

MATHEUS ORLOSKI

**ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE AMÔNIA E DO
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS SUPORTADAS EM ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Denis Ricardo Martins
de Godoi

Araraquara

2025

O72e Orloski, Matheus
Eletrocatalise da oxidação de amônia e do
desprendimento de hidrogênio em nanopartículas
metálicas suportadas em óxido de grafeno / Matheus
Orloski. -- Araraquara, 2025
70 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Denis Ricardo Martins Godoi

1. Amônia. 2. Óxido de grafeno. 3. Platina. 4.
Hidrogênio. 5. Eletrocatalise. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

As principais fontes de energia ainda são não renováveis, sendo de origem fóssil. Então, é esperado da pesquisa explorada nesse trabalho, que seja possível desenvolver materiais que atuem como catalisadores eficientes para a eletro-oxidação de amônia. Também é esperado que seja possível estudar e compreender mais o mecanismo de eletro-oxidação da amônia, podendo a amônia ter o potencial de se tornar uma possível fonte renovável (caso seja sintetizada utilizando outras fontes renováveis) com grande capacidade de geração de hidrogênio verde, espera-se, com esse trabalho, contribuir com estudos para uma possível futura economia baseada em amônia, para a obtenção de hidrogênio de uma forma mais ecologicamente correta. Além de resgatar e propor a utilização de métodos de síntese mecanoquímicos que não só permitem criar nanopartículas, como também estabelecer o controle de suas propriedades como o tamanho de cristalito, se forma totalmente limpa.

POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The main sources of energy are still non-renewable, being primarily fossil-based. Therefore, it is expected that the research explored in this work will enable the development of materials that act as efficient catalysts for the electro-oxidation of ammonia. It is also anticipated that this research will contribute to a deeper study and understanding of the ammonia electro-oxidation mechanism. Ammonia has the potential to become a renewable energy source—provided it is synthesized using other renewable sources—with significant potential for green hydrogen generation. Through this work, we aim to contribute to studies supporting a possible future ammonia-based economy, enabling the production of hydrogen in a more environmentally friendly way. Additionally, this research seeks to revive and propose the use of mechanochemical synthesis methods, which not only allow for the creation of nanoparticles but also enable precise control over their properties, such as crystallite size, in a completely clean process.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Eletrocatalise da oxidação de amônia e do desprendimento de hidrogênio em nanopartículas metálicas suportadas em óxido de grafeno"

AUTOR: MATHEUS ORLOSKI

ORIENTADOR: DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / UNESP / Câmpus de Araraquara - IQAr

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE BARALDI DOURADO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / UNESP / Câmpus de Araraquara - IQAr

Prof. Dr. PAULO OLIVI (Participação Presencial)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 28 de novembro de 2025.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Matheus Orloski

Nome em Citações Bibliográficas: ORLOSKI, M.

Nascimento: 15/02/1995

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2017-2023	Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Instituto de Química
2023 – 2025	Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Instituto de Química

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Participação como apresentação de pôster no XXII Encontro B-MRS, em Santos-SP, de 29 de setembro a 3 de outubro de 2024. Trabalho apresentado intitulado “Eletrocatalise da oxidação de amônia em nanopartículas metálicas suportadas em óxido de grafeno”;
- Participação como apresentação de pôster no XXV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Águas de Lindóia – SP, de 20 a 23 de outubro de 2025. Trabalho apresentado intitulado “Catalisadores de platina suportados em óxido de grafeno reduzido com propriedades moduladas para eletro-oxidação de amônia”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Química de Araraquara. Por me permitir iniciar minha carreira na pesquisa graças ao ensino superior gratuito de qualidade que a Unesp fornece. Aos professores do Instituto de Química de Araraquara que contribuíram na minha formação, nunca esquecerei dos seus ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa na área de Físico-Química e por me dado a orientação e o direcionamento em um momento da minha vida em que eu estava completamente perdido. E a todos os demais membros do grupo pelo auxílio.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques e o Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, pelo uso das instalações nesta pesquisa e pela contribuição de todos os membros do grupo.

Agradeço principalmente a minha família por todo o apoio e suporte que sempre tive durante a minha vida inteira. Devo muito especialmente aos meus pais, Djalma e Maisa, por todos os valores que me ensinaram e por tudo que fizeram por mim, indo muito além de suas obrigações. Tudo o que sou hoje é devido a eles. Também agradeço ao apoio dos outros membros da minha família.

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

À FAPESP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho: Processo N. 2019/22183-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

A reação de eletro-oxidação de amônia - AOR (Ammonia Oxidation Reaction) é essencial para o desenvolvimento de novas estratégias que visam substituir fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis por tecnologias renováveis na produção de hidrogênio verde e energia limpa. Este trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores à base de platina suportados em materiais derivados de óxido de grafeno (GO), com propriedades controladas de forma seletiva para a AOR. As fases metálicas foram incorporadas aos suportes de GO por meio do método de síntese em estado sólido denominado "*shake and bake*", que elimina a geração de solventes e resíduos. As amostras foram sintetizadas em diferentes temperaturas (180, 200, 220, 250 e 300 °C) e caracterizadas por DRX, TG/DTA, FTIR-ATR, Raman, XPS e MEV. A caracterização eletroquímica foi realizada por CV, CA, RDE em meios ácido e alcalino. Os dados de análise espectroscópica e térmica revelaram que os suportes de GO foram simultaneamente reduzidos com o precursor de platina, formando um material híbrido de Pt/rGO (óxido de grafeno reduzido) em uma síntese em etapa única. O tamanho de cristalito variou entre 3,7 e 16,3 nm, aumentando sistematicamente com o aumento da temperatura de síntese, o que permite um controle sistemático de propriedades essenciais. Os catalisadores desenvolvidos apresentaram menor potencial de início e maior atividade para AOR comparados ao catalisador comercial (Pt/C) com indícios de mudança no mecanismo de reação. Os resultados demonstram que o efeito dos grupos funcionais do rGO sobre a Pt é essencial para melhorar a atividade frente a AOR.

Palavras-Chave: produção de hidrogênio; oxidação de amônia; redução de óxido de grafeno; controle de tamanho de nanopartículas; síntese mecanoquímica; interação metal-suporte.

ABSTRACT

The ammonia electro-oxidation reaction - AOR (Ammonia Oxidation Reaction) is essential for the development of new strategies aimed at replacing fossil fuel-based energy sources with renewable technologies for the production of green hydrogen and clean energy. This work aims to synthesize platinum-based catalysts supported on graphene oxide (GO)-derived materials, with properties selectively controlled for AOR. The metallic phases were incorporated into the GO supports using the solid-state synthesis method called "shake and bake", which eliminates the generation of solvents and waste. The samples were synthesized at different temperatures (180, 200, 220, 250, and 300 °C) and characterized by XRD, TG/DTA, FTIR-ATR, Raman, XPS, and SEM. Electrochemical characterization was performed by CV, CA, RDE in acidic and alkaline media. Spectroscopic and thermal analysis data revealed that the GO supports were simultaneously reduced with the platinum precursor, forming a hybrid Pt/rGO (reduced graphene oxide) material in a single-step synthesis. The crystallite size varied between 3.7 and 16.3 nm, increasing systematically with increasing synthesis temperature, which allows for systematic control of essential properties. The developed catalysts exhibited a lower onset potential and higher activity for AOR compared to the commercial catalyst (Pt/C), with indications of a change in the reaction mechanism. The results demonstrate that the effect of the rGO functional groups on Pt is essential for improving the activity towards AOR.

Keywords: hydrogen production; ammonia oxidation; graphene oxide reduction; nanoparticle size control; mechanochemical synthesis; metal-support interaction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação esquemática dos mecanismos de via da AOR (Reação de Oxidação da Amônia) em Pt em meio alcalino. 17
- Figura 2** - Diagrama de fases proposto para o precursor de Pt(acac)₂, traçado com a faixa de decomposição e excursão de temperatura do reator..... 21
- Figura 3** - Esquema de mecanismo de deposição de Pt(acac)₂ proposto em um material de suporte, começando com a decomposição de Pt(acac)₂, adsorção de Pt, nucleação de Pt e, finalmente, dessorção do ligante acetil acetona. 22
- Figura 4** - Representação da Estrutura de grafite, grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). 25
- Figura 5** - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO puro ar, (B) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em ar e (C) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em nitrogênio. 29
- Figura 6** - Análises de DTG em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO puro ar, (B) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em ar e (C) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em nitrogênio. 30
- Figura 7** - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO-Pt 5% (220 °C) em ar, (B) GO-Pt 5% (250 °C) em ar, (C) GO-Pt 5% (300 °C) em ar, (D) GO-Pt 5% (220 °C) em nitrogênio, (E) GO-Pt 5% (250 °C) em nitrogênio, (F) GO-Pt 5% (300 °C) em nitrogênio. 32
- Figura 8** - Análises de DTG em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO-Pt 5% (220 °C) em ar, (B) GO-Pt 5% (250 °C) em ar, (C) GO-Pt 5% (300 °C) em ar, (D) GO-Pt 5% (220 °C) em nitrogênio, (E) GO-Pt 5% (250 °C) em nitrogênio, (F) GO-Pt 5% (300 °C) em nitrogênio. 33
- Figura 9** - Difratogramas de raios X para os seguintes materiais: (A) Grafite, (B) GO, (C) rGO, (D) GO-Pt 5% (180°C), (E) GO-Pt 5% (200°C), (F) GO-Pt 5% (220°C), (G) GO-Pt 5% (250°C), (H) GO-Pt 5% (300°C). 36
- Figura 10** - Representação do diâmetro de cristalito em função da temperatura de síntese, construída a partir dos dados da Tabela 4, juntamente com a equação que se ajusta a curva. 39
- Figura 11** - Micrografias eletrônicas de transmissão do catalisador Pt/rGO com carga de 5% em massa de Pt sintetizado a 200 °C. 42
- Figura 12** - Histogramas de distribuição de tamanho para o catalisador de GO-Pt 5% (200 °C), obtida a partir da micrografia TEM da Figura 11. 43
- Figura 13** - Espectros de Espalhamento Raman de (A) Óxido de Grafeno (não tratado) e (B) Óxido de Grafeno Reduzido (tratado), efetuados com Laser de 633 nm, Tempo de Aquisição de 60 s, Acumulação igual a 2. 45
- Figura 14** - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em modo ATR (de 4000 até 500 cm⁻¹) para o (A) GO puro não tratado, GO puro tratado e para (B) GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura). 47
- Figura 15** - Tem-se os espectros de XPS para C1s dos seguintes materiais: (A) GO não tratado puro e (B) GO tratado puro (representativo para todos os materiais de GO aquecidos). Tem-se os espectros de XPS para Pt4f dos seguintes materiais: (C) GO-Pt 5% 180 °C e (D) GO-Pt 5% 300 °C. Todos contendo a linha de base, função envelope e a curva experimental, além das componentes individuais, ajustados com base na literatura. 50
- Figura 16** - Porcentagem atômica de cada espécie química de platina presente nos materiais sintetizados em diferentes temperaturas. 52

Figura 17 - Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) em meio aquoso de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ de 0,05 até 1,0 V (vs. RHE) a 50 mV s ⁻¹ com rotação a 1200 rpm.	54
Figura 18 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) em meio aquoso de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV ⁻¹ (vs. RHE) por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos.	55
Figura 19 - Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 20 minutos. ..	56
Figura 20 - Programa de potencial aplicado em todos os materiais, polarizando em 100 mV por 2 minutos e mantido em diferentes potenciais por 3 minutos (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 mV respectivamente).	57
Figura 21 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) e do catalisador comercial de Pt-C 20% em meio aquoso de KOH 0,1 mol L ⁻¹ e NH ₃ 0,5 mol L ⁻¹ (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm, seguindo o programa de potenciais da Figura 20.	58
Figura 22 - Gráficos em barras (para cada material) representando a corrente em cada um dos respectivos potenciais após 1,5 minutos, meio aquoso de KOH 0,1 mol L ⁻¹ e NH ₃ 0,5 mol L ⁻¹ (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidades de armazenamento de energia de alguns combustíveis.	15
Tabela 2 - Valores de proporção de platina presente nos materiais grafênicos e platina em diferentes temperaturas de síntese, juntamente, com seus valores de massa final e inicial obtidas das curvas de TG.	34
Tabela 3 - Sinais de difratometria de raios X para cada material grafênico, seus respectivos planos cristalográficos e ângulo 2 θ correspondentes e os sinais presentes em cada material.	37
Tabela 4 - Valores de diâmetro de cristalito da platina, calculados pela Equação de Scherrer, incluindo os picos escolhidos, seus respectivos valores de largura de meia altura, ângulo 2 θ e planos cristalográficos, para cada material de grafeno/platina em diferentes temperaturas.	39
Tabela 5 - Bandas de FTIR encontradas nos espectros para cada material grafênico, suas respectivas atribuições e intervalos correspondentes e os sinais presentes em cada material.	48
Tabela 6 - Quantidade em porcentagem atômica de cada espécie presente em cada um dos materiais estudados, cada linha representa uma espécie química enquanto que cada coluna representa um material.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
DRX	Difratometria de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GO	Óxido de Grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AOR	<i>Ammonium Oxidation Reaction</i>
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>
TG	Termogravimetria
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
OLEMS	<i>Online Electrochemical Mass Spectrometry</i>
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>

SUMÁRIO

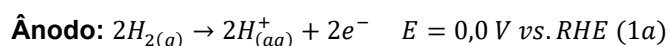
1. INTRODUÇÃO	12
1.1. O Problema da Energia	12
1.2. Eletrocatalise, Cinética e Mecanismo da Reação de Eletro-oxidação de Amônia	15
1.3. Métodos de Síntese de Nanopartículas em Meio Sólido (Mecanoquímica) e Variação do Tamanho de Partículas Metálicas e Interação Metal-Suporte	18
1.4. Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) (Materiais de Suporte)	22
2. OBJETIVOS	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Síntese do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)	26
3.2. Síntese dos catalisadores pelo método de mecanoquímico	27
4. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS	27
4.1. Caracterizações Estruturais	27
4.2. Caracterizações Eletroquímicas	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1. Análise Térmica (TG/DTG)	29
5.2. Difractometria de Raios X (DRX)	35
5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	42
5.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman	44
5.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	46
5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)	49
5.7. Ensaio Eletroquímicos	53
5.7.1. Reação de Desprendimento de Hidrogênio	54
5.7.1.1. Voltametria Cíclica	54
5.7.1.2. Cronoamperometria	55
5.7.2. Reação de Oxidação de Amônia	57
5.7.2.1. Cronoamperometria	57
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

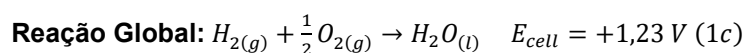
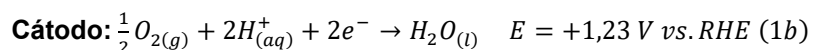
1. INTRODUÇÃO

1.1. O Problema da Energia

Desde o momento em que a humanidade começou a se entender como sociedade, a energia foi e ainda é um recurso vital para a sobrevivência e o desenvolvimento da mesma. Consistindo em um recurso que pode ser obtido através de várias fontes, como por exemplo, carvão mineral, gás natural, petróleo, renováveis, biomassa e/ou nuclear, sendo o carvão mineral e o gás natural as fontes de energia mais utilizadas até o momento havendo uma forte dependência de combustíveis fósseis, que implica em inúmeras consequências negativas para o meio ambiente, uma vez que a combustão deles gera uma elevada emissão de dióxido de carbono, gás que contribui fortemente com o efeito estufa, ocasionando a elevação da temperatura global.¹ Devido a isso, muitos países têm incentivado pesquisas com o objetivo de substituir a utilização de energias fósseis por não fósseis e renováveis, para tentar reduzir as emissões desses gases. Isso mostra o quão importante é a necessidade de se desenvolver e utilizar novas formas de energia, tanto, que atualmente, existe uma ampla variedade de tecnologias de geração de energia, como, energia solar, eólica, biomassa, hidrelétricas e células a combustível (a qual será abordada neste trabalho), sendo que cada uma apresenta suas vantagens e desvantagens, dificuldades e deficiências.¹

Uma célula a combustível pode ser definida como sendo um dispositivo eletroquímico capaz de converter a energia química dos combustíveis em energia elétrica, de maneira eficaz, silenciosa e sem a emissão de poluentes. Pensando em uma célula que utiliza hidrogênio como combustível, por exemplo, este tipo de dispositivo funciona da seguinte forma: o ânodo é suprido com combustível, geralmente hidrogênio, e então, ocorre o processo de oxidação no qual o hidrogênio (H₂) é convertido em prótons (H⁺) e elétrons. O cátodo é alimentado pelo agente oxidante (oxigênio do ar atmosférico), onde ocorre a reação de redução do oxigênio.¹ As seguintes equações representam o processo descrito acima:





O tipo de combustível mais utilizado em células a combustível do tipo PEM, por exemplo, é o hidrogênio, uma vez que contribui significativamente na redução de emissão de poluentes e dióxido de carbono na atmosfera. Essa redução pode variar de 25 a 50% ao utilizar hidrogênio de fontes fósseis como o gás natural, porém, ao se obter hidrogênio de fontes renováveis possibilita uma redução ainda maior. Consequentemente, se diminui a dependência de combustíveis fósseis para a produção de energia, resultando em menores emissões de gases de efeito estufa.¹

Dito isso, sabe-se que dependendo das matérias-primas e da rota de produção, o hidrogênio é “classificado” em um sistema de cores, como cinza, azul, verde, branco, etc (existem outros, porém não é relevante para este trabalho). O hidrogênio cinza é obtido através da reforma de combustíveis fósseis.² Quando as emissões de carbono são capturadas, armazenadas ou utilizadas, o hidrogênio é designado como azul.² O hidrogênio verde corresponde à utilização de uma matéria-prima renovável e de uma fonte renovável de energia para a conversão de matérias-primas e o funcionamento da instalação de processamento.² O hidrogênio branco, também chamado de hidrogênio natural ou geológico, é o hidrogênio encontrado em depósitos subterrâneos que é gerado por processos geológicos naturais, como a reação de água subterrânea com minerais ricos em ferro.³ Para a produção de hidrogênio cinza e azul, o impacto ambiental é consideravelmente elevado com elevadas taxas de emissão de dióxido de carbono (apesar de serem muito menores para o hidrogênio azul, ainda apresenta uma emissão considerável), por outro lado, existem várias fontes de energia renováveis para produzir hidrogênio verde, como eólica, solar, hidrelétrica, geotérmica e biomassa e por último mas não menos importante, a amônia proveniente de fontes não poluentes (verde ou branca).² Neste contexto, poderia se utilizar a amônia proveniente de hidrogênio verde sintetizado por eletrolise da água efetuada por energia elétrica obtida de fontes não poluentes como eólica, solar, geotérmica, por exemplo, como carreadora de hidrogênio para células a combustível.⁴

A ideia de uma economia do hidrogênio foi ressuscitada na década de 1990, conforme o interesse pela tecnologia das células a combustível crescia. Havendo uma explosão no número de pesquisas sobre células a combustível desde então. Porém,

existem diversos problemas com a utilização direta de hidrogênio em células a combustível.⁵ Primeiramente, o hidrogênio não existe naturalmente, como segundo ponto, é que não é fácil de armazenar ou transportar esse gás devido à sua baixa densidade de energia volumétrica e ao seu pequeno tamanho molecular. Além disso, os métodos convencionais de produção de hidrogênio ainda utilizam fontes fósseis, os quais geram gases como dióxido e monóxido de carbono, que intensificam o efeito estufa, como já explicado.⁵

Diante de todas as desvantagens acima citadas envolvendo o hidrogênio, torna-se necessário pensar em um novo insumo de obter o mesmo, de tal forma que, recentemente, a ideia de uma economia baseada em amônia ganhou destaque, pois assim como o hidrogênio, o amoníaco é desprovido de carbono, além de existirem também algumas vantagens significativas em relação ao seu armazenamento e transporte. A amônia pode ser liquefeita a temperatura ambiente em condições de pressão de 8 a 10 bar, podendo ser armazenada de maneira similar ao propano, enquanto que o hidrogênio requer armazenamento criogênico caro. A amônia também permite um manuseio e distribuição mais seguros do que o hidrogênio. Embora seja uma substância tóxica, o seu odor pode ser detectado mesmo em níveis de concentração seguros (<1 ppm), além disso, a amônia possui uma faixa de inflamabilidade mais estreita que o hidrogênio sendo considerada não inflamável quando transportada, enquanto que o hidrogênio queima com uma chama invisível. A amônia é uma das commodities químicas mais produzidas no mundo (estando abaixo apenas do ácido sulfúrico), como tal, já possui um sistema de distribuição mundial bem estabelecido, diferente do hidrogênio, sendo que uma das grandes desvantagens das tecnologias do hidrogênio é o fato de não existir atualmente a infraestrutura necessária para o hidrogênio. Ou seja, a economia do amoníaco pode alcançar os mesmos benefícios de uma economia do hidrogênio, mas utilizando infraestruturas já existentes.⁵

A amônia pode ser utilizada como uma fonte de hidrogênio para células a combustível. Contém 17% de hidrogênio em peso, que pode ser extraído por decomposição catalítica térmica ou eletro-oxidação. Alternativamente, a amônia pode ser oxidada diretamente em células a combustível sem a necessidade de um reator separado. A Tabela 1 compara as capacidades de armazenamento de vários combustíveis com base na entalpia de combustão. O hidrogênio tem uma densidade de energia (por volume) mais baixa, pois sua densidade é mais baixa do que a amônia,

quando submetidos as mesmas condições de temperatura e pressão. A densidade energética da amônia é comparável à do gás natural comprimido (GNC) e do metanol, mas inferior à da gasolina e do gás liquefeito de petróleo (GLP). Por unidade de volume, o hidrogênio tem menos energia armazenada por volume do que o amoníaco.^{5; 6}

Tabela 1 - Capacidades de armazenamento de energia de alguns combustíveis, a 25°C.

Combustível / Sistema de Armazenamento	P (bar)	Densidade Energética (GJ/m³)
Amônia Gasosa / Tanque Pressurizado	10	13,6
Hidrogênio / Hidreto Metálico	14	3,6
Gasolina (C ₈ H ₁₈) / Tanque Líquido	1	34,4
GLP (C ₃ H ₈) / Tanque Pressurizado	14	19,0
GNC (CH ₄) / Sistema de Armazenamento Integrado	250	10,4
Metanol (CH ₃ OH) / Tanque Líquido	1	11,4

Fonte: Adaptado de DENVER, C.⁵

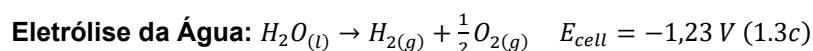
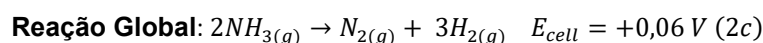
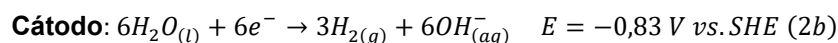
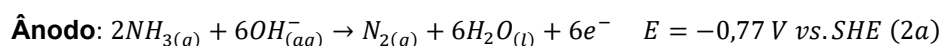
1.2. Eletrocatalise, Cinética e Mecanismo da Reação de Eletro-oxidação de Amônia

A utilização de Eletrocatalise começou a se popularizar depois de 1960, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da reação eletroquímica de geração de hidrogênio.⁷ O uso desse termo tornou-se muito mais abrangente, podendo se referir genericamente ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer tipo de reação eletroquímica. Na maior parte dos casos, o eletrodo não sofre transformações irreversíveis durante a ocorrência da reação, participando do processo funcionando como superfície de adsorção de reagentes e/ou intermediários, o que promove um efeito catalítico que resulta no aumento da velocidade do processo. Permitindo verificar que os fundamentos que regem as propriedades eletrocatalíticas são muito similares àqueles da catálise heterogênea, sendo eles: (1) a atividade eletrocatalítica é uma função da estrutura eletrônica dos átomos da superfície do material que compõe o eletrodo e (2) as propriedades superficiais, químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do mecanismo da reação. Específico da eletrocatalise é o fato de que nos processos eletroquímicos estão sempre envolvidas reações de transferência de carga, sendo possível modificar a energia de ativação e/ou as propriedades da superfície ativa através do controle do potencial do eletrodo.⁷

A reação de eletro-oxidação da amônia em meio aquoso apresenta uma elevada sensibilidade ao pH e ocorre através da adsorção de amônia no eletrodo. Sendo que em condições de pH elevado, o equilíbrio favorece a formação de

nitrogênio, enquanto em condições de baixo pH, o sistema favorece a formação de amônia, além de sua protonação em íons de amônio.⁸ Os principais tipos de eletrólitos estudados para AOR podem ser divididos em três categorias: (i) eletrólito alcalino aquoso; (ii) eletrólito ácido aquoso e (iii) eletrólito líquido não aquoso de amônia. Neste trabalho, será abordado apenas sobre eletrólito alcalino aquoso.⁸

Eletrólito alcalino aquoso: As reações anódica e catódica no meio contendo eletrólito alcalino consome amônia e os íons hidroxila para gerar nitrogênio, água e elétrons (Equação 2a), enquanto que no cátodo, se reduz a água formando hidrogênio e regenerando os íons OH⁻ (Equação 2b). Consistindo em uma reação termodinamicamente favorável com um requisito mínimo de sobrepotencial de +0,06 V, que é consideravelmente menor que os -1,23 V necessários para a reação de eletro-oxidação da água. Em teoria, o eletrolisador de amônia que usa eletrólito alcalino pode funcionar com uma necessidade de energia 95% menor do que o eletrolisador de água, comparando-se o potencial da Equação 2c da Reação Global com o potencial da Equação 1.3c da eletrolise da água.⁸



Devido a ser um metal que apresenta excelentes propriedades de catálise, a platina pode ser utilizada como uma superfície modelo para AOR. O mecanismo de AOR mais abordado na literatura é o proposto em 1970 por Gerischer e Mauerer, segundo o qual ocorre a formação do nitrogênio molecular em potenciais moderadamente positivos e em meio alcalino. Nesse mecanismo, formam-se dois principais intermediários de reação, o NH_{x(ads)} e o N₂H_{y(ads)}, que são adsorvidos sobre a superfície metálica da platina, servindo como precursores dos produtos de reação.⁸

A Figura 1 do artigo apresenta um esquema mecanístico da reação de eletro-oxidação da amônia (AOR) em platina em meio alcalino, considerando dois regimes de potencial distintos. Na faixa de baixo potencial (0,40–0,82 V vs. RHE), a superfície de Pt está predominantemente coberta por OH_{ads}. Nesta região, o nitrogênio (N₂) é formado como o principal produto via dimerização dos intermediários NH_{x,ads}. Os

subprodutos minoritários detectados incluem hidrazina (N_2H_4), óxido nítrico (NO) e hidroxilamina (NH_2OH).⁹

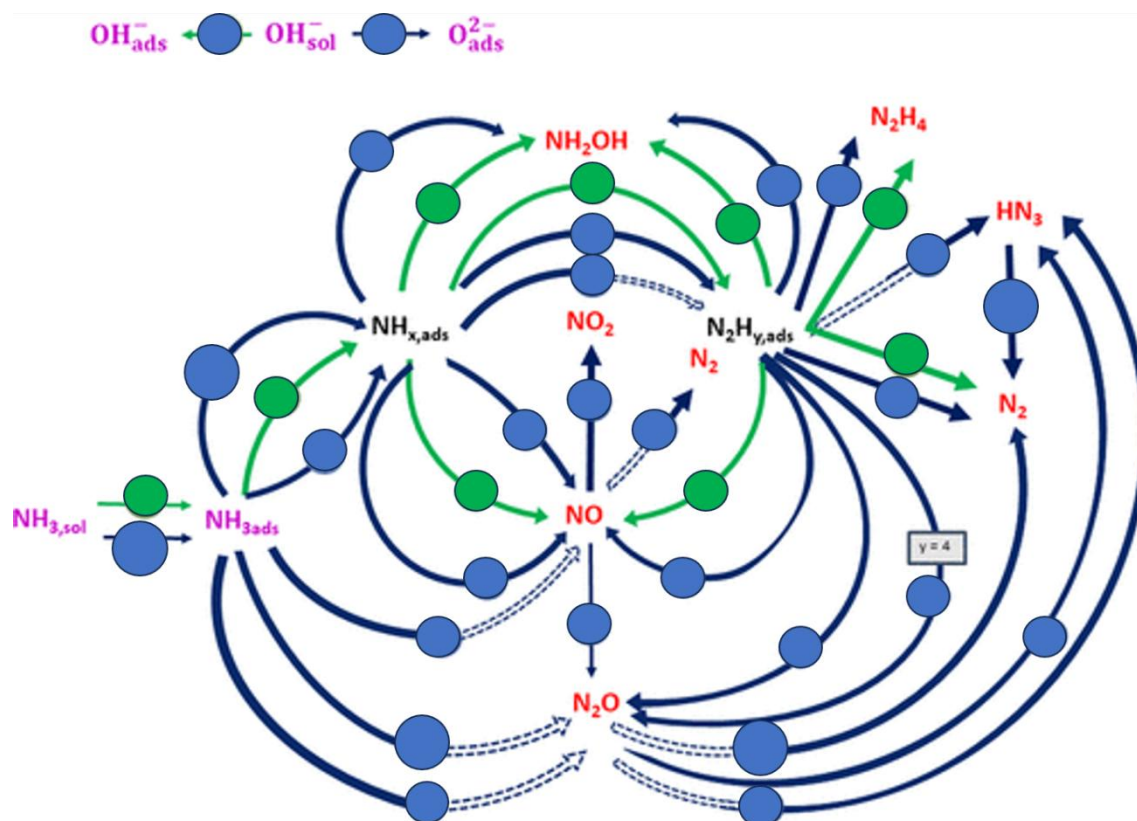


Figura 1 - Representação esquemática dos mecanismos de via da AOR (Reação de Oxidação da Amônia) em Pt em meio alcalino.

Fonte: Adaptado de VENTURINI, S. I et al. ⁹

Na faixa de alto potencial (0,82–1,50 V vs. EPH), denominada "região azul", ocorre a formação de espécies O_2^- adsorvidas devido à forte interação entre OH^- e Pt oxidada, modificando a seletividade da AOR. Na faixa de alto potencial (0,82–1,50 V vs. EPH), a superfície é modificada pela formação de espécies O_{ads} . Embora o N_2 permaneça como o principal produto, sua produção é reduzida e novas rotas reacionais emergem. Os produtos formados nesta região incluem óxido nítrico (N_2O), azida de hidrogênio (HN_3), bem como nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) na fase solução. NO e N_2O atuam como intermediários-chave, enquanto hidrazina e hidroxilamina persistem como subprodutos. Assim, o mecanismo proposto integra as vias de formação de todos os produtos detectados experimentalmente por OLEMS e cromatografia iônica, destacando que a seletividade da AOR depende fortemente do estado de superfície da platina e do tipo dominante de espécies oxigenadas.⁹

Sobre o N_{ads} , de acordo com múltiplas fontes, é a principal espécie envenenante que desativa a superfície para AOR. Por outro lado, também foi proposto que o N_2 é o único produto da AOR na região de 0,45-0,65 V, e a diminuição de sua produção na região de alto potencial seria provavelmente devida à presença de óxidos superficiais de platina, sendo a razão predominante para a desativação da principal rota de produção de N_2 .⁹

1.3. Métodos de Síntese de Nanopartículas em Meio Sólido (Mecanoquímica) e Variação do Tamanho de Partículas Metálicas e Interação Metal-Suporte

Os principais critérios almejados para um método de síntese de nanopartículas metálicas são a simplicidade, baixo custo e reprodutibilidade, baixa ou nenhuma geração subprodutos poluentes, além de o menor número de etapas de síntese possível. Além disso, a capacidade de controlar o tamanho médio das nanopartículas também é de grande interesse, pois permite estudar a influência do tamanho de nanopartículas sobre suas propriedades, como será explicado mais adiante.¹⁰ Diante de tais objetivos e com a inspiração/incentivo da química verde (necessidade das indústrias farmacêutica e química por transformações mais limpas, seguras e eficientes), a mecanoquímica ganha destaque novamente, a qual possui como marca registrada o propósito de alcançar transformações químicas por moagem ou trituração, sem a necessidade de dissolução de reagentes. Esses procedimentos são diferentes do trabalho de laboratório convencional, pois agitadores e aquecedores são substituídos por moinhos de bolas automatizados ou almofariz e pistilos, enquanto os béqueres e frascos são substituídos por jarras contendo meios de moagem. Apesar de ser uma opção a moagem manual, é aberta e suscetível a uma série de fatores ambientais e manuais, enquanto que a moagem de bolas oferece um ambiente de reação fechado e livre de solventes com parâmetros bem definidos para otimizar a reatividade, como frequência, relação peso do meio para a amostra, etc.¹¹

Foram encontradas algumas informações sobre um método de síntese de partículas metálicas, “a seco”, isto é, que pode ser feito totalmente em meio sólido, sem a utilização de qualquer solvente, sem a necessidade de um meio líquido para ocorrer a reação. Consiste em um procedimento simples conhecido como “*Shake 'n Bake*” ou “*Shake and Bake*”, expressão já utilizada para a síntese no estado sólido de óxidos mistos realizada por agitação ou mistura dos reagentes com baixo consumo de energia mecânica e recozê-los em um forno por um tempo prolongado. Nesse caso

o método consiste em misturar o material de suporte junto ao sal precursor do metal desejado, efetuar a maceração mecânica da mistura e inseri-la em um forno, controlando as condições de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de aquecimento e atmosfera interna.¹² Para que esse tipo de reação ocorra de forma aceitável, é necessário uma alta mobilidade dos reagentes e uma superfície de contato máxima entre as partículas reagentes. As taxas desses processos são favorecidas por temperaturas mais altas e tamanhos de partículas menores. Como resultado, a síntese em estado sólido de materiais inorgânicos foi descrita como “*Shake and Bake*” (Agitar e Assar).¹³

Esta técnica pode ser considerada uma alternativa mais ambientalmente aceitável uma vez que não utiliza nenhum solvente ou reagente extra além do material de suporte e o precursor do metal, não gera qualquer tipo de resíduo, no final do processo, é obtido apenas o produto desejado, eliminando completamente a necessidade de processos de separação ou purificação, além eliminar a preocupação com descarte de resíduos. Um grande diferencial da técnica de síntese é que também permite um controle parcial sobre o tamanho das nanopartículas, de acordo com as propriedades do metal e do material de suporte escolhido, através do controle da temperatura de síntese. Isto é, as próprias características/propriedades inerentes do material de suporte podem afetar a cristalização do metal (se vai haver inibição ou intensificação da cristalização, se irá favorecer a formação de vários núcleos, gerando partículas menores ou se irá favorecer o crescimento dos cristais, formando partículas maiores e etc). O que pode ser considerado como uma desvantagem deste método, está no fato de as partículas do metal serem formadas a partir do precursor, que se encontra diretamente sobre o material de suporte. Nesta situação, as condições de síntese serão dependentes das características físico-químicas do suporte (condições de temperatura e atmosfera que não degradem o suporte). Gerando algumas preocupações com a estabilidade do material de suporte nas condições de síntese (se o suporte pode ou não sofrer modificações durante o aquecimento e que tipo de alterações seriam essas), porém as alterações do suporte também podem ter consequências negativas ou positivas para a síntese de acordo com cada caso. Adicionalmente, o material preparado pode ser utilizado diretamente para a aplicação desejada, sem a necessidade de etapas de limpeza e secagem, o que reduz drasticamente a geração de resíduos nocivos ao meio ambiente.

Há muito tempo as nanopartículas de Pt vêm sendo estudadas devido à sua estabilidade química, resistência mecânica e alta atividade catalítica em inúmeras reações, que lhe proveem inúmeras aplicações, principalmente quando estão dispostas sobre a superfície de suportes de carbono, pois se transformam em eletrocatalisadores ainda promissores do que quando não estão dispersas em um suporte. É afirmado que as propriedades das nanopartículas de Pt são dependentes das suas condições de síntese, havendo diversos meios para a produção das mesmas, apesar disso, os métodos para síntese de nanopartículas de Pt ainda são continuamente desenvolvidos buscando-se eliminar ou reduzir a existência de múltiplas etapas, além da necessidade de utilização de estabilizantes (agentes de capeamento) e solventes orgânicos que podem se adsorver na superfície das nanopartículas e prejudicar sua atividade.¹⁰

A combinação de nanopartículas de platina suportadas em carbono possui grande aplicação em diversos tipos de indústrias e também como eletrocatalisadores em catalise homogênea devido à elevada atividade de Pt em relação à reação oxidação de amônia. Havendo uma forte relação entre o tamanho da partícula de Pt e a atividade eletrocatalítica, uma vez que foram encontrados estudos afirmando que a atividade de massa de um eletrocatalisador de Pt aumenta proporcionalmente com a diminuição do tamanho das partículas até um certo ponto (entre 1,3 nm e 4 nm), além do qual a atividade diminui devido a menor área de superfície. Outro fator de grande importância que influencia a atividade de um catalisador é o material de suporte. A interação que ocorre entre o suporte e o metal é de fundamental importância, pois tem efeito sobre propriedades como formato, morfologia e dimensão das nanopartículas que por sua vez, estão diretamente relacionados à atividade do material, tendo isso em vista, suporte ideal deve apresentar uma alta disponibilidade área de superfície acessível, tamanho e volume de poros adequados para transporte eficiente de íons, sítios ativos que atuem como ponto de fixação para os átomos/íons/partículas do metal, assim como uma alta condutividade elétrica (apesar de ser ideal, o material não precisa apresentar necessariamente todas essas características juntas para ser eficaz).¹⁴

A Figura 2 mostra uma proposta de diagrama de fases do composto acetilacetato de platina em função da temperatura do reator, o qual apresenta também a janela de temperatura de decomposição do precursor, dita ser de 200 °C à 320 °C, ou seja, o mesmo, supostamente, só seria capaz de reagir em temperaturas

a partir de 200 °C.¹⁵ O que entra em desacordo com um dado obtido em um dos experimentos deste trabalho, vendo que foi possível realizar a decomposição do $\text{Pt}(\text{acac})_2$ em temperaturas consideravelmente inferiores.

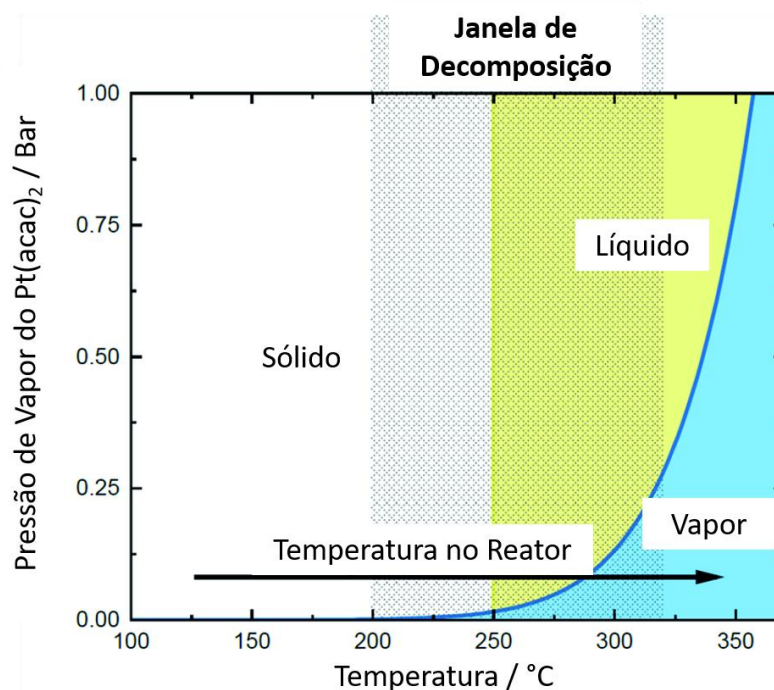


Figura 2 - Diagrama de fases proposto para o precursor de $\text{Pt}(\text{acac})_2$, traçado com a faixa de decomposição e excursão de temperatura do reator.

Fonte: Adaptado de JACKSON, C. et al. ¹⁵

A Figura 3 é uma representação esquemática da reação de decomposição do $\text{Pt}(\text{acac})_2$ sobre o substrato. O mecanismo proposto consiste em cinco etapas, sendo elas: (1) Uma interação física de Van der Waals entre o precursor e o substrato podendo ser através de um sítio ativo do suporte; (2) Excitação do precursor por interações com os átomos no substrato a partir de energia térmica, até que absorva energia suficiente para começar a quebrar ligações químicas no precursor; (3) Adsorção química dos intermediários reativos do precursor sobre a superfície do substrato; (4) A decomposição posterior dos intermediários reativos do precursor, sendo possível ocorrer a partir da fase sólido/líquido/vapor (nesta etapa ocorre a redução da platina pelos próprios ligantes do complexo ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$), que são oxidados em produtos gasosos como H_2O e CO). (5) A nucleação, difusão dos monômeros do metal na superfície do suporte para os locais de crescimento e o transporte/remoção dos subprodutos (fragmento de ligante restantes).¹⁵

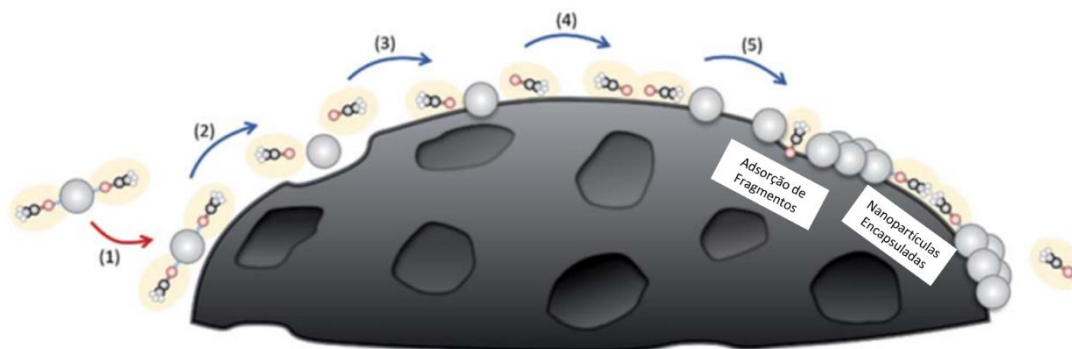


Figura 3 - Esquema de mecanismo de deposição térmica de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ proposto em um material de suporte, começando com a decomposição de $\text{Pt}(\text{acac})_2$, adsorção de Pt, nucleação de Pt e, finalmente, dessorção do ligante acetil acetona.

Fonte: Adaptado de JACKSON, C. et al. ¹⁵

Em sistemas com reatores fechados pode ocorrer de alguns dos subprodutos de fragmentos de ligantes restantes ($\text{H}(\text{acac})$, C_2H_4 , CO , e outros compostos a base de $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) permaneçam em contato com o substrato e capturem as nanopartículas de Pt inibindo o crescimento das mesmas. Também pode ocorrer de os fragmentos de ligante serem adsorvidos no substrato e inibirem o crescimento das nanopartículas de Pt ao bloquear a difusão da superfície.¹⁵ Espera-se que isso não seja um problema no método de síntese aplicado neste trabalho, pois embora o sistema seja fechado isolado da atmosfera, o mesmo também é ligado a um sistema de fluxo contínuo de gás inerte, que deve ser capaz de carregar a maioria dos subprodutos formados na reação.

1.4. Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) (Materiais de Suporte)

A utilização de materiais de suporte em catálise heterogênea tem sido adotada por sua capacidade de ampliar a área ativa, influenciar propriedades eletrônicas e estruturar geometricamente os sítios catalíticos ¹⁶. Os suportes, geralmente sólidos porosos de alta área superficial, possibilitam a dispersão das fases ativas, ampliando o contato com os reagentes e aumentando a eficiência catalítica. Além disso, interações metal-suporte (MSI) exercem efeitos sobre a estrutura eletrônica dos metais, ajustando o nível de energia e modificando a adsorção de moléculas reativas; e também determinam aspectos geométricos, como o agrupamento de átomos metálicos em configurações ativas específicas ¹⁶. Essa arquitetura de catalisadores

suportados economiza metal nobre ao aumentar a dispersão, eleva a área superficial eletroquimicamente ativa, melhora transporte/estabilidade e pode modular atividade e seletividade por interações metal–suporte e efeitos bifuncionais (p.ex., espécies – OH/vacâncias no suporte que participam do ciclo reacional) ^{17; 18}.

Historicamente, o foco das pesquisas residia nos catalisadores suportados como um todo, enfatizando a dispersão do metal e o aumento da área ativa, com pouca atenção direcionada aos grupos funcionais presentes nos suportes e seu controle fino. Nesse sentido, estudos sobre a interação metal-suporte começaram a se intensificar a partir dos anos 2000, com ênfase em compreender os mecanismos de ação e manipular essas interações para otimizar o desempenho catalítico ¹⁶.

Compostos à base de carbono têm sido utilizados como materiais de suporte em processos de catálise por apresentarem diversas vantagens, como grande área superficial, alta estabilidade térmica, resistência à tração, facilidade de recuperação e, principalmente, capacidade de ser reciclado, característica importante para adesão ao protocolo de química sustentável. Portanto, materiais à base de carbono têm recebido uma grande atenção na última década. Um bom exemplo desse tipo de material, é o grafeno, considerado um excelente suporte catalítico para aplicações em células de combustível devido às suas propriedades físico-químicas únicas, como área superficial específica extremamente alta, condutividade eletrônica superior, grande relação superfície-volume e alta estabilidade.¹⁹

Com o surgimento dos materiais de suporte grafênicos 2D como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), abriu-se um novo campo devido à sua elevada condutividade elétrica, versatilidade estrutural e rica diversidade de grupos funcionais — como epóxi, hidroxila, carbonila e carboxila ^{20; 21}. Esses grupos não só conferem solubilidade e propriedades físicas vantajosas (como alta área superficial e capacidade elétrica controlável) como também oferecem sítios específicos para ancoragem e interação com metais catalíticos ^{21; 22}. Podendo alterar mecanismos de reação e atividade catalítica e habilitando o desenho de catalisadores ajustáveis para estudos fundamentais de interações metal–suporte em eletrocatalise ^{23; 24}. Revisões recentes destacam estratégias avançadas de funcionalização de GO, mostrando como se pode controlar o tipo, cobertura e distribuição de grupos funcionais para ajustar as propriedades catalíticas desejadas ^{24; 25}.

O grafeno, e principalmente seus derivados, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido podem ser sintetizados em laboratório com baixo custo de forma

segura e relativamente simples por um processo conhecido como método de Hummers. Explicando de forma breve, o método consiste no uso de uma fonte de carbono, como grafite, por exemplo, que é macerado com um agente oxidante forte como KMnO_4 e misturada com ácidos fortes, é agitado sob aquecimento controlado por 24 horas, sendo diluído, e recebendo um tratamento com H_2O_2 para neutralizar o excesso de agente oxidante.²⁶ Nesse processo de oxidação do grafite são formados/introduzidos diferentes grupos funcionais hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxidos que podem atuar como sítios ativos para a ligação de outras espécies químicas. Depois o sólido é separado por centrifugação, lavado e armazenado em suspensão aquosa. O método pode ser modificado para alterar as propriedades do GO obtido, tornando possível selecionar ou dar preferência para a formação de grupos específicos.²⁶

O GO também pode ser modificado através de redução por outras espécies redutoras a fim de dar preferência a formação ou remoção de grupos funcionais específicos de acordo com as propriedades do agente redutor. Como foi dito, esses grupos funcionais, por sua vez, poderão atuar como pontos de ligação para o precursor de platina, durante o processo de síntese do catalisador de platina/óxido de grafeno.²⁶ A variação do conteúdo de oxigênio no GO possui grande influência nas propriedades físico-químicas do material. Com um baixo teor de oxigênio, o rGO recupera até certo ponto algumas propriedades do grafeno como a condutividade elétrica e térmica, embora haja diferenças devido à redução incompleta e formação de defeitos.²⁷

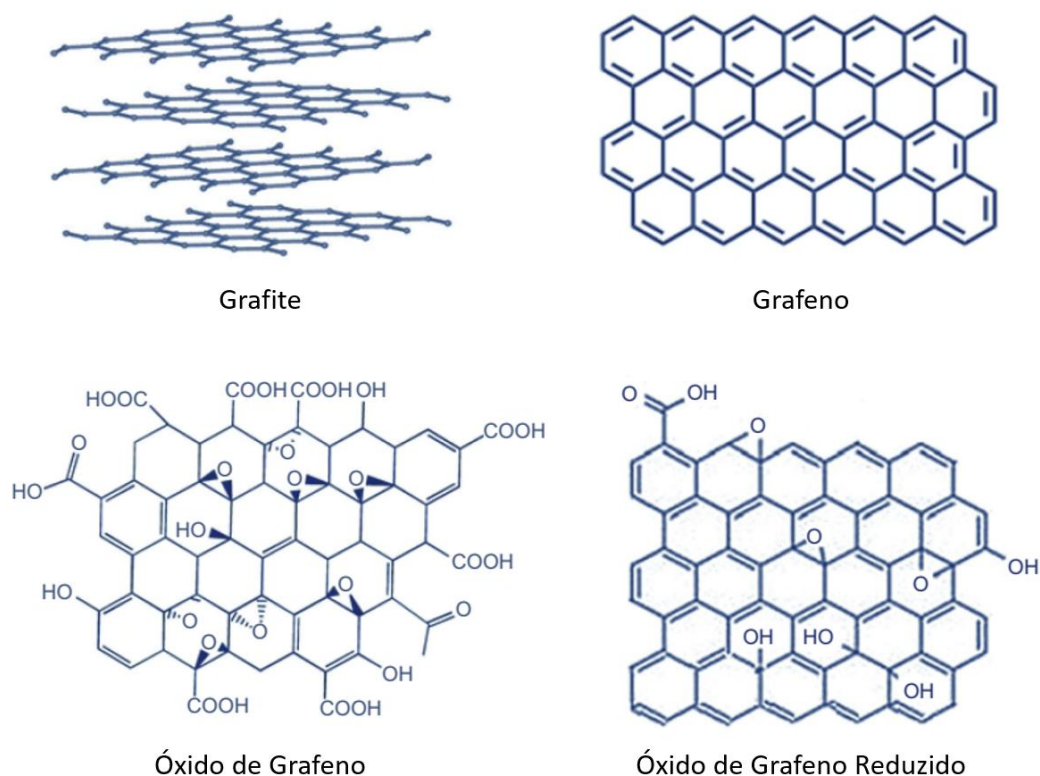


Figura 4 - Representação da Estrutura de grafite, grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO).

Fonte: Adaptado de GEETHA BAI, R. et al.²⁸

Estudos falam sobre uma técnica capaz de reduzir o GO termicamente através da aplicação de calor em condições controladas, tendo-se dois efeitos que devem ser considerados durante o processo remoção de grupos funcionais: a possibilidade de eliminação completa de funcionalidades e se é possível que os defeitos causados pela remoção de grupos funcionais sejam reparados em uma estrutura conjugada, uma vez que a remoção pela aplicação de calor cria defeitos no plano da rede de carbono.²⁹ Foi demonstrado que o recozimento térmico de GO em temperatura de 200 °C e pressão de 550 mtorr em atmosfera inerte de argônio por 6 h pode eliminar totalmente o grupo hidroxila e também eliminar parcialmente os grupos carboxila e epóxi.²⁹

Foi feita uma análise detalhada da redução térmica do GO teoricamente, da qual relataram que a temperatura crítica de dissociação para grupos hidroxila nas bordas é de 650 °C enquanto que para grupos epóxi, não foi encontrada nenhuma temperatura crítica específica. Também foi afirmado que a redução dos grupos carboxila se inicia na faixa de temperatura de 100 à 150 °C e que os grupos carbonila

possuem alta estabilidade. Permitindo concluir que a eliminação total destes grupos por redução térmica poderia ser possível em temperaturas muito elevadas (maiores que 1000 °C) e baixa pressão, porém improvável, uma vez que a energia de ligação dos grupos funcionais é extremamente alta. O recozimento térmico força os grupos funcionais a saírem na forma vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono do plano da estrutura de carbono. ²⁹

2. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar catalisadores à base de nanopartículas de compostos monometálicos de Pt ancorados em folhas de óxido de grafeno reduzido, através de método de síntese mecanoquímico, com tamanho de partículas controlado, para a reação desprendimento de hidrogênio e a reação de eletro-oxidação de amônia. Estudar o mecanismo da reação de eletro-oxidação da amônia e as interações do tipo metal-suporte por técnicas convencionais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do método de Marcano et al.³⁰ modificado por Ranjan et al.³¹ utilizando 1 g de grafite e 6 g de KMnO_4 como materiais de partida, que foram macerados com almofariz e pistilo de ágata e transferidos para um balão de síntese. Foram adicionados 120 mL de solução de H_2SO_4 e 13,3 mL de H_3PO_4 , concentrados, e levados para um evaporador rotatório, mantendo a temperatura constante de 65 °C e agitação de aproximadamente 120 RPM, pelo período de 24 horas. Transcorrido o tempo, a mistura é resfriada e diluída com 400 mL água ultrapura congelada, até o total derretimento do gelo, para então adicionar 7 mL de H_2O_2 35%, e deixado repousar por 1 hora. O sólido então é decantado por centrifugações e lavado com água ultrapura, ácido clorídrico concentrado e etanol. Por fim, o sólido obtido é liofilizado.

O “óxido de grafeno reduzido (rGO)” é preparado a partir do óxido de grafeno (GO) previamente sintetizado, através de redução térmica, diretamente no processo

de síntese do catalisador, utilizando a o método mecanoquímico que será explicada mais adiante.

3.2. Síntese dos catalisadores pelo método de mecanoquímico

Foram sintetizados catalisadores monometálicos à base de Pt. As fases monometálicas (Pt) foram suportadas em GO termicamente reduzido. O GO previamente preparado foi modificado com nanopartículas metálicas, utilizando uma proporção mássica de 5% de metal para 95% de material de suporte. O suporte é macerado juntamente ao percussor metálico sólido, acetilacetonato de platina (II), utilizando-se almofariz e pistilo. Em seguida o pó do material obtido é tratado termicamente em um forno tubular com controle de temperatura, sendo aquecido com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em temperaturas entre 180 °C e 300 °C (180, 200, 220, 250 e 300 °C, uma amostra para cada uma das respectivas temperaturas), pelo período de 1 hora, com atmosfera controlada, no caso, foi utilizado argônio ultrapuro durante o aquecimento, sendo resfriado até a temperatura ambiente ainda em atmosfera inerte.

4. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS

4.1. Caracterizações Estruturais

Os materiais preparados foram caracterizados por análise térmica (TG-DTA) a fim de avaliar a estabilidade térmica do material, bem como determinar as características e a quantidade de grupos oxigenados presentes no GO preparado. Também foi realizada análise por difração de raios X (DRX) para avaliar a cristalinidade e estrutura das partículas obtidas. Microscopia de transmissão eletrônica (TEM) foi realizada para avaliar a qualidade da ancoragem, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas. Os estados de oxidação do metal, C e o ambiente químico do oxigênio contido nos materiais foram determinados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A especificação dos grupos oxigenados presentes no suporte também foi avaliada por espectroscopia Raman e FTIR.

Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku Smartlab SE, ângulo de 2° até 90° , scan step de $0,02^\circ$ e scan speed de 5° por minuto. A radiação incidente foi de Cu-K α 1,54186 Å.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em alto vácuo utilizando um Microscópio eletrônico de alta resolução e ambiental (MEV-FEG) da marca JEOL modelo JSM-IT500HR, com aceleração de 15 kV e lentes de distância de 9,6 mm.

Os espectros de FTIR foram obtidos por um equipamento Perkin Elmer Dual Frontier, utilizando o modo de reflectância total atenuada (ATR) com um prisma de seleneto de zinco de 4000 até 500 cm^{-1} , tendo resolução de 4 cm^{-1} , com 128 aquisições.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um equipamento Micro Raman Horiba Jobin Yvon modelo Lab RAM HR equipado com laser de 633 nm. Espectros de 100 até 3000 cm^{-1} a 60 aquisições por segundo.

4.2. Caracterizações Eletroquímicas

Os eletrocatalisadores preparados foram caracterizados eletroquimicamente utilizando um potenciostato-galvanostato. Foram preparadas suspensões dos catalisadores com proporção de 6 mg de material por 500 μL de solvente (Isopropanol) mais 15 μL de Nafion®. Foram utilizados aproximadamente 10 μL de suspensão para preparar cada camada, com todos os materiais em todas as medidas, sobre um eletrodo de carbono vítreo polido com alumina 0,3 μm . A célula eletroquímica foi do tipo convencional de três compartimentos, com eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como referência. Todas as medidas foram realizadas em pressão e temperatura ambientes em soluções saturadas com nitrogênio ou argônio. A atividade catalítica frente à AOR sobre os materiais preparados foi avaliada em meio alcalino por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria, em eletrodo convencional e disco-anel rotatório (RRDE).

Todas as figuras portanto gráficos foram confeccionadas utilizando o programa OriginPro 2016 64Bit.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise Térmica (TG/DTG)

O comportamento térmico dos catalisadores e as características dos grupos oxigenados associados à estrutura do grafeno foram avaliados por termogravimetria (TG/DTA).

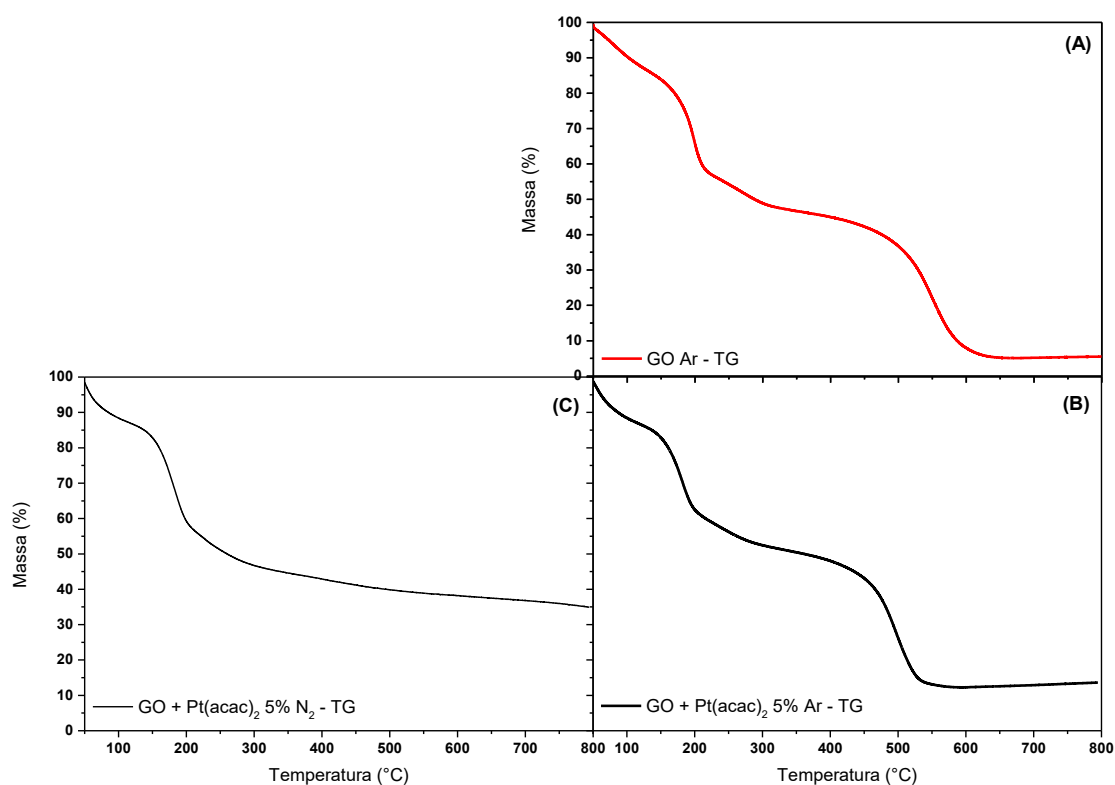


Figura 5 - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO puro ar, (B) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em ar e (C) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em nitrogênio.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

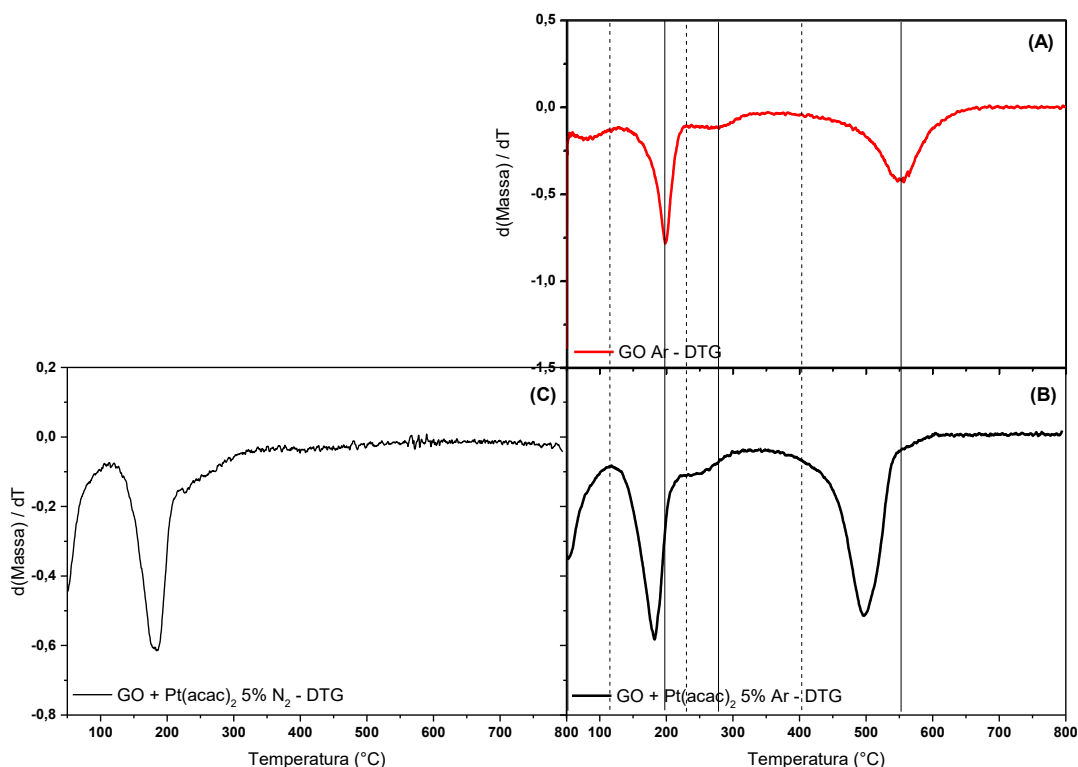


Figura 6 - Análises de DTG em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO puro ar, (B) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em ar e (C) GO 95% + Pt(C₅H₇O₂)₂ 5% em nitrogênio.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Pode-se observar pelas curvas de TG/DTG em atmosfera de ar sintético que o GO apresentou quatro eventos térmicos como observado nas Figuras 5 (A) e 6 (A). O primeiro evento na faixa de 60 °C região até 100 °C está associada à vaporização de água adsorvida na superfície do material. O segundo e terceiro eventos na região, de 130 a 230 °C, correspondem à diferentes etapas de degradação dos grupos oxigenados presentes na superfície do GO, restando apenas a estrutura a base de carbono. O último evento, na quarta região, de 400 °C a 650 °C, ocorre a combustão do carbono presente na estrutura do grafeno, finalizando a queima material, restando uma pequena quantidade de material (em torno de 5%), sendo o evento de maior perda de massa. Estas regiões e seus correspondentes eventos térmicos podem ser visualizados na curva de DTG do GO (Figura 6 (A)), e se encontram próximos do que é encontrado na literatura.^{32; 33}

Para as curvas de TG/DTG em atmosfera de ar do GO + Pt(acac)₂ nota-se quatro eventos térmicos como observado nas Figuras 5 (B) e 6 (B). Sendo estes eventos, correspondentes aos mesmos eventos descritos em ar sintético (vaporização

de água e dois estágios de degradação dos grupos oxigenados e um estágio de combustão da cadeia carbônica, respectivamente), porém com seus pontos críticos de mínimo (velocidade máxima do evento) sendo deslocados para temperaturas menores em relação ao GO puro.

Isso se deve ao efeito catalítico da fase metálica de platina sobre as reações de redução dos grupos oxigenados e sobre a reação de combustão da cadeia carbônica. Indicando também que a decomposição do precursor de platina ocorre antes da etapa de redução do GO. De acordo com análises de TG/DTG realizadas pelo grupo, e também segundo a literatura, a temperatura mínima de decomposição térmica do $\text{Pt}(\text{acac})_2$ deveria ser a partir de 200 °C, porém esta evidencia indica que a decomposição do precursor está ocorrendo em temperaturas mais baixas, permitindo deduzir que a fase de suporte de GO também está catalisando a reação de decomposição do $\text{Pt}(\text{acac})_2$, permitindo que o processo ocorra em temperaturas mais baixas, essa afirmação também será reforçada mais adiante com a apresentação de um material sintetizado em temperatura de 180 °C.¹⁵

Para as curvas de TG/DTG em atmosfera de nitrogênio do GO + $\text{Pt}(\text{acac})_2$ percebe-se apenas três eventos térmicos como observado nas Figuras 5 e 6 (C). Sendo estes eventos, correspondentes aos mesmos eventos descritos em ar sintético (vaporização de água e dois estágios de degradação dos grupos oxigenados, respectivamente).³³ Enquanto que o terceiro evento ocorre, uma vez que não há oxigênio para realizar a combustão da cadeia carbônica, apesar de ainda haver uma queda lenta e gradativa de massa do material conforme a temperatura aumenta.

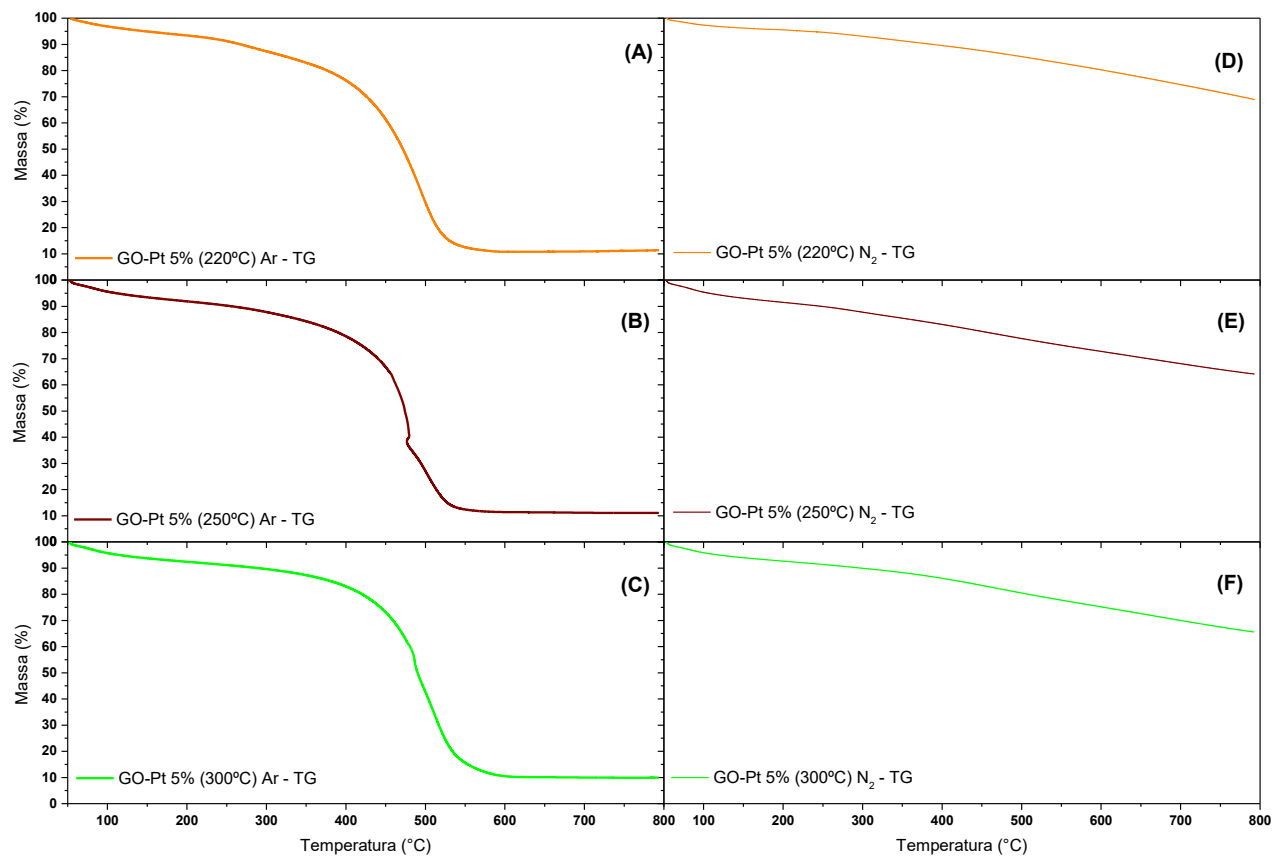


Figura 7 - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO-Pt 5% (220 °C) em ar, (B) GO-Pt 5% (250 °C) em ar, (C) GO-Pt 5% (300 °C) em ar, (D) GO-Pt 5% (220 °C) em nitrogênio, (E) GO-Pt 5% (250 °C) em nitrogênio, (F) GO-Pt 5% (300 °C) em nitrogênio.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

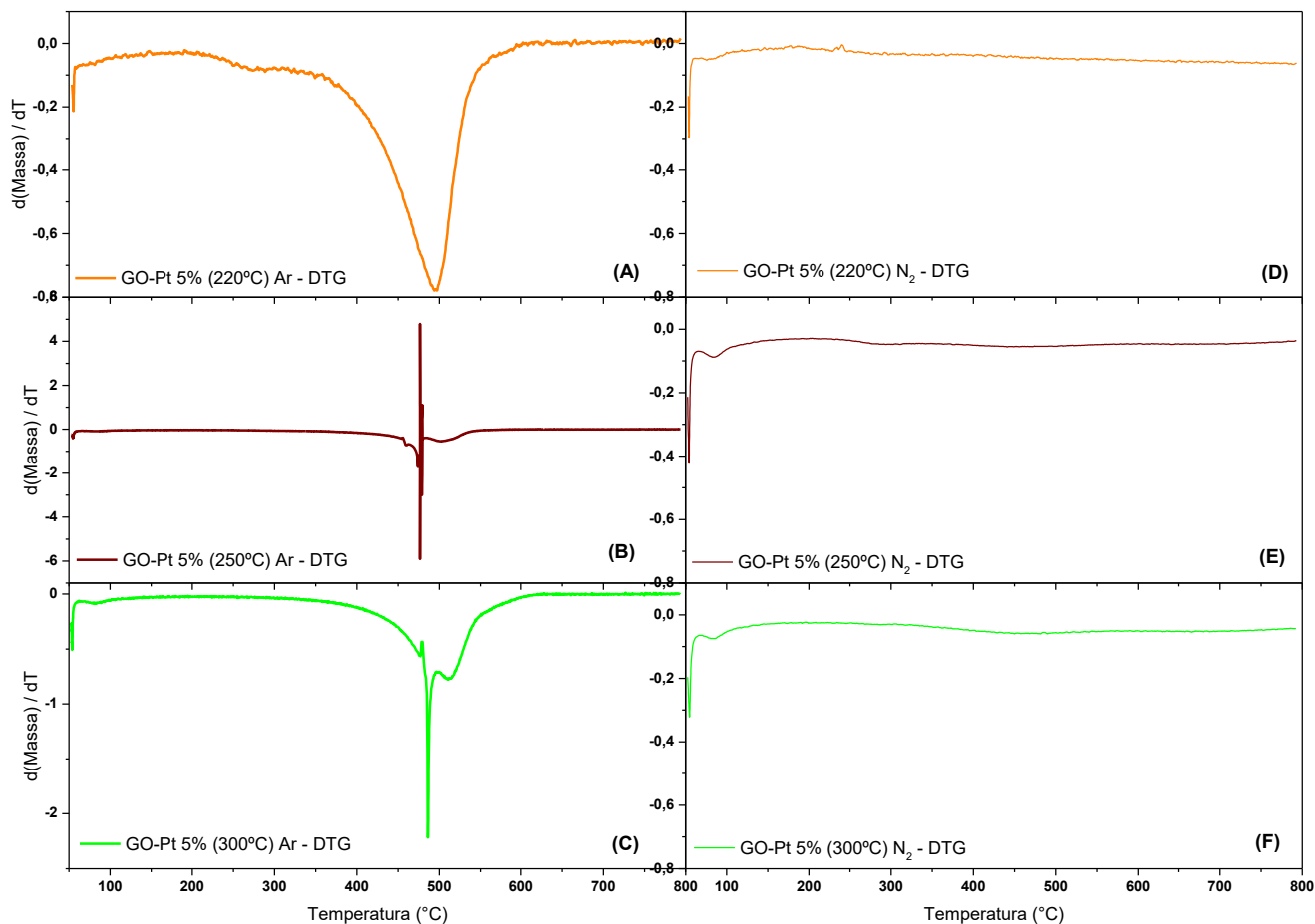


Figura 8 - Análises de DTG em atmosfera de ar sintético e nitrogênio de 50 °C até 800 °C, com vazão de 20 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os materiais: (A) GO-Pt 5% (220 °C) em ar, (B) GO-Pt 5% (250 °C) em ar, (C) GO-Pt 5% (300 °C) em ar, (D) GO-Pt 5% (220 °C) em nitrogênio, (E) GO-Pt 5% (250 °C) em nitrogênio, (F) GO-Pt 5% (300 °C) em nitrogênio.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Para os materiais à base óxido de grafeno e platina sintetizados, para todas as condições de temperatura de síntese, as curvas de TG (efetuadas em mesmo tipo de atmosfera) apresentaram um comportamento muito similar entre si. As curvas de TG (Figura 7 (A, B e C)) em atmosfera de ar sintético apresentaram um único evento significativo na região de 380 °C a 610 °C, em que massa decai de 90% para 10%, o qual corresponde ao quarto evento visto no diagrama de TG do GO puro (Figura 5 (A)), que corresponde a combustão da cadeia carbônica. Enquanto que em atmosfera de nitrogênio (Figura 7 (D, E e F)), não é possível visualizar nenhum evento de perda de massa significativo, a massa apenas decai de forma lenta e gradativa de 100% a

65% até o término da medida, como pode ser observado na Figura 7, não havendo mais grupos oxigenados removíveis, nem oxigênio para combustão da cadeia.

O motivo de não haver evento de degradação dos grupos oxigenados, que se inicia em temperaturas a partir de 130 °C no GO puro, é porque no método de síntese, na etapa de aquecimento, o material é aquecido até temperaturas de 180 °C a 300 °C (dependendo de qual a condição de síntese escolhida) pelo período de 60 min, que aparentemente foram condições suficientes para remover os grupos funcionais correspondentes a perda de massa deste evento, durante o processo de síntese, resultando em um material com menos grupos oxigenados. Isso também pode ser comprovado pela observação dos diagramas de FTIR (Figura, que será mostrada mais adiante). Pelas curvas de DTG (Figura 8) é possível visualizar parcialmente um pequeno evento de perda massa em todos os materiais, na faixa de 55 °C a 100 °C, o qual pode ser atribuído ao desprendimento de moléculas de água adsorvidas em sua superfície.

Tabela 2 - Valores de proporção de platina presente nos materiais grafênicos com platina em diferentes temperaturas de síntese, juntamente, com seus valores de massa final e inicial obtidas das curvas de TG.

		GO 95% - Pt 5%		
		(220°C)	(250°C)	(300°C)
Massa Inicial (g)	GO-Pt	1,3411E-03	6,0024E-03	5,6121E-03
Massa Final (g)	PtO2	1,5241E-04	6,6394E-04	5,5773E-04
Massa de Metal Puro (g)	Pt	1,3093E-04	5,7038E-04	4,7914E-04
Porcentagem Mássica (%)		9,76%	9,50%	8,54%

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A Tabela 2 evidencia uma diferença entre o conteúdo nominal (5% esperado) e o teor real de platina (~10%) nos catalisadores sintetizados, resultado direto da significativa perda de massa (~50%) do material de suporte durante o processo de aquecimento, conforme comprovado pela Figura 4 e discussões anteriores. Além disso, pode-se notar uma influência da temperatura de síntese na composição final, caracterizada por uma redução gradual no teor de Pt que se intensifica em temperaturas mais elevadas - enquanto a faixa de 220-250°C apresenta um decréscimo modesto de 0,26%, o intervalo entre 250-300°C mostra uma redução mais acentuada de 0,96%, comportamento este que sugere a ocorrência de processos de vaporização e/ou sublimação parcial do precursor de acetilacetato de platina(II) antes de sua completa redução, particularmente em condições térmicas mais severas.

Para garantir consistência na nomenclatura e rastreabilidade dos materiais, optou-se por manter a designação baseada na porcentagem nominal (5% Pt), reservando a utilização do teor real determinado experimentalmente exclusivamente para análises quantitativas que demandem maior precisão, como avaliações de atividade catalítica e caracterizações estruturais, abordagem esta que permite conciliar a praticidade de referência com o rigor científico necessário para correlações estrutura-atividade confiáveis, destacando assim a importância de se considerar tanto as transformações do precursor metálico quanto as alterações no suporte durante a interpretação de sistemas catalíticos obtidos por métodos térmicos.

5.2. Difratomia de Raios X (DRX)

Na Figura 9 (A), pela observação do difratograma do precursor de carbono, grafite é possível notar dois picos em $2\theta = 26,5^\circ$ e $2\theta = 54,6^\circ$ correspondentes aos planos [002] e [004], respectivamente. Após o processo de esfoliação oxidativa, pelo método de Hummers, em (B) GO, foi observado o desaparecimento do pico de $2\theta = 54,6^\circ$, uma redução da altura do pico de $2\theta = 26,5^\circ$, e o surgimento de dois novos picos em $2\theta = 10,9^\circ$ e $2\theta = 42,4^\circ$, referentes aos planos [001] e [100] respectivamente, característicos do GO.^{29; 34} Todos sinais citados foram organizados na Tabela 3.

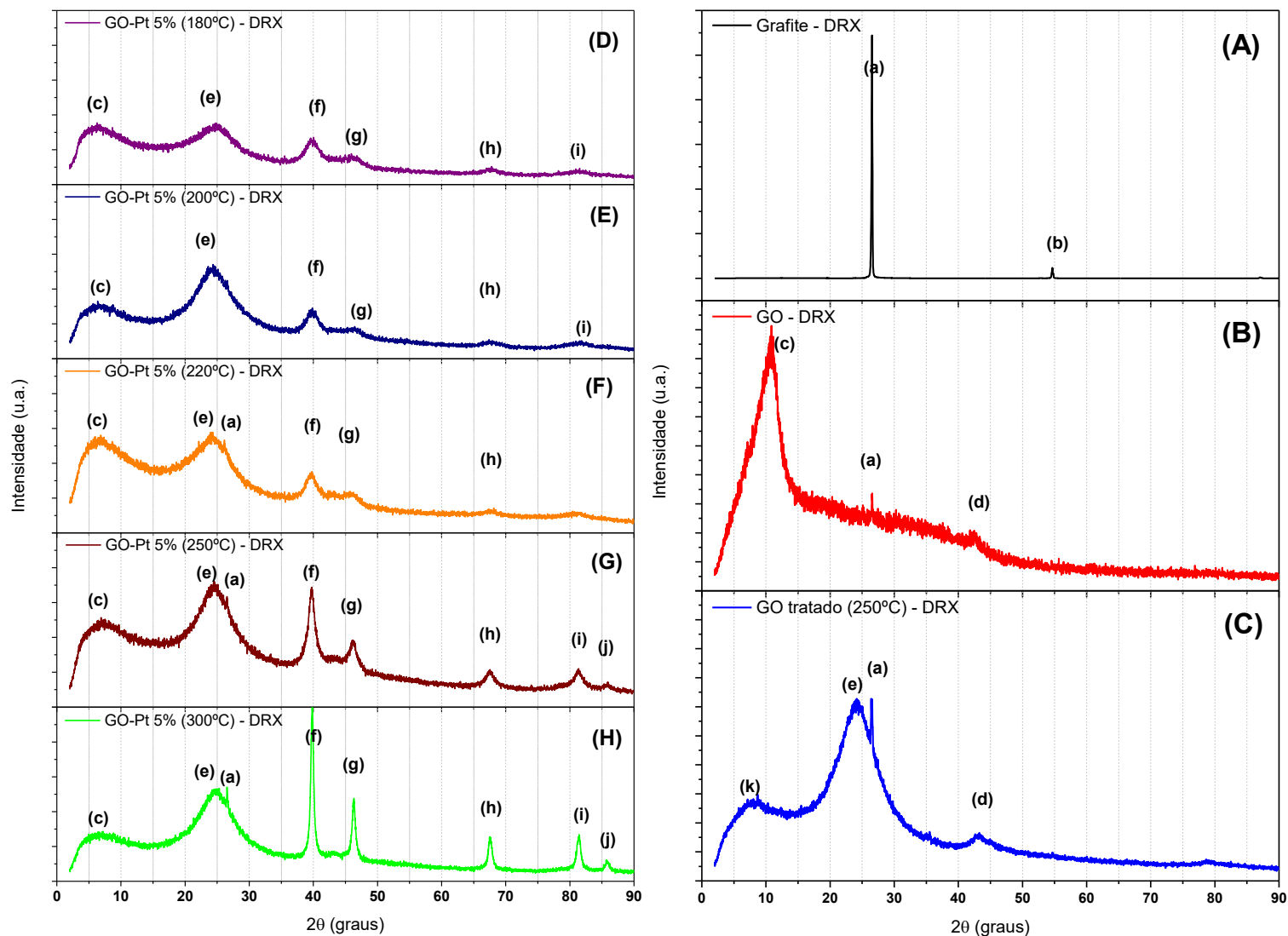


Figura 9 - Difratoogramas de raios X para os seguintes materiais: (A) Grafite, (B) GO, (C) rGO, (D) GO-Pt 5% (180°C), (E) GO-Pt 5% (200°C), (F) GO-Pt 5% (220°C), (G) GO-Pt 5% (250°C), (H) GO-Pt 5% (300°C).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 3 - Sinais de difratometria de raios X para cada material grafênico, seus respectivos planos cristalográficos e ângulo 2θ correspondentes e os sinais presentes em cada material.

Sinais Encontrados				Grafite	GO 100%		GO 95% - Pt 5%				
Pico	Material	Plano	2θ (°)	Grafite	Não Tratado	Tratado	(180°C)	(200°C)	(220°C)	(250°C)	(300°C)
(a)	Grafite	[002]	26,5	X	X	X			X	X	X
(b)	Grafite	[004]	54,6	X							
(c)	GO	[001]	10,9		X	X	X	X	X	X	X
(d)	GO	[100]	42,4-43,5		X	X					
(e)	rGO	-	24,2			X	X	X	X	X	X
(f)	Pt ⁰	[111]	39,8				X	X	X	X	X
(g)	Pt ⁰	[200]	46,3				X	X	X	X	X
(h)	Pt ⁰	[220]	67,5				X	X	X	X	X
(i)	Pt ⁰	[311]	81,4				X	X	X	X	X
(j)	Pt ⁰	[222]	85,8							X	X
(k)	rGO	-	~8,7			X	X	X	X	X	X

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

O fato do difratograma de GO Figura 9 (B) ainda apresentar o pico $2\theta = 26,5^\circ$ do precursor de grafite indica que o GO ainda contém resíduo de grafite não oxidado. O surgimento do sinal em $2\theta = 10,9^\circ$ no GO indica um aumento da distância interplanar entre as folhas de grafeno devido a inserção de grupos oxigenados em relação ao precursor de grafite, fazendo com que as folhas de GO fiquem menos empilhadas através de interações $\pi - \pi$ do que o precursor de grafite.³⁵

Em relação ao difratograma de raio X do GO puro aquecido/tratado Figura 9 (C) nas condições de uma das sínteses (250 °C por 60 min), nota-se um novo sinal (k) de $2\theta = 8,7^\circ$, tendo sua intensidade muito reduzida, o deslocamento do sinal (d) em $2\theta = 42,4^\circ$ para $2\theta = 43,5^\circ$, o surgimento de um novo sinal (e) extremamente largo com pico em $2\theta = 24,2^\circ$ (muito similar ao sinal encontrado para óxido de grafeno reduzido rGO) e o ressurgimento do sinal (a) de $2\theta = 26,5^\circ$ com pico mais intenso.²⁹

O sinal (k) $2\theta = 8,7^\circ$, segundo estudos realizados pelo grupo, pode ser interpretado como um conjunto de múltiplas componentes atribuídas a populações laminares expandidas residuais, o que é consistente com a remoção incompleta de grupos oxigenados e a persistência de domínios de empilhamento do tipo GO após a redução.³⁶ Essa hipótese é fortalecida pelo fato do sinal característico do grafite $2\theta = 26,5^\circ$ ser reestabelecido (ter sua intensidade aumentada novamente), sugerindo uma remota possibilidade de empilhamento das folhas de grafeno, devido a remoção de

grupos oxigenados, porém ainda é um fenômeno improvável. A causa mais provável para esse aumento da intensidade do sinal do grafite talvez seja devido ao aumento de concentração do grafite residual inicialmente presente no GO, uma vez que como foi visto nas análises de TG (Figura 5 (A)), a massa do GO decai em aproximadamente 50%, logo, é esperado que a quantidade relativa de outras espécies como platina e resíduos de grafitem sejam duplicadas.

O novo sinal (e) mais largo presente em $2\theta = 24,2^\circ$, talvez possa corresponder a lamelas aproximadas a distancias intermediárias, isto é, menos afastadas do que no GO, porém mais distantes do que no grafite. Ou seja, resultando em uma mistura na qual uma porção das camadas foram empilhadas na configuração do grafite, uma porção empilhada com distancias intermediárias e uma pequena porção ainda na forma de GO.

Nos difratogramas de raio X dos materiais contendo platina (GO-Pt 5%) sintetizados (Figura (D-H)), é possível visualizar os mesmos sinais referentes ao GO pós-aquecimento, juntamente com os sinais característicos da platina metálica, em $2\theta = 39,8^\circ$ [111], $2\theta = 46,3^\circ$ [200], $2\theta = 67,5^\circ$ [220], $2\theta = 81,4^\circ$ [311] e $2\theta = 85,8^\circ$ [222], de acordo com a literatura.³⁷ Todos os cinco sinais são visíveis nos materiais sintetizados a 300 °C e 250 °C, porém nos demais materiais sintetizados em temperaturas mais baixas, o último sinal $2\theta = 85,8^\circ$ [222] deixa de estar visível, isso ocorre devido ao alargamento excessivo dos sinais, indicando que o tamanho de cristalito foi tão reduzido que alguns dos sinais não puderam ser detectados pela técnica de DRX. Observando-se os difratogramas em conjunto, é nítido que há uma gradativa redução na intensidade dos sinais e um alargamento de seus picos, conforme se diminui a temperatura síntese, havendo picos muito bem definidos e finos no difratograma de GO-Pt 5% 300 °C enquanto que no difratograma de 220 °C, os picos se encontram muito mais largos e menos pronunciados.

A partir dos difratogramas, é possível calcular o tamanho de cristalito para as partículas de platina, aplicando a equação de Scherrer representada na Equação (1).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ Equação (1)}$$

Em que d é o diâmetro da partícula, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a largura a meia altura do pico, θ é o ângulo de intensidade máxima, e k é uma constante geralmente utilizada como 1. Entendendo-se essa equação é possível prever que o aumento da largura β do pico indica uma redução do diâmetro d do

crystalito e vice-versa. Ou seja, conforme se diminui a temperatura de síntese, o tamanho de nanopartículas de platina formadas sobre o suporte de GO também diminui, pelo menos até chegar em 220 °C, abaixo desse ponto, a largura dos picos não apresenta uma variação significativa.

Tabela 4 – Resultados e parâmetros de análise de DRX referentes ao Sinal (f) indicado na Figura 8 e Tabela 3, correspondente ao Plano (111) da platina. Cálculos efetuados pela equação de Equação de Scherrer. A largura a meia altura (LMA) foi determinada utilizando o programa OriginPro 2016 64Bit.

T (°C)	2 Θ (°)	LMA (°)	Diâmetro de Cristalito (nm)
300	39,82	0,52	16,25
250	39,73	1,27	6,65
220	39,67	2,09	4,04
200	39,83	2,22	3,81
180	39,76	2,30	3,67

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

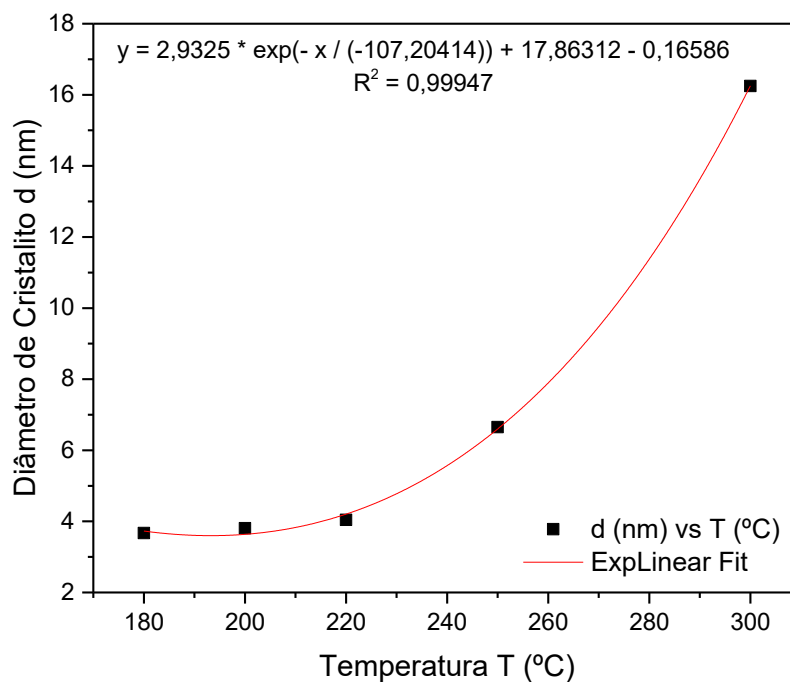


Figura 10 - Representação do diâmetro de cristalito em função da temperatura de síntese, construída a partir dos dados da Tabela 4, juntamente com a equação que se ajusta a curva. A equação de ajuste foi determinada utilizando o programa OriginPro 2016 64Bit.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A partir dos tamanhos estimados e das temperaturas de síntese foi possível construir uma curva (Figura 10) e estabelecer uma equação que se ajusta a mesma,

o que agora torna possível estimar ou prever o diâmetro de cristalito em outras temperaturas de síntese ou determinar a temperatura necessária para se obter partículas com um tamanho desejado, desde que estejam contidas dentro do intervalo trabalhado de 3,8 a 16,2 nm. A equação de ajuste para esta curva, foi escolhido unicamente com base na capacidade da equação em se ajustar a curva da melhor forma possível (R^2 mais próximo de 1), porém a mesma não apresenta similaridade com qualquer equação conhecida da físico-química, não possuindo, portanto, um significado físico para seus termos, que permitam extrair algum parâmetro físico-químico sobre o sistema. Tal equação permite apenas prever ou determinar o comportamento do tamanho de cristalito diante da mudança de temperatura dentro do intervalo trabalhado.

O fenômeno de sinterização, comumente descrito na literatura, poderia ser a explicação mais plausível para o comportamento da variação de tamanho das partículas em função da temperatura, em que partículas menores tendem a se aglomerar e coalescer em partículas maiores, conforme são submetidas a temperaturas mais altas, isto, assumindo que o processo de nucleação das partículas de platina durante a decomposição do precursor seja uma reação rápida.³⁸ Porém ainda existe um fator que pode tornar esta explicação um pouco contestável para este sistema em específico, que é o fato de os cristalitos (que é a menor unidade formadora de um monocristal) aumentarem (e não apenas as partículas), pois como se sabe, a disposição inicial das partículas é aleatória e, portanto, o próprio processo de aglomeração das mesmas também ocorreria de forma aleatória, tornando improvável que múltiplas partículas (mesmo que inicialmente monocristalinas) se aglomerem na orientação correta para formar outros monocristais maiores. Imagine que o a reação de decomposição do precursor e nucleação ocorram rapidamente a 180 °C, e formem cristalitos com tamanho médio de 3,7 nm, a temperatura continua subindo até 250 °C, resultando em cristalitos de 6,7 nm, não seria muito difícil de imaginar dois cristalitos se combinando na orientação correta para formar partículas com estas dimensões, porém a temperatura continua subindo até 300 °C, resultando em cristalitos de 16,2 nm, para que isso ocorresse por sinterização, seria necessário que de 4 a 5 cristalitos de 3,7 nm se aglomerassem e se fundissem na orientação correta para formar um novo monocristal maior, o que estatisticamente aparenta ser um evento pouco provável de acontecer, ainda mais para compor a média da partículas. Isto é,

esperava-se que o processo de sinterização promovesse a formação de partículas maiores policristalinas e não que formasse outras partículas monocristalinas.

Outras possíveis suposições que podem ser feitas relação a redução do tamanho de cristalito diante da redução da temperatura, assumindo agora que a nucleação das partículas metálicas seja um processo lento, são:

Durante o aquecimento, dois processos ocorrem simultaneamente: (1) a decomposição térmica do acetilacetonato de platina (II), liberando átomos de Pt metálico, e (2) a remoção de grupos oxigenados do GO, promovendo o empilhamento das folhas de grafeno. Ambos os processos são acelerados com o aumento da temperatura ($\geq 180^\circ\text{C}$). Em sistemas convencionais, altas temperaturas favorecem a nucleação devido à maior supersaturação local. Contudo, neste caso, observou-se o oposto: partículas maiores se formaram em temperaturas mais elevadas. Isso pode ser explicado pela natureza aglomerada do precursor sólido. Em altas temperaturas, a decomposição rápida do acetilacetonato gera monômeros de Pt que não têm tempo suficiente para se dispersar no GO, permanecendo confinados nos aglomerados originais. Assim, a nucleação e o crescimento ocorrem próximos espacialmente, levando à formação de domínios cristalinos maiores. Em contraste, em temperaturas mais baixas, a decomposição lenta permite a difusão dos átomos de Pt para sítios ativos dispersos no GO, resultando em maior número de núcleos e partículas menores.¹⁵

O crescimento diferenciado dos cristalitos também poderia ser explicado pela mudança de estado físico do precursor durante a síntese. Em temperaturas abaixo de 250°C , o precursor permanece sólido, onde os íons têm mobilidade muito restrita. Isso limita o crescimento, fazendo com que os monômeros reajam apenas com vizinhos próximos, formando cristalitos pequenos. O aumento de temperatura dentro desta faixa (de 180°C para 220°C) proporciona apenas um crescimento lento, devido ao aumento moderado da agitação térmica na rede cristalina. A partir de 250°C , ocorre a fusão do precursor. No estado líquido, os íons ganham alta mobilidade, podendo difundir-se rapidamente e percorrer distâncias maiores na superfície do suporte. Isso permite que monômeros antes distantes se encontrem e coalesçam, levando a um aumento significativo do tamanho dos cristalitos. A elevação da temperatura no estado líquido (ex.: 300°C) intensifica ainda mais esse efeito: maior energia cinética e menor viscosidade aceleram a difusão e as colisões, resultando no crescimento abrupto observado no tamanho dos cristalitos. Portanto, a transição sólido-líquido do

precursor pode ser o fator chave que desencadeia a mudança de regime no crescimento dos cristalitos.³⁹

Porém como foi afirmado anteriormente, são apenas suposições, para se determinar a causa real da variação de tamanho de cristalito em função da temperatura, será necessário a realização de mais estudos sobre o mecanismo da reação de decomposição do acetilacetato de platina para este sistema no futuro.

5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foram capturadas fotografias de microscopia eletrônica de transmissão de um dos materiais sintetizados, apresentadas na Figura 11:

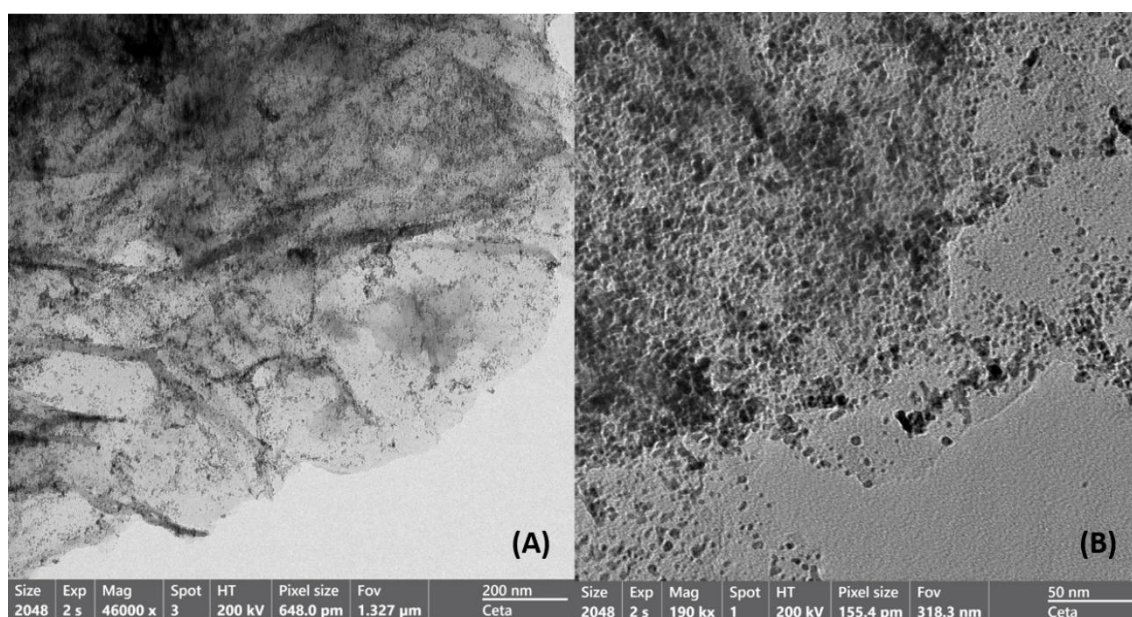


Figura 11 - Micrografias eletrônicas de transmissão do catalisador Pt/rGO com carga de 5% em massa de Pt sintetizado a 200 °C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

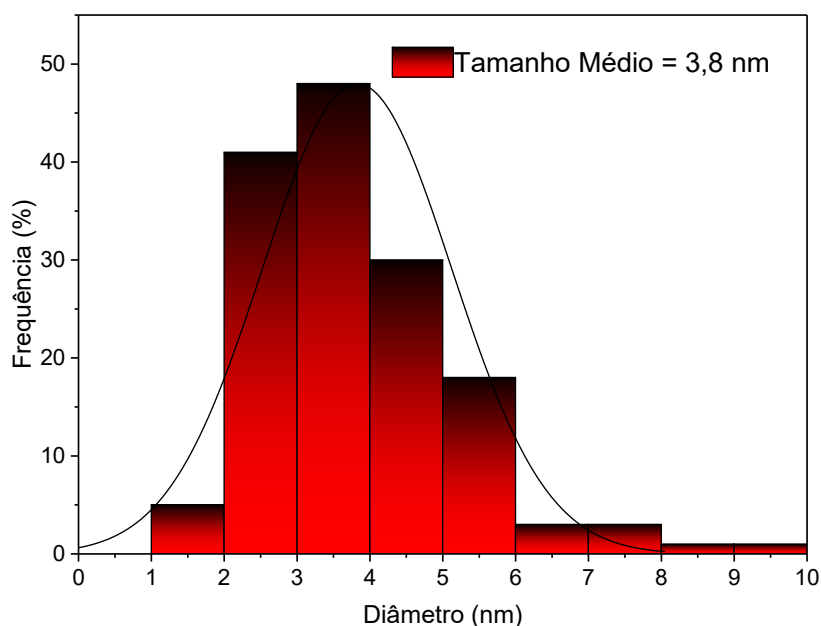


Figura 12 - Histogramas de distribuição de tamanho para o catalisador de GOPt 5% (200 °C), obtida a partir da micrografia TEM da Figura 11. A análise de distribuição de tamanho foi efetuada utilizando o programa ImageJ.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A Figura 11 (A) apresenta uma micrografia que revela a morfologia característica do óxido de grafeno reduzido (rGO), exibindo uma folha translúcida, com algumas regiões rugosas (dobras da fina folha de rGO) com partículas dispersas em sua superfície. A micrografia da Figura 11 (B) proporciona uma melhor visualização das partículas dispostas sobre o suporte, o que permitiu também efetuar a análise de distribuição de tamanho das mesmas.

O fato da técnica de DRX apresentar difratogramas com múltiplos sinais do metal (5 sinais característicos da platina) não significa necessariamente que as partículas são policristalinas, pois pela Lei de Bragg, a única forma de se gerar um único sinal, seria se fosse posicionado contra o feixe de radiação, um único monocristal em uma orientação específica. Mas na realidade a amostra consiste em um pó contendo múltiplas partículas do material de suporte contendo múltiplas nanopartículas metálicas dispostas em sua superfície em várias orientações diferentes, portanto, independentemente de se tratarem de múltiplas partículas policristalinas ou múltiplas partículas monocristalinas, em ambos os casos, iriam

difratar a radiação em diversos ângulos distintos, resultando em múltiplos sinais. Em resumo, a menos que se analisa-se uma única partícula individualmente, a técnica de DRX sozinha é incapaz de determinar se um conjunto de partículas são policristalinas ou monocristalinas, sendo necessário o apoio de outras técnicas em conjunto, como por exemplo, a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão para estimar o tamanho das partículas e compará-las ao tamanho de cristalito estimado.⁴⁰

Com base na análise de distribuição de tamanho da Figura 11, pode-se inferir que as partículas são monodispersas, possuindo uma distribuição relativamente estreita, com um tamanho médio de 3,8 nm de diâmetro. Tamanho este que é totalmente compatível com o tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer (Tabela 4). Então, sabendo-se que é fisicamente improvável o diâmetro de partícula ser inferior ao menor diâmetro de cristalito e uma vez que o diâmetro de cristalito estimado pela Equação de Scherrer e o diâmetro de partícula estimado pela distribuição de tamanho, se tratam, ambos de valores médios, pode-se supor que a porção média das partículas sejam monocristalinas.⁴¹ Claro que ainda podem existir partículas maiores que sejam policristalinas, porém isso não nega a afirmação anterior, de que partículas cujo tamanho seja coincidente com o tamanho de cristalito possam ser monocristalinas.

Porém, uma vez que a microscopia eletrônica de transmissão foi efetuada apenas para um material, tais suposições até o momento, se restringem apenas ao material de 200 °C analisado, sendo necessário efetuar as mesmas análises nos demais materiais.

5.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Figura 13 corresponde ao um Espectro de espalhamento Raman para o GO e rGO. Pode-se notar imediatamente a presença das bandas D (1330 cm^{-1}) e G (1592 cm^{-1}) nos espectros do GO (GO não tratado) e rGO (GO tratado), características de materiais de carbono.

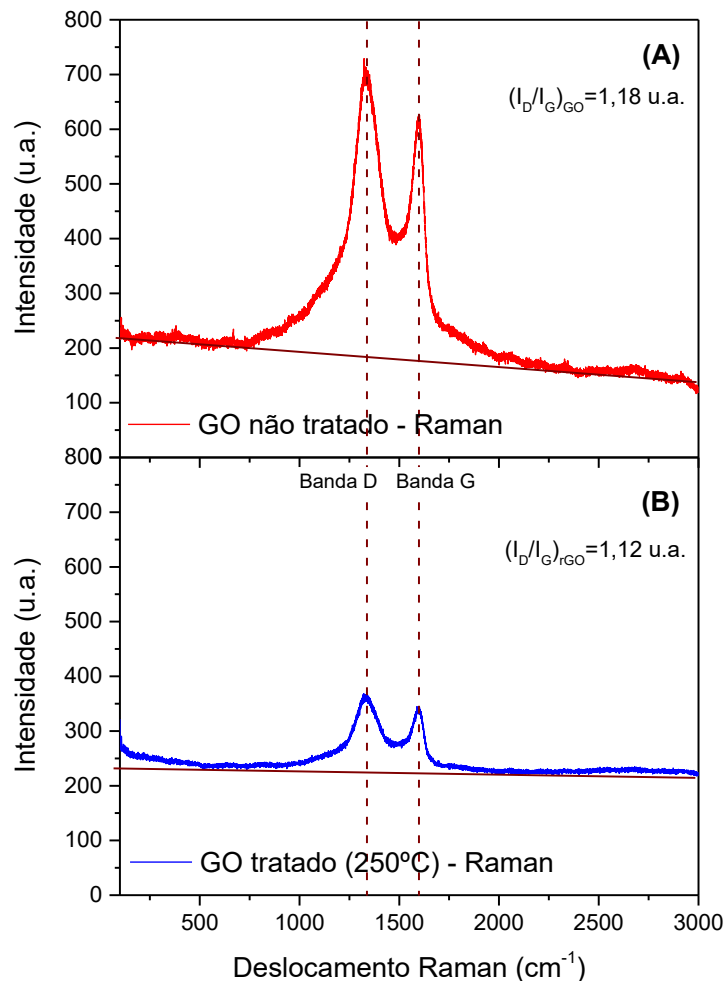


Figura 13 - Espectros de Espalhamento Raman de (A) Óxido de Grafeno (não tratado) e (B) Óxido de Grafeno Reduzido (tratado), efetuados com Laser de 633 nm, Tempo de Aquisição de 60 s, Acumulação igual a 2.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Como está visível na Figura 13, a banda G é comum para todas as formas de carbono sp² e surge do estiramento da ligação C-C, sendo formada a partir do espalhamento Raman de primeira ordem. A presença da Banda G nos espectros do GO e rGO confirma a organização planar dos carbonos na forma de folhas de grafeno. A banda D é proibida pela regra fundamental de seleção Raman $q=0$ e só é visível na presença de desordem na estrutura. Com a inserção de espécies oxigenadas, há uma intensificação na banda D e, assim, indicando a presença de grupamentos oxigenados na superfície dos materiais de carbono.^{42; 43} A Figura 4 no Subtópico 1.8 da Introdução pode auxiliar no entendimento da análise dos dados deste tópico.

$$\frac{I_D}{I_G}(GO) > \frac{I_D}{I_G}(rGO)$$

A razão de intensidade da banda D e G (I_D / I_G) pode ser uma estimativa indireta para determinar o grau de desordem da estrutura do material. Nota-se que o espectro do rGO apresenta um perfil similar ao do GO, porém com uma redução significativa da intensidade das bandas e principalmente, com uma alteração da razão I_D / I_G .^{42; 43} Após calcular a razão entre as bandas em ambos os materiais, pode-se inferir que a razão I_D / I_G para o GO de 1,18 é maior do que o valor de 1,12 do rGO, indicando que o GO de fato apresenta uma estrutura mais desorganizada do que o rGO, como o esperado, de acordo com o que se conhece dos materiais na literatura.

5.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 apresenta uma avaliação por Espectroscopia de Infravermelho em modo de reflectância total atenuada (ATR - *attenuated total reflectance*) do material suporte óxido de grafeno puro sem qualquer tratamento, óxido de grafeno puro aquecido em condições de síntese (250 °C) e o catalisador pronto de platina suportada em óxido de grafeno, feito em várias temperaturas. A Tabela 5 apresenta a atribuição de cada um dos sinais encontrados.

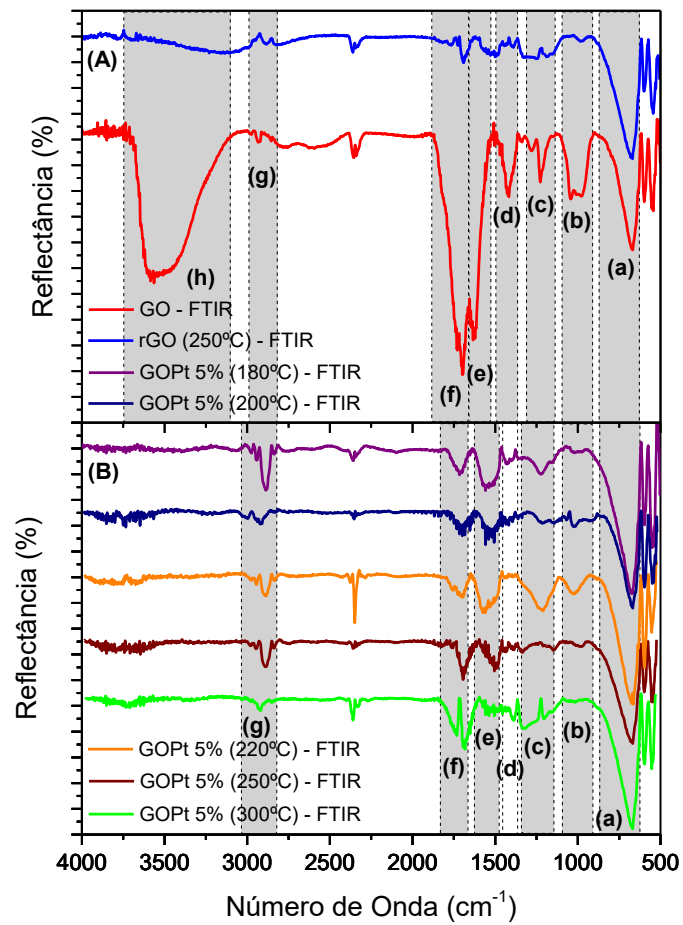


Figura 14 - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em modo ATR (de 4000 até 500 cm^{-1}) para o (A) GO puro não tratado, GO puro tratado e para (B) GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura). A deconvolução dos espectros foi efetuada utilizando o programa OriginPro 2016 64Bit.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Tabela 5 - Bandas de FTIR encontradas nos espectros para cada material grafênico, suas respectivas atribuições e intervalos correspondentes e os sinais presentes em cada material.

Bandas Encontradas		GO 100%			GO 95% - Pt 5%					
Banda	Atribuição	Início (cm ⁻¹)	Fim (cm ⁻¹)	Não Tratado	Tratado	(180°C)	(200°C)	(220°C)	(250°C)	(300°C)
(a)	δ C-H	630	874	X	X	X	X	X	X	X
(b)	v C-O (COOH)	910	1100	X						
(c)	v C-O (COC)	1138	1340	X	X	X		X		X
(d)	v C-OH	1366	1498	X						
(e)	v C=C	1476	1657	X	X	X	X	X	X	X
(f)	v C=O	1657	1885	X	X	X	X	X	X	X
(g)	v CH ₂	2820	3035		X	X	X	X	X	X
(h)	v O-H	3101	3747	X						

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

No espectro do GO (Figura 14 (A)), a larga banda (h) de 3400 à 3200 cm⁻¹ é associada às vibrações do estiramento O-H resultante da presença de grupos hidroxilas inerentes do próprio GO e de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Nas regiões de 1700 e 1600 cm⁻¹ existem bandas (f) e (e) referentes aos estiramentos das ligações C=O e C=C respectivamente.⁴⁴ A pequena banda (d) em 1500 a 1365 cm⁻¹ é associada às vibrações do estiramento C-OH resultante da presença de grupos hidroxilas inerentes do próprio GO. Nas regiões de 1200 e 1050 cm⁻¹ existem bandas (c) e (b) que se referem ao estiramento C-O para epóxi (C-O-C) e carboxila (COOH) respectivamente. Há a presença de bandas (a) em 870 e 680 cm⁻¹ associadas a angulação C-H.^{44; 45; 46; 47}

Nos espectros dos materiais aquecidos (tanto o rGO puro (Figura 14 (A)) como o GO-Pt (Figura 14 (B))), os sinais (h) e (d) correspondentes as ligações O-H e C-OH desaparecem completamente. Enquanto que o sinal (f) associado a C=O sofre grande perda de intensidade. Indicando uma total remoção de grupos hidroxilas e uma remoção da maioria dos grupos carbonila durante a etapa de aquecimento da síntese. A banda (g) em 2990 a 2820 cm⁻¹ associada a grupos CH₂ praticamente invisível no GO torna-se mais aparente nos materiais de GO aquecidos. Outra diferença que pode ser observada é que a banda (e) associada às ligações C=C dos carbonos constituintes da estrutura de grafeno, também é reduzida e sofre um aparente deslocamento da posição de 1660-1530 cm⁻¹ para 1630-1470 cm⁻¹. Que pode estar relacionado à diminuição da distância interplanar (verificada nos difratogramas de raio

X, em que o pico característico do grafite é restabelecido) resultante da etapa de aquecimento, gerando uma maior quantidade de carbonos sp^2 pelo empilhamento das folhas de grafeno.⁴⁵ E a banda (a) associada a ligação C-H se mantém intacta em todos os materiais. Outras bandas como (c) e (b) se apresentam de forma mais irregular e muito reduzida, aparentando estarem presentes em alguns materiais e em outros não, sem seguir um padrão aparente.

Em outras palavras as características do suporte de óxido de grafeno após a etapa de aquecimento da síntese se assemelham muito ao óxido de grafeno reduzido (rGO). Pode ser observado também que, entre as temperaturas de síntese aplicadas, não há diferença significativa entre os materiais aquecidos, o que confirma a ideia de que em temperaturas de 180 °C a 300 °C pelo período de 60 min, é suficiente para degradar os grupos oxigenados na mesma medida, como verificado nos diagramas de TG. Outro aspecto que pode ser observada é que presença ou ausência da platina não tem efeito sobre as propriedades do suporte em termos de grupos funcionais de GO após a síntese, em relação aos grupos funcionais ligados a estrutura.

5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

A Figura 15 (A-D) apresenta os espectros de XPS para os materiais de suporte puros (C 1s) e para os catalisadores (suporte + metal) (Pt 4f). As componentes e parâmetros de cada espécie atômica de carbono e platina foram respectivamente definidas com base na literatura.^{48; 49} Pode-se afirmar também que os perfis dos respectivos espectros são visualmente similares ao que foi encontrado nas fontes da literatura consultadas.

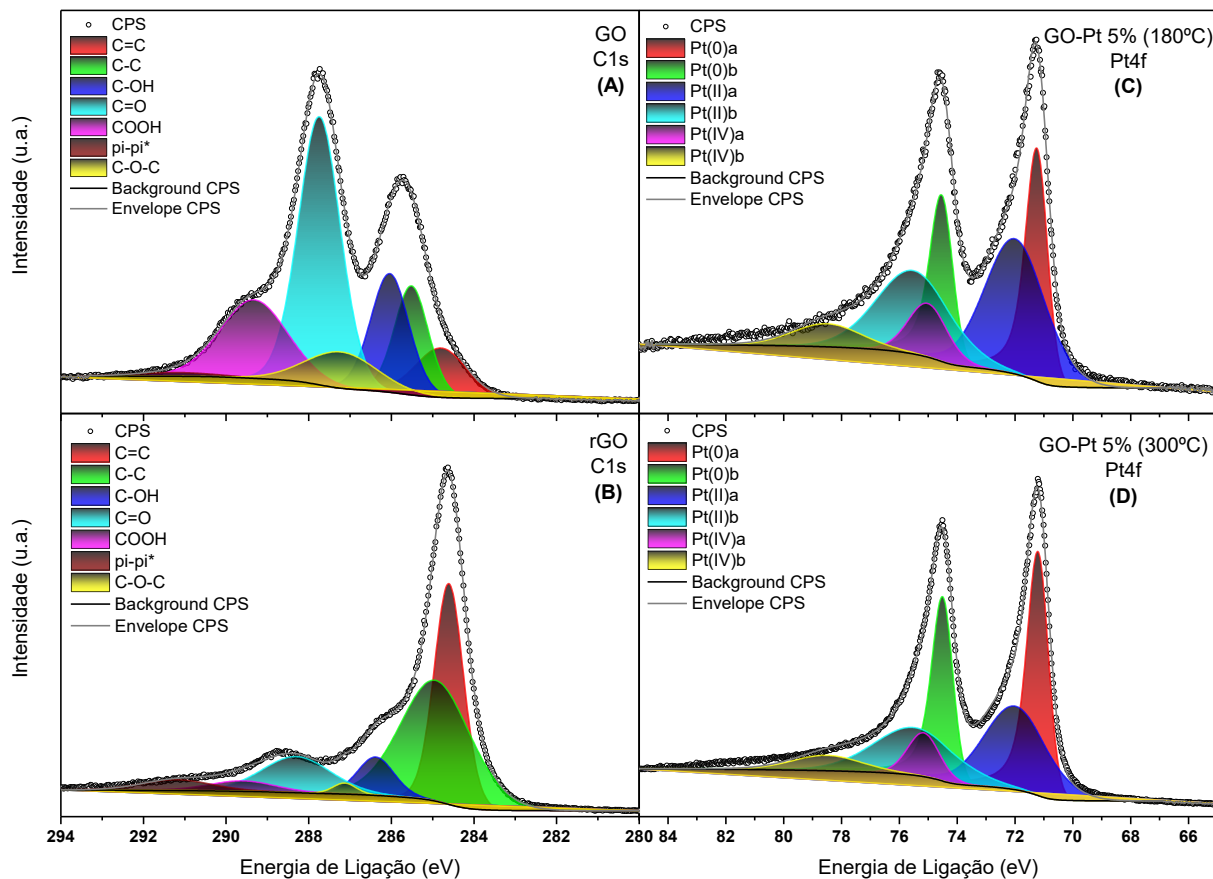


Figura 15 - Tem-se os espectros de XPS para C1s dos seguintes materiais: (A) GO não tratado puro E (B) GO tratado puro (representativo para todos os materiais de GO aquecidos). Tem-se os espectros de XPS para Pt4f dos seguintes materiais: (C) GO-Pt 5% 180 °C e (C) GO-Pt 5% 300 °C. Todos contendo a linha de base, função envelope e a curva experimental, além das componentes individuais, ajustados com base na literatura. A deconvolução dos espectros foi efetuada utilizando o programa CasaXPS.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Os espectros de C1s (Figura 15) para todos os materiais aquecidos de rGO (tanto o material de suporte puro como o suporte contendo o catalisador) se mostraram visualmente iguais, com pequenas diferenças, portanto, foi escolhido material de rGO 250 °C puro (GO 100% não tratado) como exemplo para representar todos e as diferenças de composição estão apresentadas na Tabela 6. Ao se comparar o espectro de C1s do GO (A) não tratado com o do GO tratado (B) é possível verificar uma notável diferença visual, indicando uma grande variação na composição atômica do material ao ser aquecido. Para os espectros de Pt4f também é possível visualizar uma diferença de área entre as componentes, evidenciando uma variação de proporção entre as diferentes espécies de platina.

A partir da deconvolução realizada nos espectros de XPS dos materiais foi possível determinar a proporção de cada uma das espécies de C e Pt presentes nos mesmos, utilizadas para construir a Tabela 6:

Tabela 6 - Quantidade em porcentagem atômica de cada espécie presente em cada um dos materiais estudados, obtidas por análise de XPS.

Espécie	GO 100%		GO 95% - Pt 5%				
	Não Tratado	Tratado	(180°C)	(200°C)	(220°C)	(250°C)	(300°C)
Pt 4f (% atômica)							
Pt (0)	0	0	36,6	48,1	41,2	44,0	48,0
Pt (II)	0	0	50,4	40,5	45,5	42,7	41,0
Pt (IV)	0	0	13,0	11,4	13,4	13,3	11,1
C 1s (% atômica)							
C=C	8,36	31,5	30,7	35,9	32,3	36,0	36,0
C-C	12,3	41,4	40,1	37,5	37,9	36,5	39,1
C-OH	15,1	6,85	6,15	4,64	7,80	5,15	6,06
C=O	37,4	12,1	12,0	12,3	12,8	13,9	11,8
COOH	17,5	3,30	3,30	2,49	2,95	1,98	2,82
pi-pi*	0,970	3,62	4,43	3,41	3,96	2,57	1,56
C-O-C	8,44	1,23	3,40	3,69	2,34	3,92	2,67

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Ao se observar a parte de C1s da Tabela 6 é possível verificar que ocorre uma grande variação na composição dos suportes ao serem aquecidos (entre o GO e o GO tratado). É possível constatar que entre os materiais aquecidos, independentemente do patamar de temperatura de síntese escolhido a composição de Carbono presente no suporte se mantém virtualmente constante, o que indica que o material de suporte possui alta estabilidade térmica dentro do intervalo de temperatura trabalhado. A mesma semelhança de composição pode ser observada para o material de suporte aquecido puro e os materiais aquecidos com platina, indicando que a presença da platina não afeta as propriedades material de suporte em questão de composição atômica.

Outro aspecto a ser notado é que as espécies de carbono mais abundantes (>10%) nos materiais aquecidos são pertencentes aos grupos C=C, C-C e C=O, que correspondem aos mesmos grupos (ou equivalentes) observados nos espectros de FTIR para os mesmos materiais, como mostra a Tabela 5. Indicando uma boa compatibilidade entre os resultados das técnicas de FTIR (Tabela 5) e XPS (Tabela 6).

Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho com experimento que explicassem completamente o comportamento dos materiais nesta análise de XPS, em relação a variação das espécies de Pt, portanto, as explicações a partir deste ponto, neste tópico consistem em suposições do autor com suporte de estudos sobre óxidos de platina da literatura.⁵⁰

A análise dos estados de oxidação da platina em função da temperatura de síntese a partir da Figura 16, construída a partir dos dados de XPS (região Pt4f da Tabela 6), demonstra que o aumento da temperatura de síntese promove um aumento quantidade de platina metálica (Pt^0), enquanto o teor de óxido de platina (II) (PtO) diminui proporcionalmente e o óxido de platina (IV) (PtO_2) mantém-se praticamente constante. Este comportamento está diretamente relacionado ao aumento do tamanho de cristalito com a temperatura (confirmado por DRX), que resulta em partículas maiores com menor área superficial específica, reduzindo assim a disponibilidade de átomos de Pt expostos na superfície (justamente os átomos mais suscetíveis à oxidação pelos grupos oxigenados residuais do processo de redução do material de suporte de GO) e vice-versa.

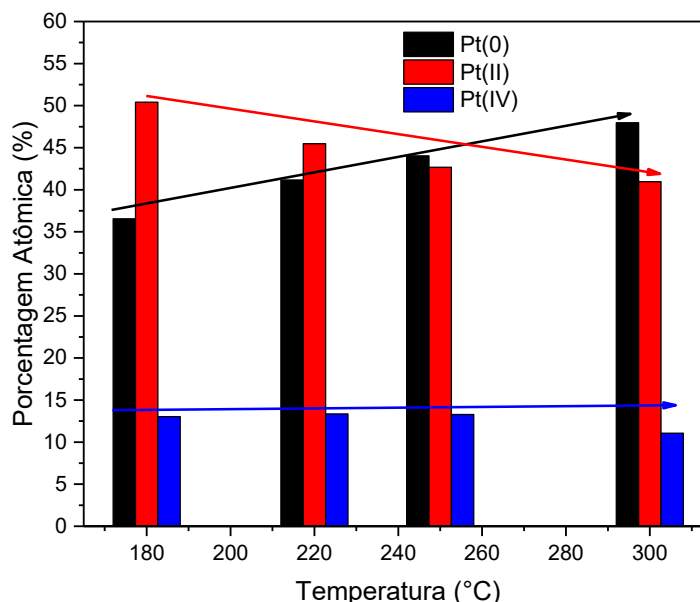


Figura 16 - Porcentagem atômica de cada espécie química de platina presente nos materiais sintetizados em diferentes temperaturas.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Assumindo que toda a platina (II) seja reduzida a platina metálica, para então sofrer oxidação por outras espécies oxigenadas para formar óxidos de platina, a constatação de que apenas a quantidade de Pt(II) varia com a temperatura, enquanto a de Pt(IV) permanece praticamente constante, pode ser explicada pela:

Barreira Energética Diferenciada: A oxidação de $Pt^0 \rightarrow Pt^{2+}$ envolve a remoção de apenas 2 elétrons, um processo energeticamente mais favorável em comparação com a oxidação direta para Pt^{4+} (requerendo 4 elétrons). A formação de Pt(IV) exigiria uma energia adicional para remover mais dois elétrons da camada d da platina, ou um mecanismo em etapas ($Pt^0 \rightarrow Pt^{2+} \rightarrow Pt^{4+}$), com barreiras cinéticas adicionais. Outro fator pode ser a questão da Labilidade do Pt(II): O estado Pt^{2+} é termodinamicamente menos estável que Pt^{4+} em muitos ambientes oxidantes, atuando como um intermediário reativo que pode ser facilmente reduzido a Pt^0 ou oxidado a Pt^{4+} , dependendo das condições locais (e.g., potencial químico do oxigênio no suporte). Já a Pt^{4+} , uma vez formado, tende a ser mais estável devido à sua configuração eletrônica (d^6) e maior afinidade com ligantes oxigenados. Ou seja, o principal motivo pelo qual o PtO_2 se mantém em quantidade constante é devido a elevada estabilidade deste composto em relação ao PtO e Pt nas condições trabalhadas (temperaturas abaixo de 550 °C além de estar presente em ambiente contendo oxigênio).⁵⁰

Outra possibilidade é que apenas uma parte da platina (II) seja reduzida a platina metálica enquanto que outra porção do material mantenha o mesmo grau de oxidação, sofrendo apenas uma troca de pares iônicos, isto é, o acetilacetato seja decomposto sem reduzir a platina (II) e a mesma forme óxidos PtO diretamente, ao reagir com outras espécies oxigenadas presentes no sistema. E da mesma forma uma outra fração menor da platina (II) pode ser ainda mais oxidada a platina (IV) também ao reagir com estas espécies oxigenadas.

Mais uma vez, se tratam apenas de suposições, sendo necessários realizar mais estudos sobre o mecanismo da reação de decomposição do acetilacetato de platina (II) para este sistema para determinar a causa exata deste fenômeno, no futuro.

5.7. Ensaios Eletroquímicos

5.7.1. Reação de Desprendimento de Hidrogênio

5.7.1.1. Voltametria Cíclica

Os materiais preparados foram avaliados por voltametria cíclica em para avaliar o comportamento eletroquímico geral. Em meio ácido de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em potenciais de 0,05 até 1,0 V (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm.

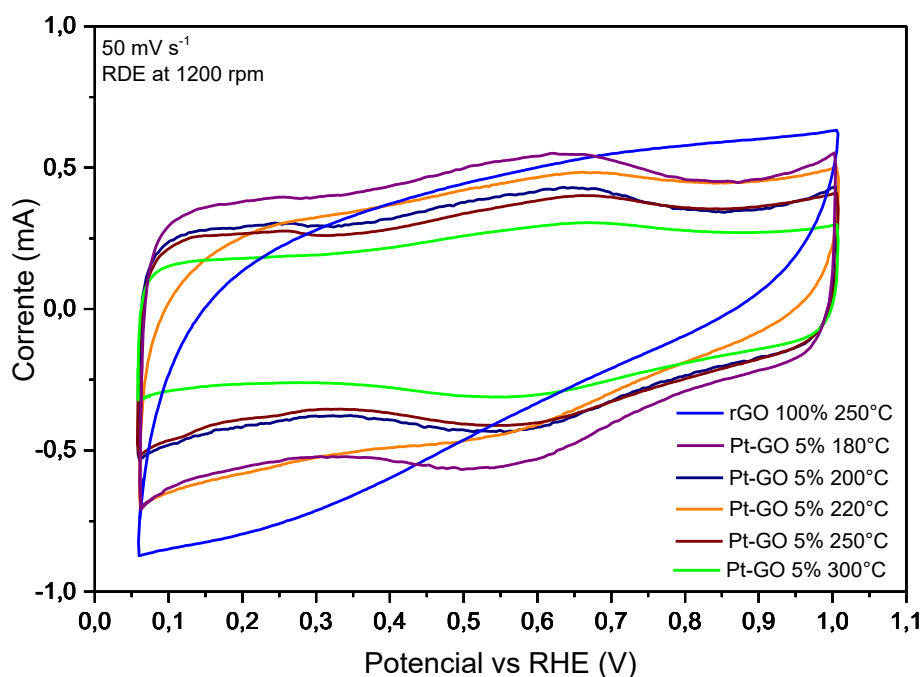


Figura 17 - Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) em meio aquoso de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de 0,05 até 1,0 V (vs. RHE) a 50 mV s^{-1} com rotação a 1200 rpm.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Na Figura 17 é possível visualizar uma dupla camada elétrica um pouco mais larga em relação a catalisadores convencionais de Pt em C, proveniente do suporte de rGO, que possivelmente está encobrindo os sinais da platina na região de 200 a 300 mV (que se encontra em concentração muito baixa), dificultando a visualização dos mesmos. Diante disso, pode-se inferir que, com exceção do material de suporte puro (rGO 100%), que apresenta um caráter mais resistivo, todos os materiais contendo platina se mostraram mais condutores. Também apresentam um perfil similar ao observado em outros materiais de catalisadores suportados em suportes a base de carbono, trabalhados na literatura.⁴⁹ É possível notar que com exceção do material de Pt-GO 5% 220 °C, existe uma tendencia seguida pelos materiais, em que

a corrente aumenta de forma gradativa conforme o tamanho de partícula diminui, indicando ser uma consequência de um aumento da área ativa da fase catalítica, uma vez que o teor de Pt nos materiais é o mesmo e a composição do material de suporte também é constante.

5.7.1.2. Cronoamperometria

Para avaliar a corrente de desprendimento de hidrogênio ao longo do tempo foram realizadas cronoamperometrias com potencial inicial de 200mV por 1,5 min para o potencial final de -400 mV por 30 min em meio ácido de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (vs. RHE) e com rotação a 1200 rpm.

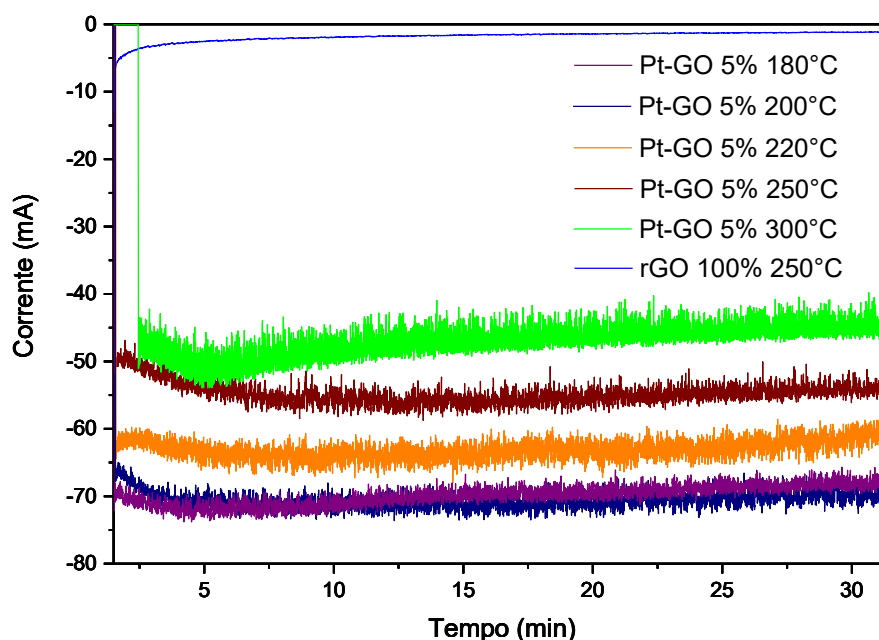


Figura 18 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV¹ (vs. RHE) por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

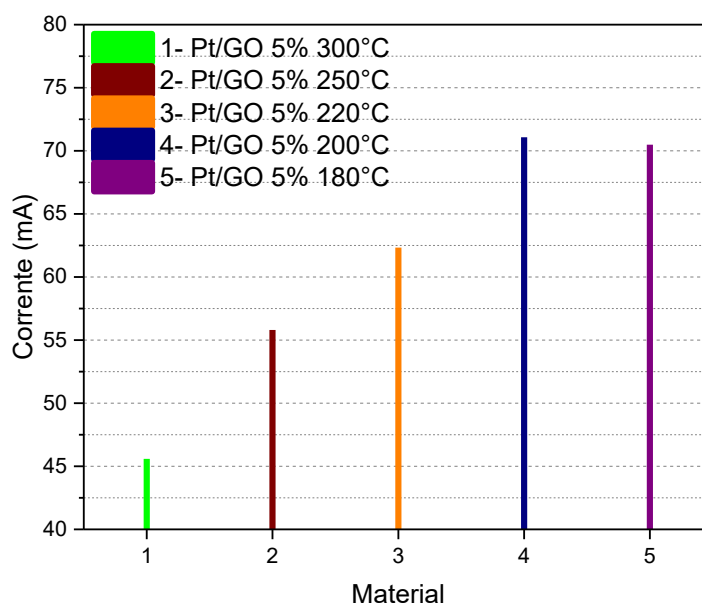


Figura 19 - Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 20 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Ao se observar as curvas de cronoamperometria na Figura 18, pode-se verificar uma progressão crescente da corrente à medida que a temperatura de síntese diminui, tendo-se o menor valor de corrente de aproximadamente $-0,045$ A em temperatura igual a 300 °C, chegando no valor máximo de aproximadamente $-0,071$ A em temperaturas abaixo de 200 °C e 180 °C, formando um patamar nessa região. A mesma tendência pode ser observada no gráfico de barras da Figura 19, no instante de 20 min. Sendo um indicativo de que a área ativa dos materiais aumenta com a diminuição da temperatura de síntese. E como foi verificado na sessão das medidas de DRX, o tamanho de cristalito das nanopartículas de platina diminui com a redução de temperatura, portanto, esse aumento da corrente em relação a redução de temperatura é totalmente esperado, uma vez que partículas menores possuem uma maior área de superfície do metal disponível para a adsorção e reação das espécies, resultando no aumento da corrente.

Em relação a estabilidade, todos os materiais aparentam ser altamente estáveis durante o período de 30 min. A intensidade constante das correntes ao longo dos 30 min indica, indica que o material não sofreu desativação, ou seja, as camadas não se degradam facilmente, sendo mecanicamente resistentes (não são danificadas pela produção massiva de hidrogênio gasoso) e sofrem um baixo grau de envenenamento de catalise.

Todas essas observações indicam que para a reação de desprendimento de hidrogênio, o aumento de atividade é proporcional apenas a área ativa da fase catalítica, não apresentando efeito de tamanho visível, como uma possível alteração do mecanismo reacional, por exemplo.

5.7.2. Reação de Oxidação de Amônia

5.7.2.1. Cronoamperometria

Para avaliar a corrente no processo de oxidação da amônia foram realizadas cronoamperometrias com potencial inicial de 100 mV por 2 min para diferentes potenciais por 3 minutos (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 mV respectivamente) em meio alcalino de KOH 0,1 mol L⁻¹ e NH₃ 0,5 mol L⁻¹ (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm.

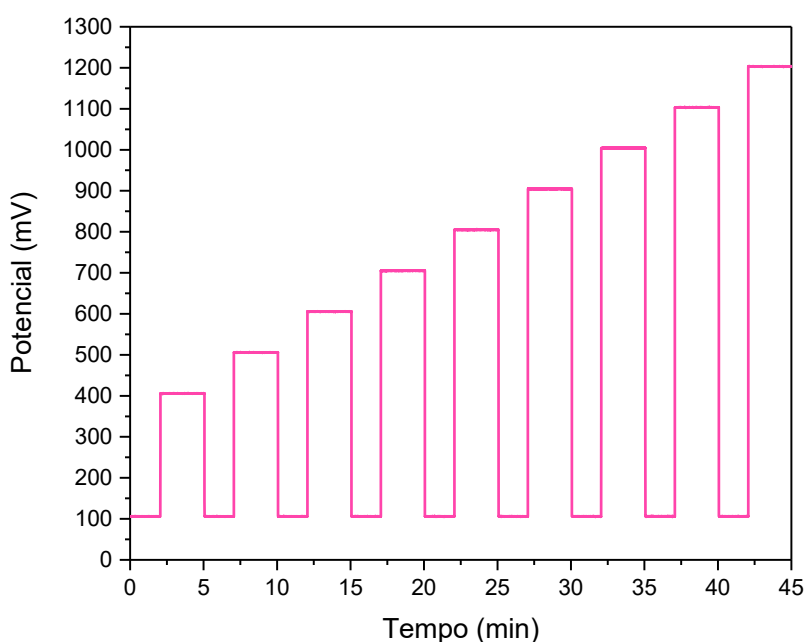


Figura 20 - Programa de potencial aplicado em todos os materiais, polarizando em 100 mV por 2 minutos e mantido em diferentes potenciais por 3 minutos (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 mV respectivamente).

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Algo que deve ser levado em consideração, é que o catalisador comercial de Pt/C utilizado como referência, possui uma proporção mássica de 20% de platina,

enquanto que os catalisadores sintetizados de Pt/rGO possuem uma proporção mássica real de aproximadamente 10% de platina (Tabela 2 da seção 5.1 de TG/DTG), apenas.

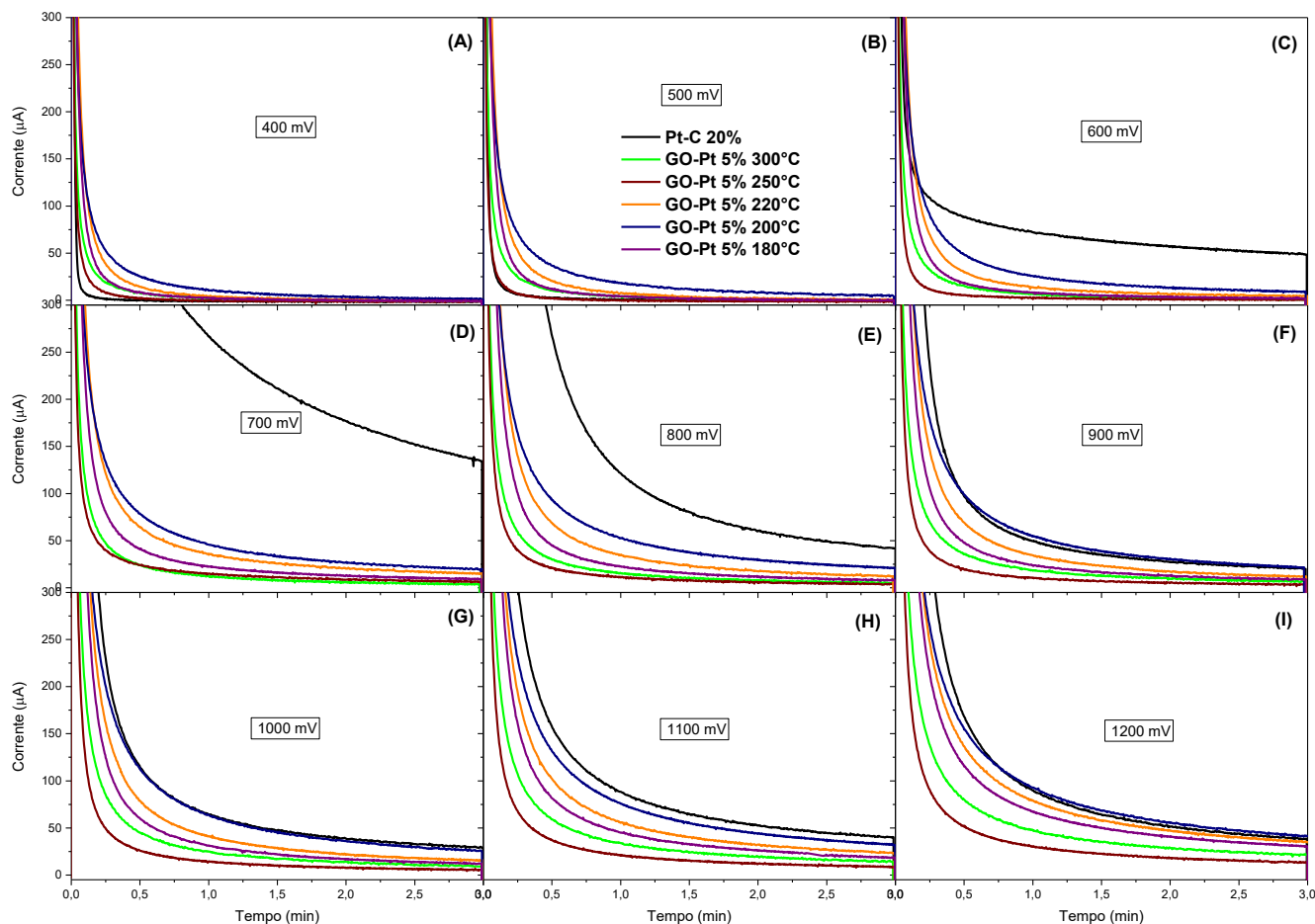


Figura 21 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de GO-Pt 5% com variação nas condições de síntese (temperatura) e do catalisador comercial de Pt-C 20% em meio aquoso de KOH 0,1 mol L⁻¹ e NH₃ 0,5 mol L⁻¹ (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm, seguindo o programa de potenciais da Figura 20.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Observando-se os gráficos de cronoamperometria da Figura 21, pode-se notar, de uma maneira geral que praticamente todos os materiais apresentam uma queda brusca de corrente logo após a polarização em quase todos os valores de potencial, porém ainda é possível notar também algumas particularidades mais sutis:

Na faixa de 400-500 mV, todos os catalisadores sintetizados apresentam uma redução de corrente menos pronunciada que o material de referência Pt/C 20%. Enquanto o Pt/C apresenta queda abrupta para valores próximos a zero (característicos apenas do carregamento da dupla camada elétrica), os materiais

desenvolvidos mantêm correntes residuais significativas por tempo prolongado, indicando atividade de oxidação de amônia mesmo nestes potenciais mais baixos. Este comportamento sugere que o sistema Pt/rGO promove um aumento da atividade catalítica devido a redução da barreira energética para iniciação do processo, causada pelo suporte. A diferença de atividade pode ser atribuída às interações metal-suporte específicas entre Pt e rGO, que se mostram mais eficientes em promover a oxidação que as interações Pt-C no catalisador convencional.

Agora na região próxima de 700 mV (de 600 a 800 mV), é indiscutível que o catalisador comercial possui um desempenho muito superior em todos os aspectos, apresentando valores de corrente maiores (tendo o desempenho máximo em 700 mV) além de apresentar uma estabilidade mais elevada também. Sendo assim, pode-se dizer que o catalisador comercial de Pt/C apresenta uma maior atividade catalítica do que os catalisadores sintetizados de Pt/rGO, para a oxidação de amônia, porém exclusivamente na faixa de potencial considerada ideal para eletroxidação da amônia, segundo a literatura.

Na faixa de potencial entre 900 e 1200 mV o catalisador comercial (Pt/C) apresenta uma acentuada diminuição de corrente, sendo igualado (em 1000 mV) e até superado (em 900 e 1200 mV) por alguns dos materiais sintetizados, particularmente pelo material Pt-GO 5% 200 °C. Em contraste, os catalisadores sintetizados exibem um aumento progressivo na magnitude das correntes à medida que o potencial se eleva. Esses resultados sugerem que os catalisadores sintetizados se tornam mais ativos em potenciais elevados, enquanto o catalisador comercial sofre significativa desativação acima de 800 mV. Esse fenômeno pode ser novamente associado às interações metal-suporte entre Pt e rGO, que parecem potencializar a atividade da platina mesmo em potenciais favoráveis à formação de óxidos superficiais, em comparação com o sistema Pt/C.

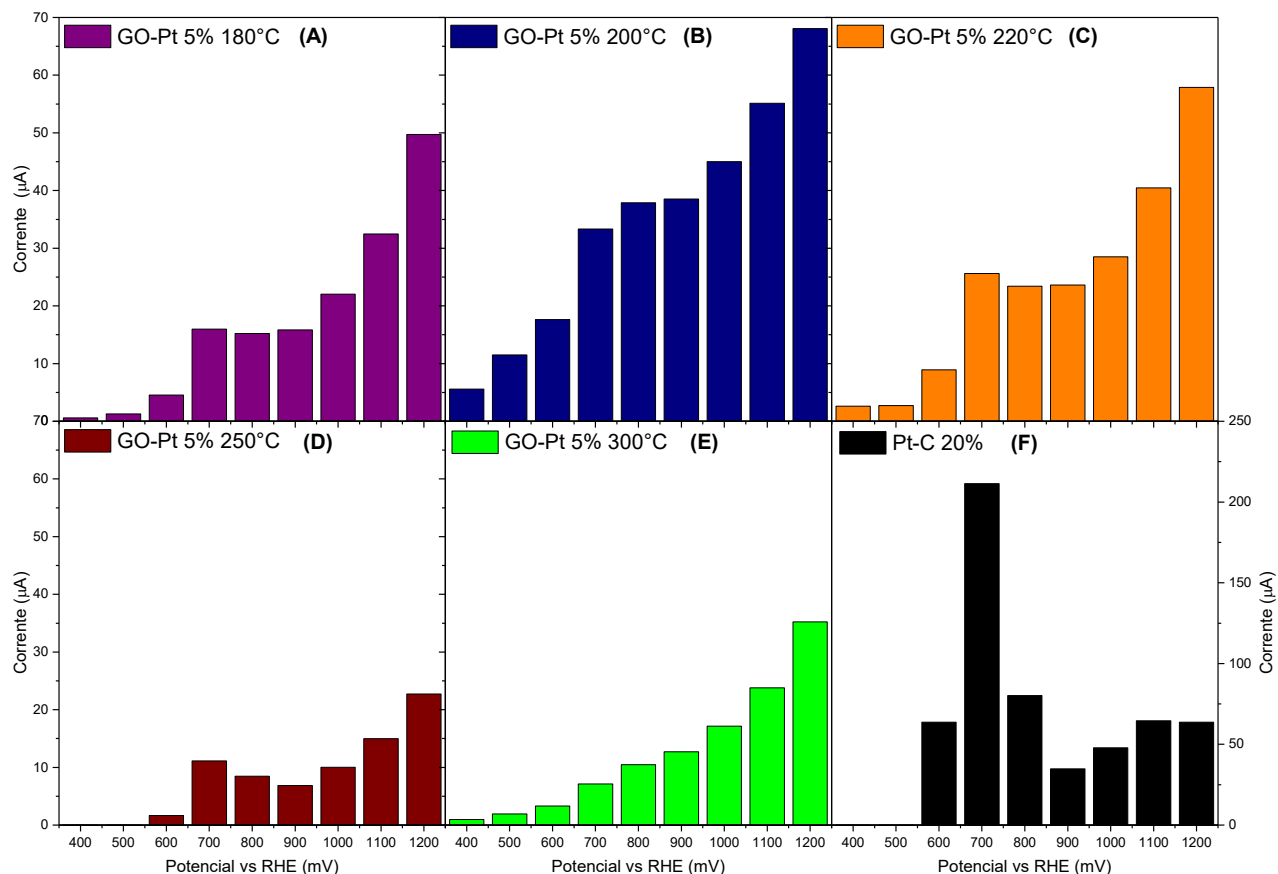


Figura 22 - Gráficos em barras (para cada material) representando a corrente em cada um dos respectivos potenciais após 1,5 minutos, meio aquoso de KOH 0,1 mol L⁻¹ e NH₃ 0,5 mol L⁻¹ (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Segundo a literatura, as propriedades da platina variam muito de acordo com o potencial aplicado, havendo uma variação na identidade das espécies de platina em sua superfície para cada região de potencial: De 400 a 600 mV tem-se predominantemente a platina metálica (Pt⁰); De 600 a 800 mV tem-se uma mistura de platina metálica (Pt⁰), hidróxido de platina (Pt-OH) e óxido de platina II (PtO); De 800 a 1000 mV tem-se uma mistura de hidróxido de platina (Pt-OH) e óxido de platina II (PtO) e o surgimento de óxido de platina IV (PtO₂); De 1000 a 1200 mV tem-se predominantemente óxido de platina IV (PtO₂) e alguns óxidos de platina não estequiométricos (PtO_x).^{9; 51; 52}

Os produtos à base de nitrogênio formados também se alteram de acordo com a região de potencial trabalhado, de acordo com a literatura: De 400 a 600 mV tem-se predominantemente a formação de nitrogênio molecular (N₂); De 600 a 800 mV ainda ocorre predominantemente formação de nitrogênio molecular (N₂), juntamente com a

formação de nitrito (NO_2^-); De 800 a 1000 mV ocorre principalmente a formação de óxidos de nitrogênio, sendo uma mistura de nitrito (NO_2^-) e óxido nitroso (N_2O) e um de nitrogênio molecular (N_2) com menor seletividade em relação a potenciais mais baixos; De 1000 a 1200 mV, além de nitrogênio molecular (N_2) com ainda menos seletividade e os óxidos já citados, ocorre a formação de nitrato (NO_3^-), devido a oxidação completa da amônia.^{9; 53}

Diferentemente do carbono Vulcan XC-72 que apresenta um baixo teor de oxigênio (<0,5% em massa), o rGO sintetizado apresenta uma proporção de grupos oxigenados consideravelmente superior, principalmente de grupos carbonila, conforme evidenciado pelas análises de FTIR (Tabela 5 da seção 5.5) e XPS (Tabela 6 da seção 5.6). Como discutido anteriormente, esses grupos atuam como sítios ativos para a nucleação e fixação das nanopartículas de platina. Cada nanopartícula também estabelece ligações simultâneas com múltiplos grupos oxigenados. Além disso, a presença do oxigênio nos grupos funcionais promove uma redistribuição da densidade eletrônica, retirando elétrons das espécies a ele ligadas, o que influencia as propriedades eletrônicas do metal suportado.

A interação $\text{rGO} \rightarrow \text{Pt}$ pode ocorrer através da sobreposição de orbitais metal-suporte entre os grupos oxigenados do rGO e orbitais da Pt. Em que os grupos oxigenados (como C=O, -OH) possuem orbitais π (*antiligantes*)* vazios e orbitais n (não ligantes) ricos em elétrons. Esses orbitais podem hibridizar com os orbitais de valência da Pt (principalmente os orbitais-d, como o d_{z^2} e d_{xz}/d_{yz}) na interface Pt-rGO. Por exemplo, o orbital π^* (C=O) do rGO aceita elétrons dos orbitais-d da Pt, reduzindo a densidade eletrônica nos orbitais-d (efeito de back-donation). Tendo como consequências para a Pt a modificação da banda-d, em que a hibridização eleva a energia dos orbitais-d preenchidos da Pt (ex.: d_{xy}), enquanto orbitais vazios (ex.: $d_{x^2-y^2}$) ficam mais acessíveis. Isso cria estados eletrônicos novos na interface, como orbitais híbridos Pt-O-C (importantes para ativação de moléculas).⁵⁴

O que gera um efeito sobre a adsorção de NH_3 (sobreposição de orbitais NH_3 e da Pt na superfície). A molécula de NH_3 possui um orbital molecular HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) localizado no nitrogênio: um orbital sp^3 com par eletrônico isolado. Para adsorver na Pt, esse orbital sp^3 (N) precisa se sobrepor a um orbital vazio ou parcialmente ocupado da Pt (ex.: d_{z^2}). A modificação do orbital da Pt afeta a adsorção do seguinte modo, a Pt fica com orbitais-d (como d_{z^2}) deficientes em elétrons (devido ao rGO), aumentando sua afinidade por doação de elétrons do NH_3

(orbital sp^3 do N). Isso fortalece a ligação σ (Pt \leftarrow N) (doação do par isolado do N para a Pt).^{54; 55}

Dessa forma, um dos fatores responsáveis a maior atividade do Pt/rGO em baixos potenciais (400-500 mV) pode ser o aumento de afinidade da Pt metálica por moléculas com pares de elétrons livres, causada pelos grupos oxigenados do rGO, que aumenta a adsorção de NH_3 e facilita a iniciação da reação. Mesmo em potenciais mais altos (>800 mV), onde a formação de óxidos de platina reduz o efeito de polarização, o Pt/rGO mantém atividade porque: (1) os grupos do suporte ainda exercem alguma modulação eletrônica, e (2) a Pt metálica (mais polarizável que íons) responde melhor a esses efeitos, enquanto o Pt/C sofre desativação rápida pela oxidação irreversível sem compensação eletrônica do suporte.

Enquanto que os diagramas de cronoamperometria da Figura 21 permitiam, praticamente, apenas verificar as diferenças entre os materiais sintetizados e o material de referência, analisando os gráficos de barras, na Figura 22, em que foram coletados valores de corrente no tempo de 1,5 min após cada salto de potencial, pode-se comparar os 5 materiais sintetizados diretamente entre si, com mais facilidade, além verificar o comportamento de cada material em diferentes potenciais.

Começando pelo material de referência (Pt-C 20% (F)), pode-se notar o comportamento compatível com o relatado na análise da Figura 21, tendo-se correntes nulas nos potenciais de 400 e 500 mV, um início de ativação repentina no potencial de 600 mV que aumenta muito em 700 mV, decai em 800 mV até 900 mV, começando a subir em 1000 mV e estabilizando em 1100 e 1200 mV. Apenas para enfatizar sobre como os materiais sintetizados se comportam de forma diferente deste catalisador e sobre como este perfil condiz com o que foi explicado anteriormente, sem nada mais a destacar.

Os três catalisadores sintetizados na Figura 22 (A, B e C) apresentam comportamentos eletroquímicos similares entre si, embora com diferenças na magnitude das correntes: i (Pt-GO 5% 180 °C) < i (Pt-GO 5% 220 °C) < i (Pt-GO 5% 200 °C). Todos exibem correntes baixas, porém não nulas, em 400–500 mV (diferentemente do Pt/C 20%), aumento acentuado entre 600–700 mV, estabilização em 800–900 mV e crescimento contínuo de 1000 mV até 1200 mV (valor máximo). Conforme evidenciado pela Tabela 4 e Figura 10, esses materiais compartilham tamanhos de cristalito próximos (~3,8 nm), considerados "pequenos" neste contexto. Essa similaridade estrutural sugere uma possível correlação entre o

mecanismo reacional e o tamanho dos cristalitos, indicando que partículas nesta faixa de tamanho promovem a ocorrência da reação de oxidação de amônia por um mesmo mecanismo específico.

Os catalisadores Pt-GO 5% 250 °C e 300 °C (D e E) apresentam comportamentos eletroquímicos distintos dos materiais com cristalitos menores (3,8-3,9 nm), sendo que o material sintetizado a 250 °C (~6,7 nm) mostra redução na intensidade das correntes, porém mantendo um perfil ligeiramente similar aos gráficos A, B e C, enquanto o catalisador preparado a 300 °C (~16,2 nm) exhibe aumento contínuo da corrente de 400 a 1200 mV. Esta transição gradual de comportamento - desde materiais com cristalitos pequenos (perfis similares), passando por tamanho médio (comportamento intermediário) até cristalitos grandes (resposta eletroquímica distinta) - evidencia uma relação direta entre o tamanho dos cristalitos e o mecanismo de oxidação de amônia. Os resultados demonstram que variações significativas nas dimensões dos cristalitos modificam fundamentalmente a cinética do processo, alterando os passos determinantes da reação e a estabilidade dos intermediários, o que se reflete nos diferentes perfis corrente-potencial observados para cada faixa de tamanho de partícula.^{56; 57}

Ainda não se conhece estes mecanismos muito menos sobre como eles se alteram em relação ao tamanho de cristalito do metal, nem mesmo pode-se comprovar isso no momento, consistindo apenas em suposições, sendo, portanto, um tópico para estudos futuros.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A mecanoquímica provou ser uma excelente metodologia para obter eletrocatalisadores nanoestruturados com propriedades moduladas dependendo dos parâmetros de síntese. O método mecanoquímico permitiu o controle sistemático do tamanho de partícula e do conteúdo de óxido variando as temperaturas de síntese. Propriedades de partículas como tamanho de cristalito, conteúdo de óxido e área de superfície ativa podem ser controladas sistematicamente variando as temperaturas de síntese. O suporte de GO é reduzido termicamente para rGO durante a deposição de Pt, mantendo as mesmas propriedades químicas e estruturais em todas as temperaturas testadas. Nos ensaios eletroquímicos, os materiais apresentam boa atividade catalítica para a redução de hidrogênio (medidas de corrente elevadas) com

tendências bem comportadas dependendo das propriedades físico-químicas dos materiais, principalmente em relação ao tamanho de cristalitos, enquanto que para oxidação de amônia, apesar de apresentarem valores de correntes relativamente baixos, demonstraram apresentar níveis significativos de atividade em regiões de potencial nas quais o catalisador comercial de referência demonstrou sofrer grande desativação e até mesmo atividade nula. Demonstrando que os catalisadores desenvolvidos neste trabalho podem ter aplicações em condições nas quais outros catalisadores convencionais não poderiam ser utilizados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LEON, M. N. **DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS COM MORFOLOGIA CONTROLADA PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE ELETROOXIDAÇÃO DA AMÔNIA**. SILVA, O. P. D. J. C. M. D. Niterói, RJ: TCC Bacharel em Química Industrial Universidade Federal Fluminense 2022.
- 2 ATILHAN, S. et al. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 31, p. 100668, 2021/03/01/ 2021. ISSN 2211-3398. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221133982030071X> >.
- 3 AIMIKHE, V. J.; EYANKWARE, O. E. Recent Advances in White Hydrogen Exploration and Production: A Mini Review. **Journal of Energy Research and Reviews**, v. 13, n. 4, p. 64–79, 04/24 2023. Disponível em: < <https://journaljenrr.com/index.php/JENRR/article/view/272> >. Acesso em: 2025/12/01.
- 4 SALMON, N.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R. Green ammonia as a spatial energy vector: A review. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, 06/07 2021.
- 5 DENVER, C. Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review. In: DRAGICA, M. (Ed.). **Hydrogen Energy**. Rijeka: IntechOpen, 2012. p.Ch. 13.
- 6 WANG, B. et al. Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 235, p. 107380, 2022/10/01/ 2022. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838202200220X> >.
- 7 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, 2005. ISSN 0100-4042.
- 8 ADLI, N. M. et al. Review—Ammonia Oxidation Electrocatalysis for Hydrogen Generation and Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 15, p. J3130, 2018/09/25 2018. ISSN 1945-7111. Disponível em: < <https://dx.doi.org/10.1149/2.0191815jes> >.
- 9 VENTURINI, S. I.; MARTINS DE GODOI, D. R.; PEREZ, J. Challenges in Electrocatalysis of Ammonia Oxidation on Platinum Surfaces: Discovering Reaction Pathways. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 16, p. 10835-10845, 2023/08/18 2023. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00677> >.

- 10 KULBAKOV, A. A. et al. Non-isothermal decomposition of platinum acetylacetonate as a cost-efficient and Size-Controlled Synthesis of Pt/C nanoparticles. **Catalysis Communications**, v. 117, p. 14-18, 2018/12/01/ 2018. ISSN 1566-7367. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736718303686> >.
- 11 DO, J.-L.; FRIŠČIĆ, T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, v. 3, n. 1, p. 13-19, 2017/01/25 2017. ISSN 2374-7943. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00277> >.
- 12 D'AMATO, R. et al. "Shake 'n Bake" Route to Functionalized Zr-UiO-66 Metal–Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, v. XXXX, 09/02 2021.
- 13 LIVAGE, J. Chimie douce: From shake-and-bake processing to wet chemistry. **New Journal of Chemistry - NEW J CHEM**, v. 25, p. 1-1, 01/01 2001.
- 14 BARIM, Ş. B. et al. Control of average particle size of carbon aerogel supported platinum nanoparticles by supercritical deposition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 94-103, 2017/06/01/ 2017. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181117300379> >.
- 15 JACKSON, C. et al. A quick and versatile one step metal–organic chemical deposition method for supported Pt and Pt-alloy catalysts. **RSC Advances**, v. 10, p. 19982-19996, 05/27 2020.
- 16 COQ, B. Metal-Support Interaction In Catalysis. In: (Ed.), 2000. p.49-71. ISBN 978-0-7923-6126-8.
- 17 XU, M. et al. Renaissance of Strong Metal–Support Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, n. 4, p. 2290-2307, 2024/01/31 2024. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jacs.3c09102> >.
- 18 ZHANG, W. et al. Strong Metal-Support Interactions: From Characterization, Manipulation to Application in Fischer-Tropsch Synthesis and Atmospheric CO₂ hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 16, n. 15, p. e202301623, 2024/08/12 2024. ISSN 1867-3880. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/cctc.202301623> >. Acesso em: 2025/08/13.
- 19 VU, T. H. T. et al. Synthesis of Pt/rGO catalysts with two different reducing agents and their methanol electrooxidation activity. **Materials Research Bulletin**, v. 73, p. 197-203, 2016/01/01/ 2016. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815301082> >.
- 20 KHINE, Y. et al. Functional Groups in Graphene Oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, 10/26 2022.
- 21 HUANG, X.-M. et al. Physical properties and device applications of graphene oxide. **Frontiers of Physics**, v. 15, 06/01 2020.
- 22 YADAV, S. et al. An Update on Graphene Oxide: Applications and Toxicity. **ACS Omega**, v. 7, n. 40, p. 35387-35445, 2022/10/11 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03171> >.
- 23 RAZAQ, A. et al. **Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications.** Materials. 15 2022.
- 24 ANJALI et al. Recent Advances in Functionalization of Graphene Oxide and Its Role in Catalytic Organic Transformations: A Comprehensive Review (2018–2024). **ChemistrySelect**, v. 10, n. 5, p. e202404742, 2025/02/01 2025. ISSN 2365-6549. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/slct.202404742> >. Acesso em: 2025/08/13.

- 25 EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, 07/21 2014.
- 26 SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019/03/01/ 2019. ISSN 2589-9651. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042> >.
- 27 LIU, W.; SPERANZA, G. Tuning the Oxygen Content of Reduced Graphene Oxide and Effects on Its Properties. **ACS Omega**, v. 6, p. 6195-6205, 03/09 2021.
- 28 GEETHA BAI, R. et al. Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. **International Journal of Nanomedicine**, v. 14, 07/24 2019.
- 29 SENGUPTA, I. et al. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 23, p. 4113-4122, 2018. ISSN 0884-2914. Disponível em: < <https://www.cambridge.org/core/product/2223269AB36FD90126DDFB0554D13703> >.
- 30 MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010/08/24 2010. ISSN 1936-0851. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/nn1006368> >.
- 31 RANJAN, P. et al. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. **Scientific Reports**, v. 8, 08/13 2018.
- 32 FARIVAR, F. et al. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505-513, 2021/07/01/ 2021. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622321004474> >.
- 33 GUO, Z. et al. Magnetic Graphene Oxide Nanocomposites: Nanoparticles Growth Mechanism and Property Analysis. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, 09/18 2014.
- 34 TUL AIN, Q. et al. The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 10, p. 901-911, 04/18 2019.
- 35 BANSAL, K.; SINGH, J.; DHALIWAL, A. S. Synthesis and characterization of Graphene Oxide and its reduction with different reducing agents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1225, n. 1, p. 012050, 2022/02/01 2022. ISSN 1757-899X 1757-8981. Disponível em: < <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1225/1/012050> >.
- 36 GUERREIRO JÚNIOR, Marco Roberto. Eletrocatalise sobre nanopontos de molibdênio ancorados em óxido de grafeno com propriedades seletivamente controladas. [S.l.]: Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2 maio 2024..
- 37 HERRERA-MÉNDEZ, H. D. et al. Carbon Supported Platinum Molybdenum Electro-Catalysts and Their Electro-Activity Toward Ethanol Oxidation. **International journal of electrochemical science**, v. 6, p. 4454, 06/01 2011.
- 38 GOODMAN, E. D. et al. Size-controlled nanocrystals reveal spatial dependence and severity of nanoparticle coalescence and Ostwald ripening in sintering phenomena. **Nanoscale**, v. 13, n. 2, p. 930-938, 2021. ISSN 2040-3364. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/D0NR07960J> >.

- 39 KOŠUTOVÁ, T. et al. Temperature-Driven Morphological and Microstructural Changes of Gold Nanoparticles Prepared by Aggregation from the Gas Phase. **ACS Omega**, v. 10, 05/19 2025.
- 40 LONDOÑO-RESTREPO, S. M. et al. Effect of the Nano Crystal Size on the X-ray Diffraction Patterns of Biogenic Hydroxyapatite from Human, Bovine, and Porcine Bones. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 5915, 2019/04/11 2019. ISSN 2045-2322. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42269-9> >.
- 41 UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111-123, 2013/11/01/ 2013. ISSN 1044-5803. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580313002556> >.
- 42 SCARDACI, V.; COMPAGNINI, G. **Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing**. **C**. 7 2021.
- 43 PERUMBILAVIL, S. et al. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. **Applied Physics Letters**, v. 107, p. 051104, 08/04 2015.
- 44 BRUSKO, V. et al. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. **Carbon**, v. 229, p. 119507, 2024/10/01/ 2024. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622324007267> >.
- 45 SUREKHA, G. et al. **FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method**. 2020.
- 46 TOLENTINO-HERNANDEZ, R. V. et al. One-step, low temperature synthesis of reduced graphene oxide decorated with ZnO nanocrystals using galvanized iron steel scrap. **Materials Research Express**, v. 8, n. 6, p. 065010, 2021/06/30 2021. ISSN 2053-1591. Disponível em: < <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ac0c9c> >.
- 47 KRISHNA, R. et al. Improved Reduction of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 423-430, 2015/01/01/ 2015. ISSN 2214-7853. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785315000504> >.
- 48 CHEN, X.; WANG, X.; FANG, D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 12, p. 1048-1058, 2020/07/19 2020. ISSN 1536-383X. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851> >.
- 49 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010/06/01/ 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530902299X> >.
- 50 NIU, Y. L. et al. Research on the Decomposition Experiment of PtO₂ in Air Environment. **Jiliang Xuebao/Acta Metrologica Sinica**, v. 39, p. 33-38, 01/22 2018.
- 51 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973/04/10/ 1973. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072873803079> >.
- 52 BURKE, L. D.; O'SULLIVAN, J. F. A study of the electrocatalytic behaviour of gold in acid using ac voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 11, p. 2087-2094, 1992/09/01/

1992. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869287126K>>.
- 53 GERISCHER, H.; MAUERER, A. Untersuchungen Zur anodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 25, n. 3, p. 421-433, 1970/05/01/ 1970. ISSN 0022-0728. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072870801036>>.
- 54 DEWAR, M. J. S. A Review of the π -Complex Theory. **Bulletin de la Société Chimique de France**, 1951.
- 55 FUKUI, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. **Science**, v. 218, n. 4574, p. 747-754, 1982.
- 56 ALIGHOLIZADEH K, N. et al. Unveiling the particle size effect and surface reactivity of Pt/C nanoparticles for ammonia electrooxidation using in situ infrared spectroscopy. **Industrial Chemistry & Materials**, v. 1, n. 4, p. 542-552, 2023. ISSN 2755-2608. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/D3IM00063J> >.
- 57 MUKERJEE, S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 537-548, 01/07 1990.