de WV, WVAc e WVO₃ resultaram em reduções do volume de poros e da área superficial específica bastante mais pronunciadas do que as ocasionadas pelas amonizações até 400 °C (Figura 41 e Tabela 12). Este efeito pode ser associado às relativamente elevadas perdas de massa ocorridas durante as amonizações a 800 °C (Tabela 10), o que provoca o encolhimento das partículas e, conseqüentemente, da porosidade. No caso específico de WVC, como a amostra já havia passado por tratamento prévio a 800 °C (carbonização complementar; Subseção 5.2), este efeito não foi verificado.

5.5. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

5.5.1. Voltamperometria cíclica dos carbonos ativados em atmosfera de N₂

A primeira análise a ser realizada no estudo eletroquímico dos CAs foi a voltamperometria cíclica em atmosfera de N₂, cujos perfis são os chamados voltamperogramas cíclicos (CVs). Os CVs obtidos para o CA WV e seus derivados são apresentados na Figura 47, a diferentes velocidades de varredura.

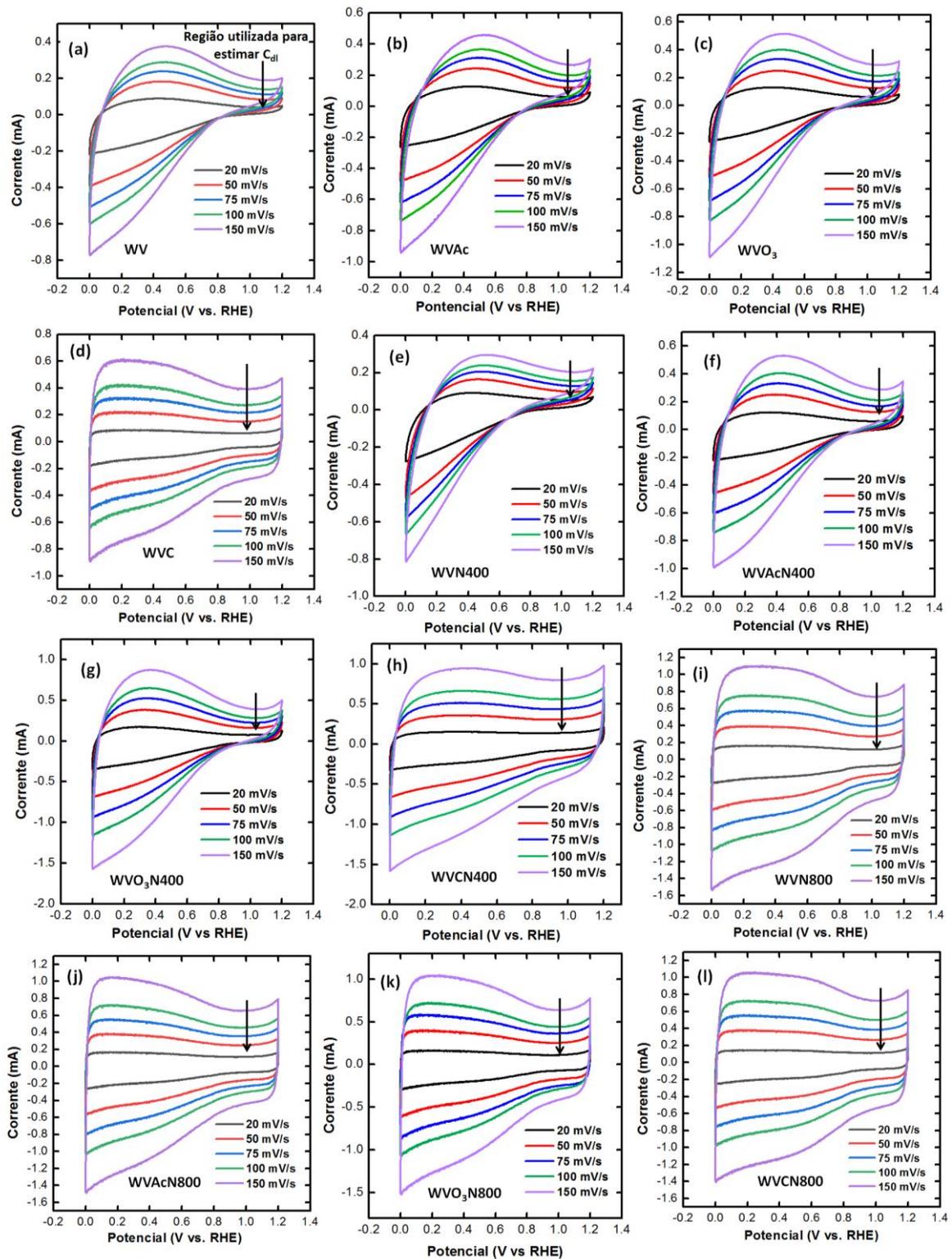


Figura 47. Voltamperogramas cíclicos (CVs) do CA WV e daqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização, em solução eletrolítica de KOH a 1 mol/L, na presença de gás N_2 , nas velocidades de varredura de 20, 50, 75, 100 e 150 mV/s.

Como pode ser observado, para todas as amostras são gerados perfis característicos de materiais onde há um comportamento majoritariamente capacitivo (ou capacitância de dupla camada elétrica), ou seja, à medida que se incrementa a velocidade de varredura (de 20 a 150 mV/s) ocorre o

incremento da corrente capacitiva (ou corrente não-faradaica) [204]. Além disso, a corrente capacitiva indica que o processo de carga e descarga é reversível no intervalo de potencial em estudo, evidenciando que há a formação da dupla camada de carga elétrica na interface eletrodo/eletrólito [205].

Os perfis dos CAs WV, WVAc, WVO₃, WVN400, WVAcN400 e WVO₃N400 (Figura 47a, 47b, 47c, 47e, 47f e 47g, respectivamente) apresentam um formato mais distorcido, que lembra uma “banana”, quando comparados aos perfis dos CAs WVC, WVCN400, WVN800, WVCN800, WVAcN800, WVO₃N800 (Figuras 47d, 47h, 47i, 47j, 47k e 47l, respectivamente), que possuem um formato mais “retangular”, mas ainda distorcido.

Das análises físico-químicas dos materiais, observa-se um decaimento da área superficial, com relação ao CA WV, e diminuição do volume de micro e mesoporos, após os tratamentos até 800 °C (CAs WVC, WVN800, WVCN80, WVAcN800, WVO₃N800) (Tabela 13) bem como uma redução nos grupos funcionais totais desses CAs (Tabela 12). O tratamento a elevada temperatura conduz o material a uma estrutura mais grafítica, através da condensação dos anéis aromáticos e consequente ordenamento do sistema π dos planos de grafeno [198]. A diminuição da mesoporosidade na estrutura do CA desfavorece o acesso do eletrólito à superfície total do CA e incrementa as limitações por transferência de massa dos processos redox (reações de transferência de carga com os grupos funcionais envolvidos) que ocorrem na superfície. Por outro lado, mas em menor medida, o efeito dos grupos funcionais, conduz à aparição da chamada pseudocapacitância (visível como um “ombro” na parte superior das curvas), que está associada aos processos redox, que resultam na forma diferenciada dos voltamperogramas cíclicos [206–208].

Já para as amostras que não foram tratadas a elevada temperatura ou que foram tratadas até 400 °C (CAs WV, WVAc, WVO₃, WVN400, WVAcN400 e WVO₃N400) o formato é ainda mais distorcido (similar a uma “banana”) e pode estar associado ao maior teor de grupos funcionais ácidos (Tabela 10) que, em sua maioria, são formados por grupos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos e anidridos, intensificando o surgimento da pseudocapacitância, em virtude dos processos redox. A exceção a esse conjunto é o CA WVCN400, cujo formato é similar às amostras tratadas até 800 °C, uma vez que, anterior à amonização até 400 °C, o material havia passado pela carbonização complementar a 800 °C, em atmosfera inerte.

5.5.2. Estimativa da capacitância de dupla camada (C_{dl}) do CA WV e de seus derivados

A capacitância (C_{dl}) pôde ser estimada para cada um dos materiais e foi obtida considerando-se a corrente na região aproximada de 1,0 V vs. RHE, onde o efeito da pseudocapacitância é mínimo. Os gráficos e valores obtidos estão apresentados na Figura 48 e na Tabela 13.

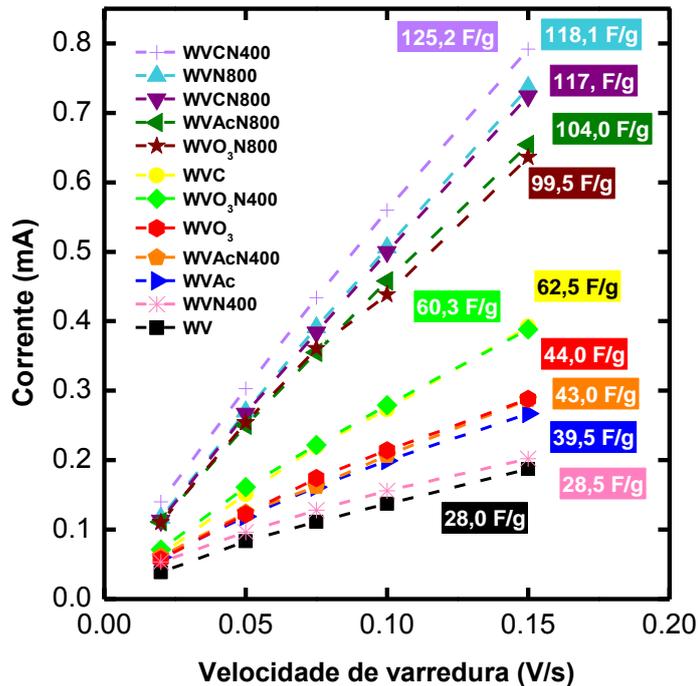


Figura 48. Capacitâncias (C_{dl}) estimadas a partir das curvas corrente vs. velocidade de varredura para o CA WV e seus derivados, após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização.

Tabela 13. Valores de C_{dl} para os CA WV e seus derivados.

Amostra	C_{dl} (F/g)
WV	28,0
WVN400	28,5
WVN800	118,1
WVC	62,5
WVCN400	125,2
WVCN800	117,0
WVAc	39,5
WVAcN400	43,0
WVAcN800	104,0
WVO ₃	44,0
WVO ₃ N400	60,3
WVO ₃ N800	99,5

Para o CA WV, a C_{dl} foi igual a 28,0 F/g, o menor valor encontrado. Já para os CAs WVAc e WVO₃ os valores foram de 39,5 e 44,0 F/g, respectivamente. O aumento da C_{dl} , após os tratamentos com HNO₃ e O₃, respectivamente, pode estar associado ao aumento do teor grupos ácidos totais, formados em sua maioria por ácidos carboxílicos e anidridos, que, conforme descrito por Abbas e col. [209], contribuem para o aumento da pseudocapacitância.

Os valores da C_{dl} para os CAs WVAcN400 e WVO₃N400 são relativamente baixos, de 43,0 e 60,3 F/g respectivamente, quando comparados aos valores das amostras tratadas a 800 °C. O fator

que mais parece ter contribuído para tais resultados é a elevada presença de grupos superficiais ácidos que contribuem para as transferências de carga durante os processos redox e não para o acúmulo superficial de cargas.

Já para os CAs amonizados até 800 °C e para a amostra WVCN400 (cujo precursor, WVC, passara por carbonização complementar a 800 °C), houve um considerável aumento da C_{dl} (Tabela 13). A princípio, o aumento da C_{dl} , após a amonização, pode estar relacionado tanto com a diminuição da área superficial e da micro e mesoporosidade, quando comparadas às do CA WV, quanto ao aumento dos grupos básicos totais (Tabela 10). Abbas e col. [209], encontraram que a otimização da micro/mesoporosidade de CAs a base de resorcinol-formaldeído desempenhou um papel crucial na obtenção de valores de C_{dl} mais elevados. O aumento da basicidade dos CAs, resultado da inserção de grupos nitrogenados [137,210], traz consigo um aumento da capacitância [207,211].

O CA WVC tratado a 800 °C em atmosfera inerte, apresenta um valor intermediário de C_{dl} (62,5 F/g). O tratamento a elevada temperatura retirou grande parte dos grupos funcionais superficiais ácidos e básicos (Tabela 10). Além disso, houve a diminuição da micro e mesoporosidade para 0,43 e 0,32 cm³/g, respectivamente, devido à condensação dos anéis aromáticos e consequente ordenamento do sistema π dos planos de grafeno [198] contribuindo para um maior acúmulo de cargas superficiais.

5.5.3. Voltamperometria cíclica dos CAs na presença e ausência de oxigênio

Nesta Subseção será analisado o desempenho dos diferentes materiais na redução de oxigênio (ORR). A Figura 49 apresenta os CVs na presença de N₂ e, sob as mesmas condições, na presença de O₂, com o intuito de comparar o comportamento dos materiais frente ao processo de redução de oxigênio.

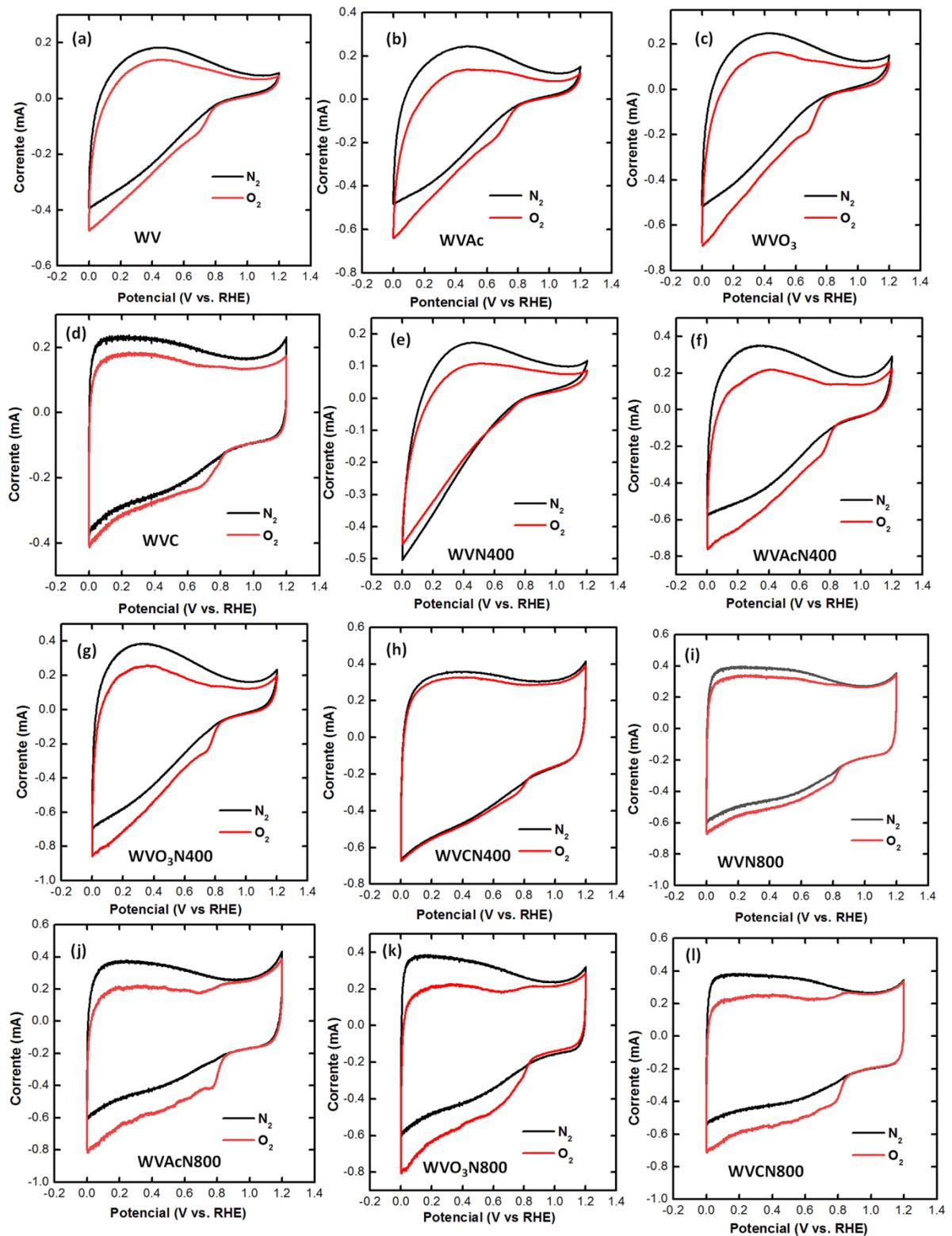


Figura 49. Voltamperogramas do CA WV e daqueles obtidos após os tratamentos de carbonização complementar, nitrificação, ozonização e amonização, na ausência e na presença de oxigênio dissolvido em solução eletrolítica de KOH 1 mol/L.

Como pode ser observado, a presença de oxigênio dissolvido na solução de KOH traz a aparição de um pico, para todas as amostras estudadas, cujo início, na varredura catódica (parte

inferior da curva, tomando-se a direção de potenciais positivos para negativos), ocorre em aproximadamente 0,8 V vs RHE. A intensidade do incremento do sinal varia em função do CA, o que permite classificar o desempenho de cada material. Neste sentido, para a varredura catódica, serão apresentadas na próxima Subseção as curvas referentes à subtração entre a curva correspondente ao oxigênio e a curva associada ao nitrogênio, chamadas aqui de curvas diferenciais para que, dessa forma, possam ser obtidas, informações mais detalhadas sobre o desempenho dos materiais no processo de redução de oxigênio. Como material de referência, será apresentada na Figura 46 a curva correspondente ao material comercial de referência de Pt 20% em peso depositada sobre negro de fumo Vulcan XC-72 (Pt/C 20%), que é o material padrão usado nas células a combustível para a redução de oxigênio [10].

5.5.4. Avaliação dos diferentes CAs utilizados como eletrocatalisadores frente à ORR

A Figura 50 apresenta as curvas diferenciais para ORR utilizando-se como eletrocatalisador o CA WV e os demais preparados no presente trabalho; a Tabela 14, por sua vez, apresenta os valores de E_{ONSET} e corrente limite correspondentes. Percebe-se que a nitrificação e a ozonização geraram materiais (WVAc e WVO_3 , respectivamente) com corrente limite (ponto de mínimo do “vale” formado nas curvas diferenciais) consideravelmente maior do que o CA WV, principalmente no caso de WVO_3 , em que pese suas menores porosidade e área superficial específica (Tabela 4). Esse efeito pode ser interpretado como consequência do aumento do teor de grupos funcionais ácidos (ver Seção 5.3), principalmente grupos carboxílicos (e também anidridos que, em meio básico aquoso, formam dois grupos carboxílicos). Estes grupos, durante o processo eletrocatalítico, atuam como sítios ativos capazes de adsorver as moléculas de O_2 e realizar a transferência de elétrons, conforme proposto na Figura 51. O E_{ONSET} , por sua vez, não foi significativamente alterado, conforme pode ser visto na Tabela 14, o que sugere que os grupos que atuam como sítios ativos nos materiais antes e após a nitrificação e a ozonização sejam basicamente os mesmos, porém em teores diferentes.

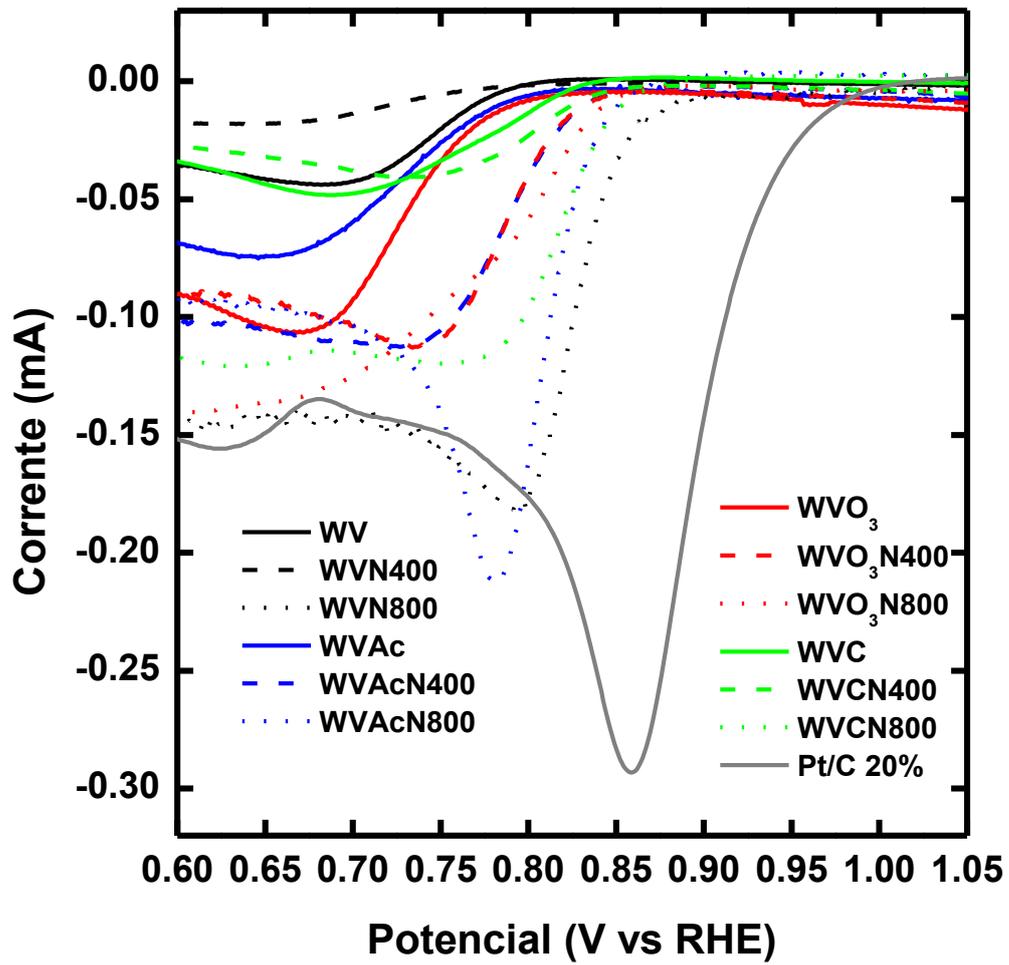


Figura 50. Curvas diferenciais para a ORR.

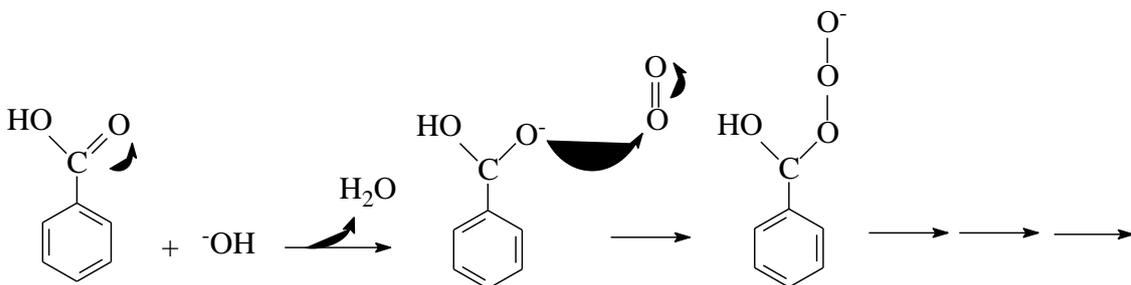


Figura 51. Proposta de mecanismo de atuação dos grupos ácidos carboxílicos na ORR.

Tabela 14. Valores do E_{ONSET} e corrente limite estimados para o CA WV, seus derivados e do eletrocatalisador comercial de referência Pt/C 20%.

Eletrocatalisador	E_{ONSET} (V vs RHE)	Corrente limite (mA)
WV	0,790	0,04
WVN400	0,768	0,02
WVN800	0,876	0,18
WVC	0,833	0,05
WVCN400	0,839	0,04
WVCN800	0,862	0,12
WVAc	0,794	0,08
WVAcN400	0,832	0,11
WVAcN800	0,871	0,21
WVO₃	0,788	0,11
WVO₃N400	0,835	0,11
WVO₃N800	0,847	0,14
Pt/C 20%	0,958	0,29

A carbonização suplementar, por sua vez, resultou em efeito diferente, com WVC apresentando um maior valor de E_{ONSET} , mas uma corrente limite similar ao material original, WV. O maior E_{ONSET} é atribuído à aromaticidade mais elevada de WVC, a qual resultou do tratamento até 800 °C, conforme discutido na Subseção 5.2. Esta maior aromaticidade propicia uma estrutura (esqueleto de carbono) com maior condutividade elétrica e, portanto, com maior disponibilidade de elétrons para as reações de redução. Por outro lado, WVC apresenta baixo teor de grupos oxigenados que, conforme sugerido no parágrafo anterior, podem atuar como sítios ativos para as reações de redução. Além disso, WVC também apresenta menores porosidade e área superficial específica do que WV (Tabela 4). Acredita-se que esses fatores tenham impedido a ocorrência de eventual ganho em termos da corrente limite para WVC.

Em relação às amonizações até 400 °C, resultados bastante diferentes foram verificados a depender do material submetido ao tratamento. Nos casos das amostras previamente nitrificadas ou ozonizadas, a amonização até 400 °C ocasionou significativa melhora da performance eletrocatalítica para ORR, principalmente em termos de E_{ONSET} (compare os resultados para WVAcN400 e WVO₃N400 com os verificados para WVAc e WVO₃). Estes resultados parecem estar relacionados aos teores de nitrogênio relativamente elevados presentes nos materiais amonizados (6,8/7,8 e 4,6/7,5; análise elementar/XPS; Tabelas 10 e 11). O fato de que o aumento de eficiência disse respeito, principalmente, ao aumento do E_{ONSET} , e não ao aumento da corrente limite, mostra que, mais do que um aumento do número de sítios ativos, houve a modificação do mecanismo de reação, sendo gerado um novo caminho para a reação, com menor energia de ativação.

Por sua vez, WVN400 apresentou desempenho bastante inferior, tanto em termos do E_{ONSET} quanto da corrente limite, ao material antes da amonização (WV), enquanto WVCN400 apresentou desempenho similar ao do material antes da amonização (WVC). Embora os teores de N de WVN400 e WVCN400 (3,9/3,1 e 2,8/3,1; análise elementar/XPS; Tabela 10/Tabela 11) sejam inferiores aos de WVAcN400 e WVO₃N400, eles ainda são consideráveis. Assim, devem existir outros fatores envolvidos nas amonizações a 400 °C que contribuem de forma negativa para a performance dos

materiais gerados e que precisam ser compensados por aumentos bastante pronunciados do teor de N. Uma possibilidade é que as amonizações causam a remoção praticamente completa dos grupos ácidos carboxílicos (ver Subseção 5.4.1), os quais, conforme acima discutido, contribuem positivamente para ORR. Outra possibilidade é de que grande parte dos nitrogênios inseridos a 400 °C são alifáticos, com hibridização sp^3 (ver discussão na Subseção 5.4.1), os quais supostamente não contribuem para ORR, conforme sugerido por Quílez-Bermejo e col. [27].

As curvas da Figura 50 mostram que o aumento da temperatura de amonização de 400 para 800 °C resultou sempre em melhoras da performance dos materiais produzidos, tanto em termos de E_{ONSET} quanto da corrente limite. Chama atenção que este efeito é observado inclusive quando o aumento da temperatura de amonização resultou em uma diminuição do teor de nitrogênio, como são os casos das amostras obtidas a partir das amonizações de WVAc e WVO₃ (ver os teores de N nas Tabelas 10 e 11). Estes resultados confirmam que, conforme já mencionado anteriormente, a temperatura de tratamento atingida por um material à base de carbono tem, por si só, efeito importante sobre a performance eletrocatalítica do material obtido.

Uma comparação importante a se fazer é a do material WVCN800 com WVC, porque ambos foram tratados até 800 °C, mas apenas o primeiro em atmosfera de NH₃, que ocasiona a incorporação de nitrogênio (os teores de N para WVCN800 e WVC foram de 3,5/3,9 e 0,2/0,8, respectivamente; análise elemental/XPS; Tabela 10/Tabela 11). Conforme pode-se observar, a performance de WVCN800 foi uma das melhores, enquanto a de WVC foi bastante pobre, o que mostra claramente que, embora a temperatura de tratamento seja importante, a presença de grupos funcionais nitrogenados é imprescindível para se ter materiais com elevada atividade eletrocatalítica para ORR.

Neste ponto, outra comparação importante é a das performances de WVCN800 com WVCN400. Ambos os materiais foram expostos à temperatura de 800 °C; WVCN800 durante a amonização; WVCN400 durante a carbonização complementar, preliminar à etapa de amonização. WVCN800 possui teor de N pouco superior a WVCN400: 3,5/3,9 contra 2,8/3,1 (análise elemental/XPS; Tabela 10/Tabela 11). Mesmo assim, WVCN800 apresentou performance para ORR muito superior à de WVCN400. Além disso, o material obtido da amonização direta de WV a 800 °C (WVN800) apresentou o maior teor de nitrogênio (5,5/5,1; Tabela 10 e 11) e uma das melhores performances eletrocatalíticas. Estes resultados evidenciam que, para se obter materiais com elevada atividade para ORR, o tratamento a temperaturas da ordem de 800 °C deve ser realizado durante a amonização. Supostamente, este procedimento é importante para garantir que todos os nitrogênios estejam presentes na forma de anéis aromáticos (pirrólicos, piridínicos ou quartenários).

Os resultados apresentados na presente Subseção mostram claramente haver uma sinergia entre três fatores para otimização da performance dos materiais de carbono como eletrocatalisadores para ORR: a funcionalização do material com nitrogênio via amonização; a estrutura do material submetido à amonização; a temperatura de amonização. Supostamente, uma elevada atividade eletrocatalítica para ORR é favorecida quando o material de carbono apresenta elevada

aromaticidade, com a presença, no sistema aromático, de anéis pirrólicos, piridínicos e quartenários. A elevada aromaticidade propicia ao material elevada condutividade elétrica e disponibilidade de elétrons π . Além disso, acredita-se que os nitrogênios inseridos no sistema aromático contribuam positivamente para a performance catalítica por aumentarem a disponibilidade de elétrons tanto para a adsorção das moléculas de oxigênio quanto para a efetivação das reações de redução. No caso dos nitrogênios piridínicos, tem-se um par de elétrons de valência não ligantes que pode complexar com a molécula de O_2 . Nos casos dos nitrogênios pirrólicos e quartenários, eles contribuem com um par de elétrons para o sistema π , o que cria uma carga parcial negativa sobre os anéis e aumenta a densidade de elétrons π deslocalizados.

As melhores performances para ORR verificadas para os materiais preparados no presente trabalho ainda foram bastante aquém daquela verificada para o material de referência de platina. Entretanto, conforme será mostrado na Subseção 5.5.7, este pior desempenho dos materiais preparados é compensada por suas maiores tolerâncias ao fenômeno de cruzamento do metanol (*methanol crossover*).

5.5.5. Curvas de Tafel para os diferentes CAs utilizados como eletrocatalisadores

Para visualizar melhor o efeito dos tratamentos térmicos, a Figura 52 mostra as inclinações de Tafel obtidas a partir das curvas de voltametria de varredura linear (LSV) e a Tabela 15 apresenta os valores da inclinação de Tafel juntamente com os valores de E_{ONSET} para alguns dos materiais em estudo, incluindo o material de referência Pt/C 20%.

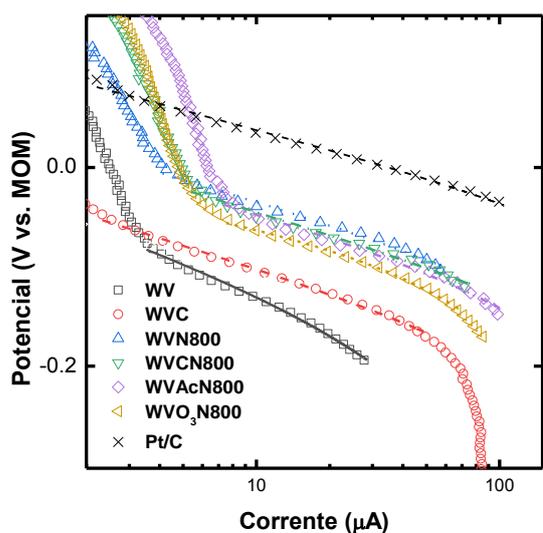


Figura 52. Curvas Tafel em escala logarítmica com evidência para a região linear.

Tabela 15. Valores do E_{ONSET} e da inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	E_{ONSET} (V vs. RHE)	Inclinação de Tafel (mV/dec)	Resistência na região linear (ohm)
WV	0,790	89	1189,3
WVC	0,833	75	276,4
WVN800	0,876	72	191,9
WVCN800	0,862	74	110,8
WVAcN800	0,871	71	159,4
WVO₃N800	0,847	68	681,4
Pt/C 20%	0,958	72	*

*Não se observa resistência na região linear neste material

Como pode ser observado, a carbonização complementar aumentou o E_{ONSET} e diminuiu o valor da inclinação de Tafel de 89 para 75 mV/dec. Quando o material é amonizado a elevada temperatura, é possível observar ainda um maior aumento no E_{ONSET} enquanto as inclinações de Tafel permanecem próximas ao valor do CA WVC. O aumento do E_{ONSET} pode ser atribuído aos efeitos eletrônicos introduzidos pela presença de nitrogênio na estrutura carbônica do carbono ativado bem como a uma maior aromatização (Tabelas 10 e 11). A invariabilidade da inclinação de Tafel indica que não há mudanças no mecanismo de redução de oxigênio entre os materiais, além disso, segundo Barrera e col. [43], valores relativamente baixos indicam uma rápida transferência de elétrons

Além do ajuste na região de Tafel, também foi realizada a análise da região linear, que inclui contribuições advindas da resistência ôhmica do sistema e difusivas lineares [14]. Como pode ser observado, tanto a carbonização complementar em atmosfera inerte quanto a amonização produzem um efeito positivo visível pela notável queda da resistência linear do sistema. Isto é associado à melhora na transferência de carga dos materiais modificados, bem como ao efeito eletrônico dos grupos nitrogenados inseridos na estrutura carbônica dos CAs.

5.5.6. Teste de tolerância ao metanol

Uma das características mais importantes dos materiais carbonáceos propostos como materiais alternativos para a redução eletroquímica de oxigênio é a sua tolerância à adição de álcoois sem perda de eficiência no processo de redução. Nesse sentido, a Figura 53 compara as curvas CVs dos materiais WVAcN800 e WVCN800, que apresentaram os melhores desempenhos eletrocatalíticos, e as do material de referência Pt/C 20%, na presença e na ausência de metanol.

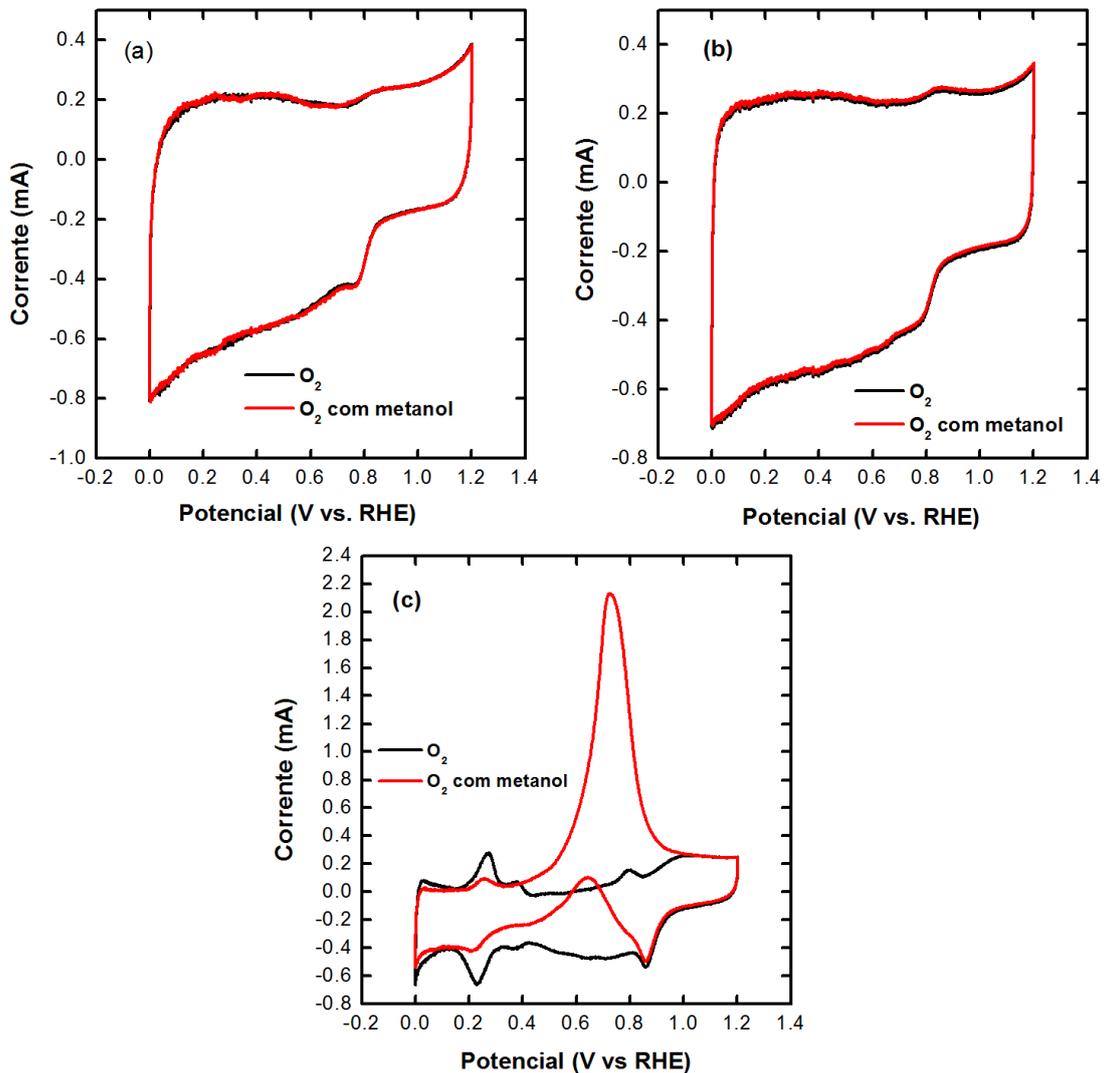


Figura 53. Efeito da adição de metanol (0,1 mol/L) sobre o desempenho eletroquímico dos materiais para a ORR: (a) WVAcN800, (b) WVCN800 e (c) Pt/C 20%.

Como pode ser observado, ambos os CAs sofreram pouca ou nenhuma modificação em seu desempenho na presença do metanol. Já o catalisador Pt/C 20% passa a apresentar correntes anódicas tanto na varredura anódica (direção de potenciais positivos), quanto na varredura catódica (direção de potenciais negativos).

Esse resultado evidencia a baixa tolerância da Pt à presença do metanol, de forma a oxidá-lo preferencialmente frente à redução de oxigênio, situação que não ocorreu com os eletrocatalisadores WVAcN800 e WVCN800. Estes resultados são de grande importância na aplicação em células a combustível de álcoois diretos, por exemplo, de metanol direto, uma vez que devido ao fenômeno prejudicial de cruzamento do metanol (*methanol crossover*), através da membrana polimérica, há um

considerável decréscimo na eficiência desses sistemas pela despolarização do cátodo [212]. Com o uso desses materiais alternativos, este fenômeno seria praticamente eliminado.

5.5.7. Medidas eletroquímicas em uma célula a combustível por oxidação direta de metanol (DMFC)

Para finalizar a sequência de medidas eletroquímicas realizadas sobre os materiais de carbono ativado, a Figura 54 apresenta as curvas de polarização e de potência do material catódico WVCN800 para a operação com oxigênio puro no cátodo.

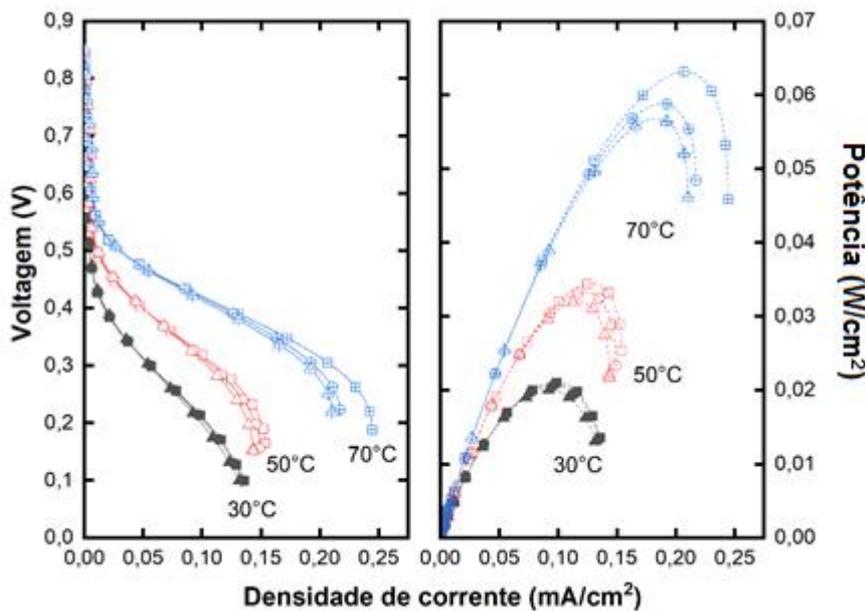


Figura 54. Curvas de polarização e de potência para o material WVCN800 em uma célula unitária DMFC (ânodo: 2 mg/cm^2 60% (m/m) PtRu/C; cátodo: 6 mg/cm^2 WVCN800; eletrólito: PBI impregnado com KOH; combustível: 1 mol/L metanol + 4 mol/L KOH, 1 mL/min; comburente: O_2 , 30 mL/min condições STP)

Os resultados apresentados confirmam o potencial de uso do material WVCN800 proposto como cátodo em uma DMFC. São destacáveis inicialmente, os valores da voltagem de circuito aberto, com valores de 0,727 V a 30 °C, 0,788 V a 50 °C, e 0,818 V a 70 °C, elevados se comparados a outros estudos equivalentes nos quais se utiliza o catalisador comercial de Pt/C no cátodo, cujos valores se encontram na faixa entre 0,6 e 0,8 V [213]. Por outro lado, em termos de desempenho, observa-se uma inicial queda abrupta na voltagem de célula até 0,5-0,55 V, a partir da qual a densidade de corrente aumenta mais visivelmente. Este comportamento não se observa em materiais Pt/C [214], e se encontra em sintonia com as observações das medidas anteriores em célula de vidro, onde a Pt/C possui o maior E_{ONSET} para o processo de redução de oxigênio. Contudo, cabe destacar que, apesar desta limitação inicial, o material consegue alcançar máximos de densidade de potência de 0,02, 0,033 e 0,06 W/cm^2 , valores comparáveis aos apresentados por Hou e col. [214], onde a 90

°C foi obtido um máximo de potência de $0,03 \text{ W/cm}^2$ (cátodo comercial de Pt/C). Portanto, pode-se concluir que o material WVCN800 apresenta um elevado potencial para ser utilizado como material catódico em células a combustível alcalinas alimentadas com metanol como combustível.

Além da medida em condições convencionais, a Figura 55 apresenta as curvas de polarização e de potência quando se contamina o oxigênio com metanol (através do borbulhamento).

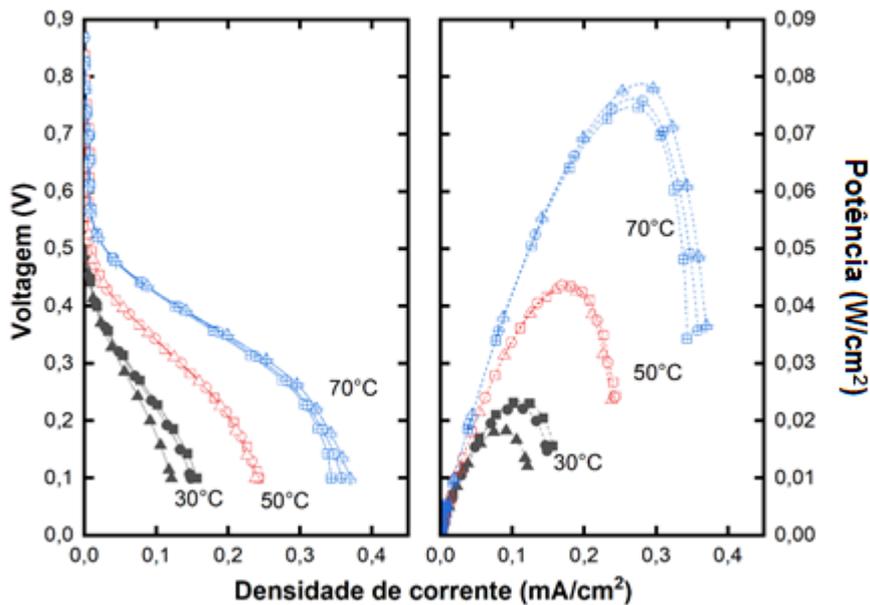


Figura 55. Curvas de polarização e de potência para o material WVCN800 em uma célula unitária DMFC (ânodo: 2 mg/cm^2 60% (m/m) PtRu/C; cátodo: 6 mg/cm^2 WVCN800; eletrólito: PBI impregnado com KOH; combustível: 1 mol/L metanol + 4 mol/L KOH, 1 mL/min; comburente: O_2 borbulhado em metanol, 30 mL/min condições STP)

A comparação entre as curvas apresentadas nas Figuras 54 e 55 permite verificar que não só não há queda no desempenho do material com a inclusão do metanol no comburente, senão uma melhora nas densidades de corrente alcançadas nas curvas de polarização. Em termos de voltagem de circuito aberto, os valores permanecem próximos aos observados sem metanol no cátodo, com valores de 0,698 V a 30 °C, 0,767 a 50 °C e 0,850 V a 70 °C. Isto já pode ser considerado um primeiro sinal da tolerância deste material ao metanol, pois a voltagem de circuito aberto é diretamente influenciada pelo envenenamento do metanol através do surgimento de um potencial de mescla (combinação do potencial termodinâmico da redução de oxigênio, 1,23 V vs. RHE, e o correspondente à oxidação do metanol, 0,021 V vs. RHE). Desta forma, uma queda na voltagem de circuito aberto indicaria um maior grau de envenenamento do material, o que não ocorre no caso de WVCN800. Ainda mais interessante é o resultado do incremento da corrente máxima alcançada, que atingiu os valores de $0,021 \text{ W/cm}^2$ a 30 °C, $0,044 \text{ W/cm}^2$ a 50 °C e $0,077 \text{ W/cm}^2$ a 70 °C. Isto reforça a alta tolerância deste material ao envenenamento por metanol, o que o postula como uma excelente alternativa aos materiais baseados em metais nobres tipicamente utilizados no cátodo. Resta analisar

os motivos que levaram à melhora na performance, resultado não esperado que demandará atenção para os futuros trabalhos.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, carbonos ativados (CAs) dotados de elevados volume de poros e área superficial específica e com a superfície funcionalizada com grupos nitrogenados foram preparados, a partir de uma amostra de carbono ativado comercial, por meio de tratamento térmico em atmosfera de NH_3 (amonização) até 400 e 800 °C.

As amonizações foram realizadas empregando CAs com diferentes teores de grupos ácidos oxigenados (ácidos carboxílicos, fenóis, anidridos e lactonas) na superfície, de forma que foi possível avaliar a influência deste fator sobre o processo de incorporação de nitrogênio e sobre as características e performance eletrocatalítica dos materiais amonizados. Neste sentido, um CA com baixo teor de grupos ácidos foi preparado por meio do tratamento térmico do material original (WV) em atmosfera inerte até 800 °C (carbonização complementar). Por sua vez, CAs com maiores teores de grupos ácidos foram preparados por meio do tratamento de WV com solução de HNO_3 (nitrificação) ou em atmosfera de O_3 (ozonização).

Para as amonizações até 400 °C, a incorporação de nitrogênio foi maior para as amostras que foram previamente tratadas com HNO_3 e O_3 , sendo atingidos teores de N de 7,5 a 8,0% (determinados por XPS). Este comportamento é atribuído ao fato de que os grupos ácidos, principalmente grupos ácidos carboxílicos, favorecem a inserção de nitrogênio. Os materiais obtidos apresentaram tanto nitrogênios com hibridização sp^3 , como em aminas, amidas, imidas e lactamas, como nitrogênios com hibridização sp^2 inseridos em anéis aromáticos, principalmente em anéis piridínicos e pirrólicos, além de uma menor quantidade de nitrogênios quartenários.

Já para as amonizações até 800 °C, o maior teor nitrogênio, 5,1% (determinado por XPS), foi verificado para o material obtido a partir do CA original, WV, que apresenta acidez intermediária. Este comportamento pode ser explicado com base no fato de que, para os materiais com elevada acidez, especialmente no caso daquele tratado previamente com HNO_3 , tem-se uma perda de massa acentuada quando a amonização atinge temperaturas mais elevadas, o que acaba resultando na perda de boa parte do nitrogênio incorporado a temperaturas mais baixas.

Os testes eletrocatalíticos para a reação de redução de oxigênio (ORR) mostram que a funcionalização com grupos nitrogenados contribui significativamente para a performance do material. Entretanto, além da presença dos grupos nitrogenados, outros dois fatores se somam de forma sinérgica para a otimização da performance:

- a natureza dos grupos funcionais nitrogenados, sendo que os grupos contendo nitrogênio inserido no sistema π dos anéis aromáticos (grupos piridínicos, pirrólicos e quartenários) são aqueles que contribuem mais significativamente;
- o ordenamento da estrutura do esqueleto de carbono do material, que é influenciada pela temperatura de amonização e pela estrutura e composição química do material inicial.

Supostamente, uma estrutura do esqueleto de carbono mais ordenada, com maiores dimensões dos microcristalitos e menos falhas, associada à presença de átomos de nitrogênio com um par de elétrons emparelhados, aumenta a disponibilidade de elétrons para a adsorção das moléculas de oxigênio e para a efetivação de sua redução.

Neste sentido, as melhores performances, tanto em termos de corrente limite quanto do potencial de partida, foram verificadas para os materiais resultantes da amonização até 800 °C dos CAs previamente submetidos aos tratamentos de carbonização complementar ou de nitrificação.

O material WVCN800 apresentou um elevado potencial para ser utilizado como eletrocatalisador catódico em células a combustível alcalinas alimentadas com metanol como combustível. Mesmo em uma situação de *methanol crossover*, não houve queda na voltagem de circuito aberto, como usualmente ocorre em células a combustível que utilizam, como eletrocatalisador catódico, os convencionais eletrocatalisadores a base de Pt.

Os resultados obtidos deixam evidente o grande potencial que existe para a aplicação dos carbonos ativados funcionalizados com nitrogênio como catodo para a reação de redução de oxigênio, uma etapa muito importante do emprego do H₂ em células a combustível. Estes materiais apresentam custo muito inferior ao dos tradicionais eletrocatalisadores à base de platina, com a vantagem de serem tolerantes ao metanol. Espera-se, desta maneira, estar contribuindo significativamente para o processo de disponibilização de formas mais eficientes e sustentáveis de se suprir a crescente demanda por energia verificadas nos dias atuais.

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

7. REFERÊNCIAS

- [1] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.
- [2] N. Kobozev, V. Monblanova, Über den mechanismus der elektrodifusion des wasserstoffes durch palladium, *Acta Physiochimica URSS*. 1 (1934) 611–650.
- [3] F. Förster, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, J.A. Barth, Leipzig, 1905.
- [4] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 102–121. <https://doi.org/10.1002/anie.201306588>.
- [5] B. Mohanty, P. Bhanja, B.K. Jena, An overview on advances in design and development of materials for electrochemical generation of hydrogen and oxygen, *Mater. Today Energy*. 23 (2022) 100902. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100902>.
- [6] I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Toward sustainable fuel cells, *Science* (80-.). 354 (2016) 1378–1379. <https://doi.org/10.1126/science.aal3303>.
- [7] S.S. Siwal, S. Thakur, Q.B. Zhang, V.K. Thakur, Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications, *Mater. Today Chem.* 14 (2019) 100182. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.06.004>.
- [8] K.B. Prater, Solid polymer fuel cells for transport and stationary applications, *J. Power Sources*. 61 (1996) 105–109. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02345-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02345-2).
- [9] Effoy, Application on a boat, (2019). <https://www.efoy-comfort.com/boat-0>.
- [10] G. Wang, Y. Yu, H. Liu, C. Gong, S. Wen, X. Wang, Z. Tu, Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications: A review, *Fuel Process. Technol.* 179 (2018) 203–228. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.013>.
- [11] A. Sandoval-González, J.A.A. Navarro, M.A. Rivera Martínez, F. Paraguay-Delgado, S.A. Gamboa, Electrooxidation reactions of methanol and ethanol on Pt–MoO₃ for dual fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 30262–30276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.054>.
- [12] S. Khan, S.S. Shah, A. Ahmad, A.B. Yurtcan, E. Jabeen, R.A. Alshgari, N.K. Janjua, Ruthenium and palladium oxide promoted zinc oxide nanoparticles: Efficient electrocatalysts for hydrazine oxidation reaction, *J. Electroanal. Chem.* 917 (2022) 116422. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116422>.
- [13] J. Milikić, M. Martins, A.S. Dobrota, G. Bozkurt, G.S.P. Soyulu, A.B. Yurtcan, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, B. Šljukić, D.M.F. Santos, A Pt/MnV₂O₆ nanocomposite for the borohydride oxidation reaction, *J. Energy Chem.* 55 (2021) 428–436. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.029>.
- [14] C.C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, M. Comotti, Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 1378–1381. <https://doi.org/10.1002/anie.201308099>.
- [15] H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H.M. Lüschof, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K.A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, *Platinum Group Metals and Compounds*, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_075.
- [16] M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, O.J. Rojas, Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the

- Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1703691. <https://doi.org/10.1002/adma.201703691>.
- [17] P. Kaur, G. Verma, S.S. Sekhon, Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 102 (2019) 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.002>.
- [18] L. Du, G. Zhang, X. Liu, A. Hassanpour, M. Dubois, A.C. Tavares, S. Sun, Biomass-derived nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction: The demand-oriented engineering of active sites and structures, *Carbon Energy*. 2 (2020) 561–581. <https://doi.org/10.1002/cey2.73>.
- [19] B.M. Matsagar, R.-X. Yang, S. Dutta, Y.S. Ok, K.C.-W. Wu, Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 3703–3728. <https://doi.org/10.1039/D0TA09706C>.
- [20] S.S. Sekhon, J.-S. Park, Biomass-derived N-doped porous carbon nanosheets for energy technologies, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 129017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129017>.
- [21] M. Jiang, X. Yu, H. Yang, S. Chen, Optimization Strategies of Preparation of Biomass-Derived Carbon Electrocatalyst for Boosting Oxygen Reduction Reaction: A Minireview, *Catalysts*. 10 (2020) 1472. <https://doi.org/10.3390/catal10121472>.
- [22] H. He, Y. Zhang, Y. Li, P. Wang, Recent innovations of silk-derived electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 7848–7865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.265>.
- [23] R.S. Almeida Ribeiro, L.E. Monteiro Ferreira, V. Rossa, C.G.S. Lima, M.W. Paixão, R.S. Varma, T. Melo Lima, Graphitic Carbon Nitride-Based Materials as Catalysts for the Upgrading of Lignocellulosic Biomass-Derived Molecules, *ChemSusChem*. 13 (2020) 3992–4004. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001017>.
- [24] B.T. Son, N.V. Long, N.T. Nhat Hang, The development of biomass-derived carbon-based photocatalysts for the visible-light-driven photodegradation of pollutants: a comprehensive review, *RSC Adv.* 11 (2021) 30574–30596. <https://doi.org/10.1039/D1RA05079F>.
- [25] S. Kim, E.E. Kwon, Y.T. Kim, S. Jung, H.J. Kim, G.W. Huber, J. Lee, Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts, *Green Chem.* 21 (2019) 3715–3743. <https://doi.org/10.1039/C9GC01210A>.
- [26] T. Jiang, Y. Zhang, S. Olayiwola, C. Lau, M. Fan, K. Ng, G. Tan, Biomass-derived porous carbons support in phase change materials for building energy efficiency: a review, *Mater. Today Energy*. 23 (2022) 100905. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100905>.
- [27] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR: A critical assessment about the role of heteroatoms, *Carbon N. Y.* 165 (2020) 434–454. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.068>.
- [28] Y. Wang, S. Zuo, Y. Liu, Ammonia modification of high-surface-area activated carbons as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*. 263 (2018) 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.089>.
- [29] J. Quílez-Bermejo, M. Melle-Franco, E. San-Fabián, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, 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*. 7 (2019) 24239–24250. <https://doi.org/10.1039/C9TA07932G>.
- [30] J. Ma, M. Shi, T.K.A. Hoang, Z. Yao, A. Sun, A facile preparation of nitrogen-doped porous carbons from renewable as efficient catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Solid State Chem.* 291 (2020) 121609. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121609>.
- [31] P. Chen, J. Zang, S. Zhou, S. Jia, P. Tian, H. Cai, H. Gao, Y. Wang, N-doped 3D porous

- carbon catalyst derived from biowaste *Triarrhena sacchariflora* panicle for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 146 (2019) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.106>.
- [32] K. Kaare, E. Yu, A. Volperts, G. Dobeles, A. Zhurinsh, A. Dyck, G. Niaura, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, E. Norkus, M. Andrulevičius, M. Danilson, I. Kruusenberg, Highly Active Wood-Derived Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Omega*. 5 (2020) 23578–23587. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01974>.
- [33] B. Huang, M. Xia, J. Qiu, Z. Xie, Biomass Derived Graphene-Like Carbons for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, *ChemNanoMat*. 5 (2019) 682–689. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900009>.
- [34] N. Kumaresan, P. Karuppasamy, M.P. Kumar, S.G. Peera, M.S. AlSalhi, S. Devanesan, R.V. Mangalaraja, P. Ramasamy, T.F. de Oliveira, G. Murugadoss, Synthesis and characterization of metal-free nanosheets of carbo-catalysts for bifunctional electrocatalyst towards HER and OER application, *Mol. Catal.* 539 (2023) 113043. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113043>.
- [35] Y. Zheng, Y. Jiao, L.H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Nano*. 8 (2014) 5290–5296. <https://doi.org/10.1021/nn501434a>.
- [36] G. Liu, X. Li, P. Ganesan, B.N. Popov, Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2009) 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.025>.
- [37] J. Zhang, Q. Li, H. Wu, C. Zhang, K. Cheng, H. Zhou, M. Pan, S. Mu, Nitrogen-self-doped carbon with a porous graphene-like structure as a highly efficient catalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 10851–10857. <https://doi.org/10.1039/C5TA00547G>.
- [38] M.A. Wahab, J. Joseph, L. Atanda, U.K. Sultana, J.N. Beltramini, K. Ostrikov, G. Will, A.P. O'Mullane, A. Abdala, Nanoconfined Synthesis of Nitrogen-Rich Metal-Free Mesoporous Carbon Nitride Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1439–1447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01876>.
- [39] Z. Chen, D. Higgins, H. Tao, R.S. Hsu, Z. Chen, Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 21008–21013. <https://doi.org/10.1021/jp908067v>.
- [40] D. Higgins, Z. Chen, Z. Chen, Nitrogen doped carbon nanotubes synthesized from aliphatic diamines for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 1570–1575. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.003>.
- [41] P. MATTER, L. ZHANG, U. OZKAN, The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Catal.* 239 (2006) 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.022>.
- [42] P.H. Matter, U.S. Ozkan, Non-metal Catalysts for Dioxygen Reduction in an Acidic Electrolyte, *Catal. Letters*. 109 (2006) 115–123. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0067-1>.
- [43] D. Barrera, M. Florent, K. Sapag, T.J. Bandosz, Insight into the Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Micro/Mesoporous Carbons: Ultramicropores versus Nitrogen-Containing Catalytic Centers in Ordered Pore Structure, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 7412–7424. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01427>.
- [44] J. Encalada, K. Savaram, N.A. Travlou, W. Li, Q. Li, C. Delgado-Sánchez, V. Fierro, A. Celzard, H. He, T.J. Bandosz, Combined Effect of Porosity and Surface Chemistry on the Electrochemical Reduction of Oxygen on Cellular Vitreous Carbon Foam Catalyst, *ACS Catal.* 7 (2017) 7466–7478. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01977>.
- [45] C. Zhang, B. Wang, X. Shen, J. Liu, X. Kong, S.S.C. Chuang, D. Yang, A. Dong, Z. Peng, A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon/graphene framework as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nano Energy*. 30 (2016) 503–510.

- <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.051>.
- [46] I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Toward sustainable fuel cells, *Science* (80-.). 354 (2016) 1378–1379. <https://doi.org/10.1126/science.aal3303>.
- [47] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 14 (1839) 127–130. <https://doi.org/10.1080/14786443908649684>.
- [48] W.R. Grove, LXXII. On a gaseous voltaic battery, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 21 (1842) 417–420. <https://doi.org/10.1080/14786444208621600>.
- [49] B. Sundén, Fuel cell types - overview, in: *Hydrog. Batter. Fuel Cells*, Elsevier, 2019: pp. 123–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816950-6.00008-7>.
- [50] M.S. Rahman, S. Paul, R.R. Riadh, Study of 1.26 kw - 24 VDC Proton Exchange Membrane Fuel Cell's (PEMFC'S) Parameters Output Behaviour : Composition & Temperature, *Electr. Comput. Eng. An Int. J.* 4 (2015) 43–59. <https://doi.org/10.14810/ecij.2015.4304>.
- [51] S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [52] V.S. Bagotsky, Phosphoric Acid Fuel Cells, in: Inc (Ed.), *Fuel Cells*, John Wiley & Sons, 2012: pp. 99–106.
- [53] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>.
- [54] D. Frattini, G. Accardo, A. Moreno, S.P. Yoon, J.H. Han, S.W. Nam, A novel Nickel-Aluminum alloy with Titanium for improved anode performance and properties in Molten Carbonate Fuel Cells, *J. Power Sources.* 352 (2017) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.112>.
- [55] A.L. Dicks, D.A.J. Rand, Solid Oxide Fuel Cells, in: *Fuel Cell Syst. Explain.*, Wiley, 2018: pp. 235–261. <https://doi.org/10.1002/9781118706992.ch9>.
- [56] W. Hong, J. Wang, E. Wang, Facile Synthesis of Highly Active PdAu Nanowire Networks as Self-Supported Electrocatalyst for Ethanol Electrooxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 9481–9487. <https://doi.org/10.1021/am501859k>.
- [57] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells - Fundamentals and Applications, *Fuel Cells.* 1 (2001) 5–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G).
- [58] X. Tian, X.F. Lu, B.Y. Xia, X.W. (David) Lou, Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Energy Conversion Technologies, *Joule.* 4 (2020) 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.014>.
- [59] K. Sengupta, S. Chatterjee, K. Dutta, Oxygen reduction reaction in nature and its importance in life, in: *Oxyg. Reduct. React. Fundam. Mater. Appl.*, Elsevier, 2022: pp. 1–497. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-03992-7>.
- [60] Y. Xu, X. Zhang, Y. Zhao, Y. Wu, Y. Liu, R. Wang, Y. Yang, J. Chen, Research status and progress in degradation of organic pollutants via hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction in wastewater electrochemical treatment, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.167>.
- [61] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>.
- [62] H.S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, G. Razumney, Electroreduction of oxygen, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80250-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80250-1).

- [63] A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O. Bockris, Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4057–4059. <https://doi.org/10.1063/1.1727457>.
- [64] D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, A. Damjanovic, Kinetics and mechanism of O₂ reduction at Pt in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 25 (1980) 1491–1496. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)87167-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)87167-2).
- [65] M.R. Tarasevich, O. V. Korchagin, Electrocatalysis and pH (a review), *Russ. J. Electrochem.* 49 (2013) 600–618. <https://doi.org/10.1134/S102319351307015X>.
- [66] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2nd ed., Springer, New York, 1998.
- [67] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>.
- [68] M. Zhang, J. Zhang, S. Ran, W. Sun, Z. Zhu, Biomass-Derived sustainable carbon materials in energy conversion and storage applications: Status and opportunities. A mini review, *Electrochem. Commun.* 138 (2022) 107283. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107283>.
- [69] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [70] H.T. Jang, W.S. Cha, Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 374–377. <https://doi.org/10.1007/s11814-007-5037-9>.
- [71] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- [72] F.M. Sapountzi, J.M. Gracia, C.J. (Kees-J. Weststrate, H.O.A. Fredriksson, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 58 (2017) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>.
- [73] K. Ojha, S. Saha, P. Dagar, A.K. Ganguli, Nanocatalysts for hydrogen evolution reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 6777–6799. <https://doi.org/10.1039/C7CP06316D>.
- [74] J.N. Hansen, H. Prats, K.K. Toudahl, N. Mørch Secher, K. Chan, J. Kibsgaard, I. Chorkendorff, Is There Anything Better than Pt for HER?, *ACS Energy Lett.* 6 (2021) 1175–1180. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00246>.
- [75] S. Sultan, J.N. Tiwari, A.N. Singh, S. Zhumagali, M. Ha, C.W. Myung, P. Thangavel, K.S. Kim, Single Atoms and Clusters Based Nanomaterials for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution Reactions, and Full Water Splitting, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900624. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900624>.
- [76] L.-Å. Näslund, C.M. Sánchez-Sánchez, Á.S. Ingason, J. Bäckström, E. Herrero, J. Rosen, S. Holmin, The Role of TiO₂ Doping on RuO₂-Coated Electrodes for the Water Oxidation Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 6126–6135. <https://doi.org/10.1021/jp308941g>.
- [77] H.N. Nong, H. Oh, T. Reier, E. Willinger, M. Willinger, V. Petkov, D. Teschner, P. Strasser, Oxide-Supported IrNiO_x Core–Shell Particles as Efficient, Cost-Effective, and Stable Catalysts for Electrochemical Water Splitting, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 2975–2979. <https://doi.org/10.1002/anie.201411072>.
- [78] X. Gong, S. Liu, C. Ouyang, P. Strasser, R. Yang, Nitrogen- and phosphorus-doped biocarbon with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction, *ACS Catal.* (2015). <https://doi.org/10.1021/cs501632y>.

- [79] S. Gupta, M.K. Patel, A. Miotello, N. Patel, Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A Review, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1906481. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906481>.
- [80] J.O. Bockris, E.C. Potter, The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 169. <https://doi.org/10.1149/1.2779692>.
- [81] P. Sabatier, La Catalyse en Chimie Organique, *Encycl. Sci. Chim. Appliquée.* (1913) 255.
- [82] A.A. Balandin, Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis, in: 1969: pp. 1–210. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60029-2](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60029-2).
- [83] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, W. Schmickler, Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 846–854. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96>.
- [84] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>.
- [85] M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu, Z. Xia, N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations, *J. Catal.* 314 (2014) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.011>.
- [86] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 444–452. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.48>.
- [87] Y. Lin, B. Wu, A. Chen, J. Su, L. Chen, Iridium-titanium oxides for efficient oxygen evolution reaction in acidic media, *Int. J. Hydrogen Energy.* 48 (2023) 10368–10376. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.348>.
- [88] Y.J. Sa, K. Kwon, J.Y. Cheon, F. Kleitz, S.H. Joo, Ordered mesoporous Co₃O₄ spinels as stable, bifunctional, noble metal-free oxygen electrocatalysts, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 9992. <https://doi.org/10.1039/c3ta11917c>.
- [89] H. Osgood, S. V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, *Nano Today.* 11 (2016) 601–625. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001>.
- [90] J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications, Springer London, London, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>.
- [91] S. Bilal, Cyclic Voltammetry, in: *Encycl. Appl. Electrochem.*, Springer New York, New York, NY, 2014: pp. 285–289. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_220.
- [92] J. Wang, C.-X. Zhao, J.-N. Liu, D. Ren, B.-Q. Li, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective, *Nano Mater. Sci.* 3 (2021) 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.006>.
- [93] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*, 2nd ed., Wiley, 2000.
- [94] J. Zhang, Q. Li, C. Zhang, L. Mai, M. Pan, S. Mu, A N-self-doped carbon catalyst derived from pig blood for oxygen reduction with high activity and stability, *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.200>.
- [95] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt, *Science (80-.)*. 332 (2011) 443–447. <https://doi.org/10.1126/science.1200832>.
- [96] G. Lemes, D. Sebastián, E. Pastor, M.J. Lázaro, N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction, *J. Power Sources.* 438 (2019) 227036. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227036>.

- [97] W. Cao, B. Wang, Y. Xia, W. Zhou, J. Zhang, R. Wen, Y. Jia, Q. Liu, Preparation of Highly-Active Oxygen Reduction Reaction Catalyst by Direct Co-Pyrolysis of Biomass with KOH, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 250–261. <https://doi.org/10.20964/2019.01.33>.
- [98] W. Yuan, A. Xie, S. Li, F. Huang, P. Zhang, Y. Shen, High-activity oxygen reduction catalyst based on low-cost bagasse, nitrogen and large specific surface area, *Energy*. 115 (2016) 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.026>.
- [99] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta*. 12 (1967) 287–297. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80007-0).
- [100] S. Treimer, A. Tang, D.C. Johnson, A Consideration of the Application of Koutecký-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes, *Electroanalysis*. 14 (2002) 165. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200202\)14:3<165::AID-ELAN165>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200202)14:3<165::AID-ELAN165>3.0.CO;2-6).
- [101] L. Bouleau, S. Pérez-Rodríguez, J. Quílez-Bermejo, M.T. Izquierdo, F. Xu, V. Fierro, A. Celzard, Best practices for ORR performance evaluation of metal-free porous carbon electrocatalysts, *Carbon N. Y.* 189 (2022) 349–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.078>.
- [102] Z. Jia, G. Yin, J. Zhang, Rotating Ring-Disk Electrode Method, in: *Rotating Electrode Methods Oxyg. Reduct. Electrocatal.*, Elsevier, 2014: pp. 199–229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>.
- [103] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2001) 134–145. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1).
- [104] T. Naresh Kumar, S. Sivabalan, N. Chandrasekaran, K.L. Phani, Electronic Supplementary information (Synergism between polyurethane and polydopamine in the synthesis of Ni–Fe alloy monoliths), *Chem. Commun.* 51 (2015) 1922–1925. <https://doi.org/10.1039/C4CC07534J>.
- [105] A. Peroff, Empirical Determination of RRDE Collection Efficiency (N), (2023). <https://pineresearch.com/shop/kb/applications/rde-and-rrde/determination-collection-efficiency/> (accessed March 6, 2023).
- [106] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment, *ACS Catal.* 6 (2016) 4720–4728. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01581>.
- [107] P. Fu, L. Zhou, L. Sun, B. Huang, Y. Yuan, Nitrogen-doped porous activated carbon derived from cocoon silk as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.* 7 (2017) 13383–13389. <https://doi.org/10.1039/C7RA00433H>.
- [108] N. Díez, P. Álvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.126>.
- [109] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Activated Carbon*, 1988.
- [110] J. Li, S. Gao, B. Li, Y. Li, C. Cheng, C. Maouche, Y. Wu, N. Rahman, Y. Zhou, J. Yang, Biomass-derived nitrogen-doped porous carbons with ultra-high surface area for electrocatalytic oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.* 878 (2020) 114542. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114542>.
- [111] L. Yu, C. Yang, W. Zhang, W. Liu, H. Wang, J. Qi, L. Xu, Solvent-free synthesis of N-doped nanoporous carbon materials as durable high-performance pH-universal ORR catalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 575 (2020) 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.012>.
- [112] H. Wang, W. Zhang, P. Bai, L. Xu, Ultrasound-assisted transformation from waste biomass to

- efficient carbon-based metal-free pH-universal oxygen reduction reaction electrocatalysts, *Ultrason. Sonochem.* 65 (2020) 105048. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105048>.
- [113] L. Liu, G. Zeng, J. Chen, L. Bi, L. Dai, Z. Wen, N-doped porous carbon nanosheets as pH-universal ORR electrocatalyst in various fuel cell devices, *Nano Energy.* 49 (2018) 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.061>.
- [114] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [115] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano, Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, in: M. Dekker (Ed.), *Chem. Phys. Carbon*, P.A. Throw, New York, 1989: pp. 1–146.
- [116] A. Gabe, R. Ruiz-Rosas, C. González-Gaitán, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Modeling of oxygen reduction reaction in porous carbon materials in alkaline medium. Effect of microporosity, *J. Power Sources.* 412 (2019) 451–464. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.075>.
- [117] G.A. Ferrero, K. Preuss, A.B. Fuertes, M. Sevilla, M.-M. Titirici, The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen doped carbon microspheres, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2581–2589. <https://doi.org/10.1039/C5TA10063A>.
- [118] M.J. Prauchner, K. Sapag, F. Rodríguez-Reinoso, Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂, *Carbon N. Y.* 110 (2016) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.092>.
- [119] M.. Castilla, *Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales*, Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental, (2004).
- [120] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 271–294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9).
- [121] J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties, *Langmuir.* 12 (1996) 4404–4410. <https://doi.org/10.1021/la9602022>.
- [122] H.. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- [123] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1219–1224. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>.
- [124] Y. Liu, K. Li, B. Ge, L. Pu, Z. Liu, Influence of Micropore and Mesoporous in Activated Carbon Air-cathode Catalysts on Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells, *Electrochim. Acta.* 214 (2016) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.034>.
- [125] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [126] S. Lowell, J.E.I.C. and H. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, (1984).
- [127] A. Rodríguez-Reinoso, F. Linares-Solano, *Microporous structure of activated carbons*, Thrower PA, 1989.
- [128] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [129] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal

- Proceedings of the Academy of Sciences, Phys. Chem. Sect. USSR. 55 (1947) 331–333.
- [130] Z. Hu, M. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 11–18. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00183-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00183-8).
- [131] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 15–23. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00100-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00100-E).
- [132] M.J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microporous Mesoporous Mater.* 152 (2012) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.040>.
- [133] G. Bello, R. García, R. Arriagada, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 139–145. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00465-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00465-1).
- [134] M. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 267–275. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8).
- [135] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 741–749. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00185-8).
- [136] J. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A.W. Morawski, High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.006>.
- [137] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89 (2010) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [138] B. Stöhr, H.P. Boehm, R. Schlögl, Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon N. Y.* 29 (1991) 707–720. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90006-5).
- [139] S. Prakasam, E. Anthonysamy, G. Krishnan, S. Chinnathambi, Impact of boron doping on microporous carbon for enhancing the electrochemical sensitivity of vitamin D₃, *Mater. Chem. Phys.* 296 (2023) 127353. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127353>.
- [140] L. Zhang, Y. Wang, K. Wan, J. Piao, Z. Liang, Effective sulfur-doping in carbon by high-temperature molten salt bath and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 86 (2018) 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.015>.
- [141] S.N. Faisal, E. Haque, N. Noorbehesht, W. Zhang, A.T. Harris, T.L. Church, A.I. Minett, Pyridinic and graphitic nitrogen-rich graphene for high-performance supercapacitors and metal-free bifunctional electrocatalysts for ORR and OER, *RSC Adv.* 7 (2017) 17950–17958. <https://doi.org/10.1039/C7RA01355H>.
- [142] W. Zhang, J. Qi, P. Bai, H. Wang, L. Xu, High-level nitrogen-doped, micro/mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: optimizing the reaction surface area by a solvent-free mechanochemical method, *New J. Chem.* 43 (2019) 10878–10886. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01997A>.
- [143] J.J. Zhang, Y. Sun, L.K. Guo, X.N. Sun, N.B. Huang, Ball-Milling Effect on Biomass-Derived Nanocarbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemistrySelect.* 6 (2021) 6019–6028. <https://doi.org/10.1002/slct.202100752>.
- [144] N.P. Subramanian, X. Li, V. Nallathambi, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, G. Wu, J.-W.

- Lee, B.N. Popov, Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 188 (2009) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.087>.
- [145] H. Kim, K. Lee, S.I. Woo, Y. Jung, On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17505. <https://doi.org/10.1039/c1cp21665a>.
- [146] J. Quílez-Bermejo, S. Pérez-Rodríguez, R. Canevesi, D. Torres, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Celzard, V. Fierro, Easy enrichment of graphitic nitrogen to prepare highly catalytic carbons for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 196 (2022) 708–717. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.032>.
- [147] D. Li, Y. Fan, H. Yuan, L. Deng, J. Yang, Y. Chen, B. Luo, Renewable and Metal-Free Carbon Derived from Aquatic Scindapsus Affording Meso–microporosity, Large Interface, and Enriched Pyridinic-N for Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysis, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 13089–13095. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02246>.
- [148] F. Pan, S. Guo, J. Zhang, Swelling-induced synthesis of nitrogen-doped graphene for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 180 (2015) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.079>.
- [149] Q. Zhao, Q. Ma, F. Pan, Z. Wang, B. Yang, J. Zhang, J. Zhang, Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets as metal-free catalyst with excellent oxygen reduction performance in alkaline and acidic media, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 1469–1479. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3157-z>.
- [150] Y. Li, H. Zhang, P. Liu, Y. Wang, H. Yang, Y. Li, H. Zhao, Self-supported bimodal-pore structured nitrogen-doped carbon fiber aerogel as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.020>.
- [151] R. Liu, H. Zhang, S. Liu, X. Zhang, T. Wu, X. Ge, Y. Zang, H. Zhao, G. Wang, Shrimp-shell derived carbon nanodots as carbon and nitrogen sources to fabricate three-dimensional N-doped porous carbon electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4095–4101. <https://doi.org/10.1039/C5CP06970J>.
- [152] J. Liu, P. Song, W. Xu, Structure-activity relationship of doped-nitrogen (N)-based metal-free active sites on carbon for oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 115 (2017) 763–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.080>.
- [153] M. Li, H. Zhang, T. Xiao, S. Wang, B. Zhang, D. Chen, M. Su, J. Tang, Low-cost biochar derived from corncob as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells, *Electrochim. Acta.* 283 (2018) 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.010>.
- [154] A. Tyagi, S. Banerjee, S. Singh, K.K. Kar, Biowaste derived activated carbon electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Effect of chemical activation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 16930–16943. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.195>.
- [155] A. Tyagi, A. Yadav, P. Sinha, S. Singh, P. Paik, K.K. Kar, Chicken feather rachis: An improvement over feather fiber derived electrocatalyst for oxygen electroreduction, *Appl. Surf. Sci.* 495 (2019) 143603. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143603>.
- [156] X. Bao, X. Nie, D. von Deak, E.J. Biddinger, W. Luo, A. Asthagiri, U.S. Ozkan, C.M. Hadad, A First-Principles Study of the Role of Quaternary-N Doping on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Selectivity of Graphene Edge Sites, *Top. Catal.* 56 (2013) 1623–1633. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0097-z>.
- [157] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science (80-.)*. 323 (2009) 760–764. <https://doi.org/10.1126/science.1168049>.
- [158] I.S. Flyagina, K.J. Hughes, D.C. Mielczarek, D.B. Ingham, M. Pourkashanian, Identifying the

- Catalytic Active Sites in Heteroatom-Doped Graphene for the Oxygen Reduction Reaction, *Fuel Cells*. 16 (2016) 568–576. <https://doi.org/10.1002/face.201600019>.
- [159] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 14706–14709. <https://doi.org/10.1021/jp806084d>.
- [160] G.-L. Chai, Z. Hou, D.-J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, Active Sites and Mechanisms for Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Alloy Catalysts: Stone–Wales Defect and Curvature Effect, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13629–13640. <https://doi.org/10.1021/ja502646c>.
- [161] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Oxygen-reduction catalysis of N-doped carbons prepared via heat treatment of polyaniline at over 1100 °C, *Chem. Commun.* 54 (2018) 4441–4444. <https://doi.org/10.1039/C8CC02105H>.
- [162] A. Dessalle, J. Quílez-Bermejo, V. Fierro, F. Xu, A. Celzard, Recent progress in the development of efficient biomass-based ORR electrocatalysts, *Carbon N. Y.* 203 (2023) 237–260. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.073>.
- [163] J. Tang, Y. Wang, W. Zhao, R.J. Zeng, T. Liu, S. Zhou, Biomass-derived hierarchical honeycomb-like porous carbon tube catalyst for the metal-free oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.* 847 (2019) 113230. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113230>.
- [164] S. Gao, H. Fan, S. Zhang, Nitrogen-enriched carbon from bamboo fungus with superior oxygen reduction reaction activity, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 18263–18270. <https://doi.org/10.1039/C4TA03558E>.
- [165] X. Li, Y. Fang, S. Zhao, J. Wu, F. Li, M. Tian, X. Long, J. Jin, J. Ma, Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet/carbon nanotube hybrids as metal-free bi-functional electrocatalysts for water oxidation and oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 13133–13141. <https://doi.org/10.1039/C6TA04187F>.
- [166] R.D. Brandão, Síntese de Catalisadores De Pt/C Visando à Produção de Biocombustíveis Hidrocarbônicos Pela Rota Hefa: Influência do Procedimento de Impregnação e da Composição da Superfície do Suporte de Carbono, Universidade de Brasília, 2023.
- [167] J. Jaramillo, P.M. Álvarez, V. Gómez-Serrano, Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5232–5236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.109>.
- [168] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO₂ capture, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165–7172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.239>.
- [169] J.O. Regalbutto, J. R.; Robles, The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM), (2004).
- [170] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>.
- [171] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations, *Carbon N. Y.* 110 (2016) 155–171. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.012>.
- [172] M. Ayiania, M. Smith, A.J.R. Hensley, L. Scudiero, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles, *Carbon N. Y.* 162 (2020) 528–544. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.065>.
- [173] M.C. Biesinger, Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review, *Appl. Surf.*

- Sci. 597 (2022) 153681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153681>.
- [174] M.C. Biesinger, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Label Oxygen, (2009). <http://www.xpsfitting.com/search/label/Oxygen>.
- [175] D. Beamson, G. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.), *J. Chem. Educ.* 70 (1993) A25. <https://doi.org/10.1021/ed070pA25.5>.
- [176] K.-H. Wu, D.-W. Wang, I.R. Gentle, Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 81 (2015) 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.060>.
- [177] G. de Falco, M. Florent, J. Jagiello, Y. Cheng, L.L. Daemen, A.J. Ramirez-Cuesta, T.J. Bandoz, Alternative view of oxygen reduction on porous carbon electrocatalysts: The substance of complex oxygen-surface interactions, *IScience.* 24 (2021) 102216. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102216>.
- [178] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, Activated carbons from KOH and H₃PO₄ -activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta.* 229 (2017) 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>.
- [179] G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, High-Level Doping of Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur into Activated Carbon Monoliths and Their Electrochemical Capacitances, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4703–4712. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01349>.
- [180] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.
- [181] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 2113–2123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>.
- [182] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 438–447. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801236>.
- [183] M. Zhu, J. Lan, X. Zhang, G. Sui, X. Yang, Porous carbon derived from *Ailanthus altissima* with unique honeycomb-like microstructure for high-performance supercapacitors, *New J. Chem.* 41 (2017) 4281–4285. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01127J>.
- [184] L.A. de Oliveira, O.V. Correa, D.J. dos Santos, A.A.Z. Páez, M.C.L. de Oliveira, R.A. Antunes, Effect of silicate-based films on the corrosion behavior of the API 5L X80 pipeline steel, *Corros. Sci.* 139 (2018) 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.035>.
- [185] M.C. Biesinger, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Label Silicon, (2009). <http://www.xpsfitting.com/search/label/Silicon>.
- [186] K. Malecha, I. Gancarz, L.J. Golonka, A PDMS/LTCC bonding technique for microfluidic application, *J. Micromechanics Microengineering.* 19 (2009) 105016. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/10/105016>.
- [187] Y. Ohkubo, K. Endo, K. Yamamura, Adhesive-free adhesion between heat-assisted plasma-treated fluoropolymers (PTFE, PFA) and plasma-jet-treated polydimethylsiloxane (PDMS) and its application, *Sci. Rep.* 8 (2018) 18058. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36469-y>.
- [188] P. Giudicianni, V. Gargiulo, C.M. Grottola, M. Alfè, A.I. Ferreira, M.A.A. Mendes, M. Fagnano,

- R. Ragucci, Inherent Metal Elements in Biomass Pyrolysis: A Review, *Energy & Fuels*. 35 (2021) 5407–5478. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04046>.
- [189] F. Herold, J. Gläsel, B.J.M. Etzold, M. Rønning, Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization?, *Chem. Mater.* 34 (2022) 8490–8516. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02449>.
- [190] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, 37 (1999) 1379–1389.
- [191] R.P. Rocha, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Characterisation of the surface chemistry of carbon materials by temperature-programmed desorption: An assessment, *Catal. Today*. 418 (2023) 114136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114136>.
- [192] G.I. Razdyakonova, O.A. Kokhanovskaya, V.A. Likholobov, Influence of Environmental Conditions on Carbon Black Oxidation by Reactive Oxygen Intermediates, *Procedia Eng.* 113 (2015) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.287>.
- [193] A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 175–185. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00102-0).
- [194] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today*. 150 (2010) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>.
- [195] N. Li, X. Ma, Q. Zha, K. Kim, Y. Chen, C. Song, Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 5002–5013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.015>.
- [196] T. Ishii, J. Ozaki, Understanding the chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeled temperature-programmed desorption technique, *Carbon N. Y.* 161 (2020) 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.079>.
- [197] P. Dungen, R. Schlögl, S. Heumann, Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups, *Carbon N. Y.* 130 (2018) 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.047>.
- [198] M.J. Prauchner, V.M.D. Pasa, N.D.S. Molhallem, C. Otani, S. Otani, L.C. Pardini, Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization, *Biomass and Bioenergy*. 28 (2005) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.05.004>.
- [199] Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li, C. Hu, The role of H₃PO₄ in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue, *RSC Adv.* 5 (2015) 32626–32636. <https://doi.org/10.1039/C5RA04634C>.
- [200] N.R. Cândido, M.J. Prauchner, A. de O. Vilela, V.M.D. Pasa, The use of gases generated from eucalyptus carbonization as activating agent to produce activated carbon: an integrated process, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103925. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103925>.
- [201] M.J. Prauchner, S. da C. Oliveira, F. Rodríguez-Reinoso, Tailoring Low-Cost Granular Activated Carbons Intended for CO₂ Adsorption, *Front. Chem.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.581133>.
- [202] D. Pan, G. Li, Y. Su, H. Wei, Z. Luo, Kinetic study for the oxidation of cyclohexanol and cyclohexanone with nitric acid to adipic acid, *Chinese J. Chem. Eng.* 29 (2021) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.011>.
- [203] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, Amination and ammoxidation of activated carbons, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1507–1516. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90146-5).
- [204] P. Ratajczak, M.E. Suss, F. Kaasik, F. Béguin, Carbon electrodes for capacitive technologies,

- Energy Storage Mater. 16 (2019) 126–145. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.031>.
- [205] L. Sui, Y. Wang, W. Ji, H. Kang, L. Dong, L. Yu, N-doped ordered mesoporous carbon/graphene composites with supercapacitor performances fabricated by evaporation induced self-assembly, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29820–29829. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.113>.
- [206] T.-H. Wu, C.-T. Chang, C.-C. Wang, S. Parwaiz, C.-C. Lai, Y.-Z. Chen, S.-Y. Lu, Y.-L. Chueh, Few-Layer Graphene Sheet-Passivated Porous Silicon Toward Excellent Electrochemical Double-Layer Supercapacitor Electrode, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 242. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2646-7>.
- [207] A. Ilnicka, M. Skorupska, M. Szkoda, Z. Zarach, P. Kamedulski, W. Zielinski, J.P. Lukaszewicz, Combined effect of nitrogen-doped functional groups and porosity of porous carbons on electrochemical performance of supercapacitors, *Sci. Rep.* 11 (2021) 18387. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97932-x>.
- [208] L. Zhang, L. Xu, Y. Zhang, X. Zhou, L. Zhang, A. Yasin, L. Wang, K. Zhi, Facile synthesis of bio-based nitrogen- and oxygen-doped porous carbon derived from cotton for supercapacitors, *RSC Adv.* 8 (2018) 3869–3877. <https://doi.org/10.1039/C7RA11475C>.
- [209] Q. Abbas, M. Mirzaeian, A.A. Ogwu, M. Mazur, D. Gibson, Effect of physical activation/surface functional groups on wettability and electrochemical performance of carbon/activated carbon aerogels based electrode materials for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 13586–13595. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.099>.
- [210] B. Li, X. Sun, D. Su, Calibration of the basic strength of the nitrogen groups on the nanostructured carbon materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 6691–6694. <https://doi.org/10.1039/C4CP05765A>.
- [211] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498. <https://doi.org/10.1039/c2ra01367c>.
- [212] A. Heinzl, V.M. Barragán, A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 84 (1999) 70–74. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00302-X).
- [213] L.-Y. Li, B.-C. Yu, C.-M. Shih, S.J. Lue, Polybenzimidazole membranes for direct methanol fuel cell: Acid-doped or alkali-doped?, *J. Power Sources*. 287 (2015) 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.018>.
- [214] H. HOU, G. SUN, R. HE, B. SUN, W. JIN, H. LIU, Q. XIN, Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.023>.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 29 de outubro de 2024.

Assinatura do/a discente: _____



Programa: Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

Nome completo: Sílvia da Cunha Oliveira

Título do Trabalho: Preparação de Carbonos Ativados Funcionalizados com Nitrogênio e Aplicação como Eletrocatalisadores Livres de Metais.

Nível: () Mestrado (x) Doutorado

Orientador/a: Marcos Juliano Prauchner