

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação de Química

Tiago Henrique Silva Madalena

**SÍNTESE DE CARBONOS POROSOS MODIFICADOS COM
NITROGÊNIO PARA SOLUÇÕES AMBIENTAIS:
captura de CO₂ e produção de H₂**

Belo Horizonte

2025

Tiago Henrique Silva Madalena

**SÍNTESE DE CARBONOS POROSOS MODIFICADOS COM
NITROGÊNIO PARA SOLUÇÕES AMBIENTAIS:**

captura de CO₂ e produção de H₂

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Luciano Andrey Montoro

Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

M178s
2025
T

Madalena, Tiago Henrique Silva.
Síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio para aplicações ambientais [manuscrito] : captura de CO₂ e produção de H₂ / Tiago Henrique Silva Madalena. 2025.
140 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.
Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 117-131.
Apêndices: f. 132-140.

1. Físico-química – Teses. 2. Síntese – Teses. 3. Niobatos – Teses. 4. Dióxido de carbono – Teses. 5. Materiais porosos – Teses. 6. Química verde – Teses. 7. Adsorção – Teses. 8. Água – Eletrólise – Teses. I. Montoro, Luciano Andrey, Orientador. II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Síntese de Carbonos Porosos Modificados com Nitrogênio Para Soluções Ambientais: Captura de CO₂ e Produção de H₂"

Tiago Henrique Silva Madalena

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora
UFMG

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Prof. João Paulo Campos Trigueiro
CEFET-MG

Belo Horizonte, 31 de outubro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 03/11/2025, às 13:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 03/11/2025, às 13:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 03/11/2025, às 13:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Campos Trigueiro, Usuário Externo**, em 03/11/2025, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Professor do Magistério Superior**, em 03/11/2025, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arlza de Oliveira Porto, Chefe de departamento**, em 05/11/2025, às 12:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 4686639 e o código CRC 2BB01F94.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para a conclusão desta importante etapa da minha formação. Primeiramente, aos meus orientadores, Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro e Profa. Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira, minha eterna gratidão. Agradeço imensamente pela orientação, pela paciência e pelo incentivo constante e por todos os ensinamentos compartilhados que foram fundamentais para o desenvolvimento e a qualidade desta tese.

Agradeço aos meus laboratórios de pesquisa, GRUTAM e GDDAE, pelo suporte técnico, científico e pelo companheirismo dos colegas. Estendo meus agradecimentos ao LABPEMOL(UFRN) e ao Centro de Microscopia (UFMG), pela essencial disponibilização de equipamentos e pelo auxílio fundamental nas análises realizadas. O desenvolvimento desta pesquisa só foi possível graças ao indispensável apoio financeiro. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (Processo 385229/2025-9), fundamental para minha dedicação ao projeto. Agradeço também à Fundação de Amparo à pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), (Processo APQ-02142-22), e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) (Projeto Transforma) pelo financiamento e apoio à pesquisa.

Aos meus amigos, Rubens, Rayane, Ana Luísa e Marília, obrigado por todo o apoio. Vocês foram meu suporte nos momentos difíceis, ouvindo meus desabafos e celebrando cada pequena vitória. A amizade e o incentivo de vocês tornaram a caminhada muito mais leve. A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta jornada, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio (NCs) utilizando uma rota de síntese livre de solventes e alinhada aos princípios da Química Verde, denominada mecanoquímica. Os materiais sintetizados foram avaliados em duas frentes: como adsorventes para a captura de CO₂ e como suportes para nanocompósitos de niobatos metálicos (NC14@NbX, X = Co, Cu, Ni, Mn) para a eletrólise da água. Inicialmente, os NCs foram obtidos utilizando resorcinol (precursor de carbono) e melamina (precursor de nitrogênio) pelo método mecanoquímico. Avaliou-se como a variação das proporções dos precursores afetam as propriedades texturais dos carbonos porosos. Os resultados indicaram que o composto MCN14 apresentou os melhores resultados texturais apresentando diâmetro médio (7,8 nm) e volume de mesoporos (0,24 cm³·g⁻¹) maiores. Na captura de CO₂, a incorporação com nitrogênio demonstrou ser fundamental para aumentar a afinidade química com o gás em baixas pressões, com o material MCN14 atingindo uma capacidade de 2,3 mmol·g⁻¹, superior ao carbono não dopado. Como suporte eletrocatalítico, MCN14 conferiu notável atividade e excepcional estabilidade aos nanocompósitos para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER), especialmente em meio básico. Os catalisadores NC14@NbMn e NC14@NbCo destacaram-se por sua cinética favorável e, crucialmente, mantiveram desempenho estável por 100 horas de operação contínua. A durabilidade foi atribuída aos sítios de nitrogênio do suporte, que atuam como pontos de ancoragem, prevenindo a agregação e a lixiviação da fase ativa. Assim, este estudo valida uma rota de síntese sustentável para a produção de materiais de carbono, demonstrando o papel duplo do nitrogênio como sítio ativo para adsorção de CO₂ e como estabilizador para fases eletrocatalíticas, abrindo caminho para o desenvolvimento de sistemas de baixo custo e alta durabilidade para aplicações ambientais e de energia.

Palavras chaves: descarbonização; carbonos porosos modificados com nitrogênio; niobatos; captura de CO₂; eletrólise da água; produção de hidrogênio.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of nitrogen-doped porous carbons (NCs) using a solvent-free synthesis route aligned with the principles of Green Chemistry, known as mechanochemistry. The synthesized materials were evaluated on two fronts: as adsorbents for CO₂ capture and as supports for metal niobate nanocomposites (NC14@NbX, where X = Co, Cu, Ni, Mn) for water electrolysis. Initially, the NCs were obtained by the mechanochemical method using resorcinol (carbon precursor) and melamine (nitrogen precursor). The effect of varying the precursor proportions on the textural properties of the porous carbon was evaluated. The results indicated that the MCN14 compound showed the best textural results, exhibiting an average diameter (7.8 nm) and mesopore volume (0.24 cm³·g⁻¹). In CO₂ capture, nitrogen doping proved to be fundamental in increasing chemical affinity with the gas at low pressures, with the MCN14 material reaching a capacity of 2.3 mmol·g⁻¹, higher than undoped carbon. As electrocatalytic support, the MCN14 conferred remarkable activity and exceptional stability to the nanocomposites for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction(OER), especially in basic media. The NC14@NbMn and NC14@NbCo catalysts stood out for their favorable kinetics and, crucially, maintained stable performance for 100 hours of continuous operation. Durability was attributed to the support's nitrogen sites, which act as anchor points, preventing aggregation and leaching of the active phase. Thus, this study validates a sustainable synthesis route to produce carbon materials, demonstrating the dual role of nitrogen as an active site for CO₂ adsorption and as a stabilizer for electrocatalytic phases, paving the way for the development of low-cost, highly durable systems for environmental and energy applications.

Keywords: decarbonization; nitrogen-doped porous carbons; niobates; CO₂ capture; water electrolysis; hydrogen production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação do método rígido utilizando SBA-15 como molde para a produção do material CMK-3.....	21
Figura 1.2 - Representação das fórmulas estruturais mínimas dos surfactantes F127, P123 e F108; b) Representação geral da organização estrutural de copolímeros triblocos.	23
Figura 1.3 - Representação das fórmulas estruturais das principais fontes de carbono utilizadas nas metodologias livre de solvente (fenol, resorcinol, floroglucinol) e do agente de reticulação formaldeído.....	24
Figura 2.1 - Esquema de síntese mecanoquímica para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.....	41
Figura 2.2 - Esquema de síntese solvotérmica <i>in situ</i> para os compostos NC14@NbXs.	42
Figura 3.1 - (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.....	59
Figura 3.2 - Representação das diferentes formas de loop de histerese e como elas estão correlacionadas com a morfologia de poros, a) histerese tipo H1; b) histerese tipo H2a destacando o efeito do bloqueio de poros; c) histerese H2b destacando efeito menor do bloqueio de poros; d) histerese H2a mostrando efeito de cavitação.....	60
Figura 3.3 - (a) curvas TG e (b) curvas DTG para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs obtidos em atmosfera de ar sintético.	66
Figura 3.4 - Espectros Raman obtidos o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.	67
Figura 3.5 - Difrátogramas obtidos para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.	68
Figura 3.6 – (a) Espectros de varredura das amostras MC e MCN14; Espectros de alta resolução e ajuste de pico do material MCN14, (b) C1s, (c) N1s e (d) O1s.	69
Figura 3.7 – Micrografias eletrônicas de varredura para (a) MC e (d) MCN14. Micrografias eletrônicas de transmissão para (b), (c) MC e (e), (f) MCN14.....	71
Figura 3.8 - Isotermas de adsorção de CO ₂ de materiais a 298 K (a) entre 0 e 1,0 bar, (b) entre 0 e 10 bar.	73
Figura 3.9 - Isotermas de adsorção-dessorção de CO ₂ do (a) MC, (b) MCN12, (c) MCN14 e (d) MCN16 a 298 K.....	76
Figura 3.10 - Isotermas de adsorção de CO ₂ a 273, 283 e 298 K para MCN14; (b) Q _{st} de adsorção de CO ₂ para MC e MCN14 derivado das isotermas de adsorção experimentais a 273 e 298 K.	77

Figura 3.11 - (a) Estudo cíclico de adsorção de CO ₂ para MCN14 a 273 K; (b) Curvas de isoterma de adsorção e seletividade de MCN14 para CO ₂ /N ₂ a 298K.....	79
Figura 3.12 - Os dados de adsorção de isoterma do MCN14 a 298 K foram ajustados por três modelos de isothermas de adsorção.....	80
Figura 4.1- Difratogramas de raios-X obtidos para os nanocompósitos sintetizados a partir da incorporação do suporte MCN14:(a)NC14@NbCo;(b)NC14@NbMn;(c)NC14@NbCu; (d)NC14@NbNi.	86
Figura 4.2 - Micrografias eletrônicas de varredura para os nanocompósitos (a)NC14@NbNi,(b) NC14@NbCo, (c) NC14@NbMn, (d) NC14@NbCu.....	88
Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas de transmissão e micrografias de alta resolução (HRTEM) dos nanocompósitos: (a)NC14@NbNi, (b)NC14@NbCo, (c)NC14@NbMn, (d)NC14@NbCu.....	89
Figura 4.4 -(a) curvas de decomposição térmica para os suportes obtidas em atmosfera oxidante de ar sintético.	90
Figura 4.5 – (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ para os nanocompósitos obtidas após síntese solvotérmica com etilenoglicol a 200 °C por 24 horas e tratamento térmico à 700 graus em N ₂ . (b) Distribuição de poros obtido pelo método BJH.....	91
Figura 4.6 - Espectros Raman para NC14@NbXs sintetizados via reação solvotérmica e tratamento térmico a 700 °C em atmosfera inerte de N ₂ e para o suporte MCN14.....	94
Figura 4.7- Desempenho da HER obtidas pelas curvas de polarização corrigidas com a compensação ôhmica de 0,9% <i>i</i> R em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.	96
Figura 4.8 - Gráficos do sobrepotencial(η)em função do logaritmo da densidade de corrente [$\log(J)$], para os nanocompósitos NC14@NbX avaliados em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.....	97
Figura 4.9 - Desempenho da OER obtidas pelas Curvas de polarização corrigidas com a compensação ôhmica de 0,90% <i>i</i> R em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.	99
Figura 4.10 - Gráficos do sobrepotencial(η) em função do logaritmo da densidade de corrente [$\log(J)$], para os nanocompósitos NC14@NbX avaliados em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.....	100
Figura 4.11 - Gráficos de Nyquist para os NC14@NbXs aplicados para HER em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.	102

Figura 4.12 - Gráfico de Nyquist para os NC14@NbXs aplicados para OER em (a) solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e (b) solução de 1M de KOH.	103
Figura 4.13 - Diagrama de Bode para (a) NC14@NbCo, (b)NC14@NbCu, (c)NC14@NbMn e (d)NC14@NbNi aplicados à HER em meio básico.....	105
Figura 4.14 - Diagramas de Bode para o meio alcalino para (a) NC14@NbCo, (b)NC14@NbCu, (c)NC14@NbMn e (d)NC14@NbNi aplicados à HER em meio básico ..	106
Figura 4.15 -Diferença entre as densidades de corrente anódica e catódica em função da velocidade de varredura para a determinação da C _{DL} para os nanocompósitos NC14@NbXs em (a)meio básico e em (b)meio ácido.....	107
Figura 4.16 - Análise cronopotenciométrica a 25 mA·cm ⁻² em 1 M KOH por um regime de 100 h para NC14@NbCo para (a) HER e (b) OER.....	110
Figura 0.1 - Diagrama de Bode para HER em meio ácido H ₂ SO ₄ (0,5 mol·L ⁻¹)	136
Figura 0.2 - Diagrama de bode para OER em meio ácido H ₂ SO ₄ (0,5 mol·L ⁻¹).....	137
Figura 0.3 - Voltamogramas obtidos em um intervalo de velocidade de varredura de 20-120 mV.s ⁻¹ para os compostos (a) NC14@NbCu, (b) NC14@NbNi, (c) NC14@NbMn (d) NC14@NbCo para a obtenção da capacitância de dupla camada em meio ácido	138
Figura 0.4 - Voltamogramas obtidos em um intervalo de velocidade de varredura de 20-120 mV.s-1 para os compostos (a) NC14@NbCu, (b) NC14@NbNi, (c) NC14@NbMn (d) NC14@NbCo para a obtenção da capacitância de dupla camada em meio básico.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificações de cores do hidrogênio segundo as fontes primárias e os processos utilizado para sua obtenção.....	31
Tabela 3.1 - Análise elementar dos materiais de carbonos porosos obtidos pelo método mecanoquímico.....	58
Tabela 3.2 - Parâmetros texturais obtidos para os compostos obtidos pela análise de fisissorção de nitrogênio: área superficial específica (A_{BET}) obtida por BET; diâmetro médio de poro (DP) e volume de mesoporos (V_{meso}) obtido pelo método BJH; área superficial externa(A_{ext}), Área superficial dos microporos (A_{micro}) e volume de microporos (V_{micro}) obtidos pelo método t-plot.....	62
Tabela 3.3 - Resumo da análise de XPS dos espectros de alta resolução C1s, N1s e O1s para o carbono poroso MCN14.	70
Tabela 3.4 - Capacidade de adsorção de CO ₂ para as pressões absolutas 1 bar e 10 bar.	73
Tabela 3.5 - Parâmetros obtidos da aplicação dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Toth à adsorção de CO ₂ para MCN14.....	81
Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos pela análise de fisissorção de nitrogênio: área superficial específica (A_{BET}) por BET; diâmetro médio de poro (DP) e volume de mesoporos (V_{meso}), BJH; volume de microporo (V_{micro}), área externa ($A_{externa}$) e área de microporos (A_{micro}) por t-plot. Percentual das fases oxidadas obtidos pela decomposição térmica dos nanocompósitos. ..	92
Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos η_{10} , b e J_0 obtidos para HER em ambos os meios para os nanocompósitos NC14@NbX.	97
Tabela 4.3 Parâmetros cinéticos η_{10} , β e J_0 obtidos para OER em solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ e solução de 1M de KOH para os nanocompósitos NC14@NbX.....	101
Tabela 4.4 - Parâmetros eletroquímicos calculados para os materiais estudados em meios ácido e alcalino.	108
Tabela 4.5 - Análise Comparativa dos Parâmetros Eletrocatalíticos para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) de Diferentes Nanocompósitos Suportados em Carbono e Outros materiais.....	113
Tabela 0.1 - Resultados de ajuste do método BET para todos os materiais. Faixa de seleção: 0,05 a 0,25 p.p ₀ ⁻¹	135
Tabela 0.2 - Resultados de ajuste do método t-plot para todos os materiais. Faixa de seleção: 0,07 a 0,30 p.p ₀ ⁻¹	135

Tabela 0.3 - Parâmetros obtidos a partir da regressão linear das curvas obtidas da corrente capacitiva em relação a velocidade de varredura em meio ácido.....	138
Tabela 0.4 - Parâmetros obtidos a partir da regressão linear das curvas obtidas da corrente capacitiva vs. velocidade de varredura em meio básico	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANO: Oxalato niobato de amônio

BET: Área superficial (Brunett-Emmer-Teller)

BJH: Análise de Barret, Joyer, Halenda

CCS: Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage*)

CNs: Carbonos modificados com nitrogênio

CNTP: Condições normais de temperatura e pressão

COP: Conferência das Partes

COP26: Conferência das partes de 2021

CP: Cronopotenciometria

CTAB: Brometo de hexadeciltrimetilamônio

CV: Voltametria Cíclica

DCE: Dupla Camada elétrica

E: Potencial aplicado

E^o : Potencial de eletrodo padrão

E_{eq} : Potencial de equilíbrio das reações

E_t^o : Potencial Termodinâmico

E_a : Energia de Ativação

ECSA: Área eletroquimicamente ativa

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

GEE: Gases do efeito estufa

HER: Reação de Evolução de Hidrogênio (do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*)

IEA: Agência Internacional de Energia

IPCC: Painel intergovernamental para as alterações climáticas

iR: Resistência Ôhmica

IUPAC: União Internacional da Química Pura e Aplicada

LSV: Voltametria de varredura linear (do inglês *Linear Sweep Voltammetry*)

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MOFs: Estruturas metal-orgânicas

NCs: Carbonos porosos modificados com nitrogênio

NOAA: Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos EUA

OER: Reação de Evolução de Oxigênio (do inglês *Oxygen Evolution Reaction*)

OMS: Organização Mundial da Saúde

ORR: Reação de redução de oxigênio

PAN: Poliacrilonitrila

PANI: Polianilina

PEI: Polietilenimina

PNUMA: Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

RHE: Eletrodo de Hidrogênio Reversível (do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*)

R_{trans}: Transporte de massa

TG: Análise Termogravimétrica

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

ΔG^o : Energia Livre de Gibbs Padrão

η : Sobrepotencial

η_a : Sobrepotencial anódico

η_c : Sobrepotencial catódico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 CARBONOS POROSOS MODIFICADOS COM NITRÔGENIO (CNS)	20
1.1 Carbonos porosos	20
1.2 Carbonos porosos modificados com nitrogênio	25
1.3 Aplicações ambientais dos CNS	27
1.3.1 Captura de CO ₂	28
1.3.2 Produção eletrocatalítica de H ₂	30
1.4 Objetivos	38
1.5 Justificativa	38
2 METODOLOGIA	40
2.1 Síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio	40
2.2 Síntese dos nanocompósitos de metais de transição	41
2.3 Caracterização estrutural dos materiais sintetizados	42
2.3.1 Difração de Raios-X	42
2.3.2 Fisissorção de nitrogênio	43
2.3.3 Análise Elementar(CHN)	43
2.3.4 Espectroscopia Raman	43
2.3.5 Análise termogravimétrica	44
2.3.6 Microscopia Eletrônica	44
2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X	44
2.4 Aplicação dos MCNs para captura de CO ₂	45
2.5 Estudo eletrocatalítico para a produção de H ₂	47
2.5.1 Preparo dos eletrodos de trabalho	48
2.5.2 Voltametria de Varredura Linear	48
2.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	53
2.5.4 Área eletroquimicamente ativa	56
2.5.5 Cronopotenciometria	57
3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO PARA CAPTURA DE CO₂ DOS COMPOSTOS MC E MCNS	58
3.1 Caracterização estrutural dos compostos MC e MCNs	58

3.2	Aplicação dos carbonos porosos na captura de CO ₂	73
3.3	Conclusões parciais	83
4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO DOS NANOCOMPOSITOS NA PRODUÇÃO DE H₂	85
4.1	Caracterização estrutural dos nanocompósitos.....	85
4.2	Caracterização eletrocatalítica dos nanocompósitos	94
4.2.1	Resultados obtidos pela técnica de LSV	95
4.2.2	Resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	101
4.2.3	Determinação da área eletroquimicamente ativa (ECSA).....	107
4.2.4	Estudo de estabilidade pela técnica de cronopotenciometria	109
4.3	Conclusões parciais	111
5	CONCLUSÕES FINAIS	115
	REFERÊNCIAS	117
	APÊNDICE	132
	APÊNDICE A: ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO.....	132
	APÊNDICE B: ARTIGOS EM DESENVOLVIMENTO.....	133
	APÊNDICE C: RESUMOS APRESENTADOS EM CONGRESSO.....	134
	APÊNDICE D: RESULTADOS COMPLEMENTARES.....	135

INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a evolução no uso da energia desempenhou um papel fundamental na melhoria das condições de vida e no desenvolvimento da civilização. Historiadores afirmam que a formação do que hoje chamamos de sociedade só começou entre 1,8 milhão e 300 mil anos atrás, quando um de nossos antepassados, o *Homo erectus*, passou a dominar e usar o fogo.^{1,2}

Apesar de o uso da energia ter sido direcionado para o avanço antropológico desde a antiguidade, foi com a Primeira Revolução Industrial, no século XVIII, que houve um avanço tecnológico significativo. Impulsionada pela demanda industrial inglesa, a exploração de carvão mineral e o desenvolvimento de máquinas a vapor deram origem à atual era dos combustíveis fósseis²⁻⁵.

Essa classe de combustíveis recebe este nome devido ao seu processo de formação, que ocorre a partir da deposição e sedimentação de matéria orgânica que, sob determinadas pressões e temperaturas, se forma em camadas profundas do solo ou dos oceanos. Além do carvão mineral, constituem esta classe o gás natural, o petróleo e seus derivados, sendo este último o grande responsável por consolidar o modelo socioeconômico da era contemporânea.^{6,7} Apesar de todo o avanço registrado ao longo dos últimos séculos, o seu uso excessivo acarretou diversos problemas ambientais relacionados às mudanças climáticas.^{6,8}

Embora o termo “aquecimento global” seja amplamente conhecido, ele não é o mais preciso para descrever a totalidade dos problemas ambientais que enfrentamos, pois foca apenas no aspecto inicial de uma crise muito mais ampla. De fato, o aquecimento do planeta é um dos principais causadores da crise ambiental e é causado principalmente pela intensificação do efeito estufa devido à emissão dos chamados gases do efeito estufa (GEE). Os primeiros esforços globais para a mitigação dos problemas ambientais criados pela utilização dos combustíveis fósseis datam de 1972 com a Conferência das Nações Unidas sobre o Homem e o Meio Ambiente em Estocolmo, que resultou na Declaração de Estocolmo e na criação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).⁹

Cinco décadas depois, o mundo testemunha a crescente urgência de abordar as mudanças climáticas e seus impactos devastadores. Os acordos e tratados internacionais, como a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas estabelecida na Rio-92, o Protocolo de Quioto e o Acordo de Paris, representaram esforços contínuos para conter o aquecimento global e promover o desenvolvimento sustentável.⁹

Na conferência das partes de 2021(COP26, da sigle em inglês, *Conference of parties* 26), realizada em Glasgow, 200 países estabeleceram metas ambiciosas, incluindo a redução de emissões de GEEs em 45% até 2030 e a busca pela neutralidade de carbono até 2050, acelerando a transição para fontes de energia sustentáveis e limpas.³

Dentre os GEEs, o dióxido de carbono (CO₂) é o mais abundante. Segundo a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos EUA (NOAA), a concentração de CO₂ na atmosfera terrestre, que se manteve em uma média de aproximadamente 280 ppm durante o período pré-Revolução Industrial, atingiu um novo patamar. Durante uma das mais recentes medições globais, realizada em junho de 2025, os valores encontrados foram de 426,81 ppm.¹⁰

Essa concentração atual, a mais alta em pelo menos 2 milhões de anos, torna ainda mais urgentes as conclusões do último relatório síntese do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), publicado em 2023.¹¹ De acordo com o painel, para que as temperaturas médias sejam mantidas em 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais, será necessário realizar reduções profundas, rápidas e sustentadas nas emissões de GEE em todos os setores ao longo desta década. A urgência desse chamado foi reforçada por eventos recentes, já que 2024 foi o primeiro ano calendário completo em que a temperatura média global ultrapassou este limite, sinalizando que a janela de oportunidade está se fechando. Para isso, o relatório propõe uma abordagem de desenvolvimento resiliente ao clima, que integra medidas de adaptação às mudanças climáticas com ações para reduzir as concentrações e novas emissões de CO₂.^{11,12}

Para alcançar estes objetivos, a pesquisa e desenvolvimento de soluções ambientais têm se concentrado em três áreas:

- (1) Desenvolvimento de novos biocombustíveis, que são fontes energéticas obtidas a partir de matérias-primas orgânicas, como plantas e resíduos agrícolas.
- (2) Captura e conversão de CO₂ em combustíveis de maneira limpa, o que tem o potencial de mitigar o aumento de suas concentrações na atmosfera, ao mesmo tempo em que produz combustíveis mais sustentáveis.
- (3) Utilização do hidrogênio (H₂) como combustível renovável e sustentável.

Em relação aos dois últimos campos de pesquisa, os carbonos porosos são uma classe de materiais que tem se destacado. Esses materiais apresentam características estruturais e superficiais que favorecem o processo físico de adsorção de gases e processos catalíticos. Além disso, é possível utilizar fontes de carbono que sejam ambientalmente sustentáveis, como biomassa.^{13–15}

Para que os carbonos porosos sejam eficientes na captura de CO₂ e em processos catalíticos relacionados à produção de H₂, é necessário que esses materiais apresentem não apenas uma alta capacidade adsorptiva, mas também seletividade para interagir com as moléculas de interesse. Essa seletividade pode ser alcançada por meio da funcionalização de sua superfície, seja pela inserção de heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio ou pela incorporação de outras espécies ativas, como óxidos metálicos e niobatos, formando compósitos. Dentre essas opções, o nitrogênio se destaca por suas propriedades químicas únicas que favorecem a captura de CO₂ e no caso da produção de H₂ tem se destacado a obtenção de nanocompósitos a partir da incorporação simultânea com heteroátomos e óxidos metálicos.^{16,17}

Diante disso, neste trabalho serão exploradas a síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio a partir de biomassa e aplicação dos materiais produzidos na captura de CO₂ e na produção de H₂.

No capítulo 1 será apresentado um panorama sobre os carbonos porosos modificados com nitrogênio, suas propriedades físico-químicas, seus métodos de síntese bem como sua possível aplicação para os processos em questão. Também serão apresentados os objetivos da pesquisa.

No capítulo 2 serão detalhados os métodos de síntese utilizados para produzir os materiais. Além disso, serão descritos os métodos empregados para os estudos de adsorção.

No capítulo 3 serão discutidos os resultados relacionados à caracterização estrutural dos carbonos incorporados com nitrogênio, bem como sua aplicação para o processo de captura de CO₂.

No capítulo 4 serão discutidos os resultados relacionados à caracterização físico-química dos materiais produzidos a partir da incorporação de óxidos metálicos no material que apresentou melhores parâmetros estruturais, bem como a sua aplicação para a produção de H₂.

No capítulo 5 será apresentada uma conclusão geral e perspectivas sobre o trabalho.

1 CARBONOS POROSOS MODIFICADOS COM NITRÓGENIO (CNS)

1.1 Carbonos porosos

O carbono é o elemento químico que serve de base para a vida terrestre devido a sua capacidade de se combinar consigo mesmo e com outros elementos por meio de três tipos distintos de hibridização. A configuração eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$ e ele pode formar ligações híbridas nos formatos sp^3 , sp^2 e sp . Esse fenômeno resulta na formação de diversas estruturas sólidas de carbono com propriedades bastante distintas.¹⁸

Algumas dessas estruturas incluem: os nanotubos de carbono, tubos cilíndricos compostos por átomos de hibridização sp^2 que conferem propriedades mecânicas excepcionais e condutividade elétrica; o grafite, conhecido por suas camadas planas de átomos organizados em uma estrutura hexagonal com ligações σ (sp^2) e ligações π deslocalizadas; e o grafeno, uma única camada de grafite com estrutura bidimensional hexagonal, famoso por suas propriedades eletrônicas e mecânicas extraordinárias. Aliadas às suas propriedades notáveis, o baixo custo de produção e a abundância de fontes na Terra, como a biomassa, tornam esses compostos excelentes para diversas aplicações.¹⁹ Uma classe de materiais de carbono que vem se destacando nas últimas décadas é a dos chamados carbonos porosos.^{18,20}

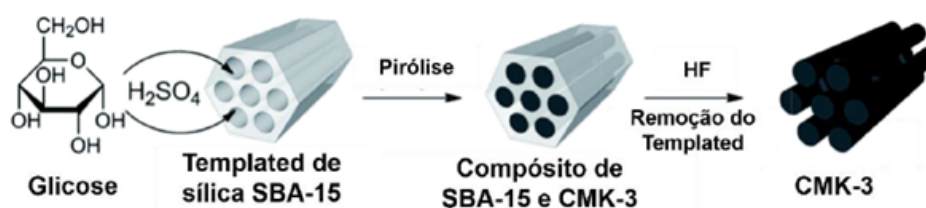
Esses materiais, como o próprio nome já diz, possuem uma estrutura constituída por uma rede de poros de tamanhos variados cuja presença confere propriedades superficiais específicas, como uma alta área superficial, condutividade elétrica e térmica e excelente estabilidade química e mecânica. Essas características os tornam interessantes para aplicação em diversas aplicações tecnológicas. Dentre elas destacam-se as aplicações energéticas, tais como conversão e armazenamento de energia, além de processos de separação, adsorção e catálise.²¹⁻²⁵

A morfologia desses poros também pode influenciar as características dos materiais obtidos. Eles podem conferir aos materiais propriedades de peneiramento, permitindo que certas moléculas passem através deles enquanto outras sejam retidas, proporcionando uma certa seletividade. De acordo com as definições da IUPAC, os poros podem ser classificados como microporos quando seu diâmetro é menor que 2 nm, macroporos quando seu diâmetro é maior que 50 nm e entre eles encontram-se os mesoporos.^{21,26}

A síntese de carbonos porosos engloba diversos métodos dentre eles destaca-se métodos envolvendo o uso de moldes rígidos (*Hard template*) durante o processo de síntese, enquanto o segundo método se concentra na formação de porosidade através da auto-organização dos próprios precursores de carbono recebendo o nome de moldagem flexível (*Soft template*).²¹ Reportada pela primeira vez por Ryoo *et al.*(1999)²⁷, a síntese pelo método de molde rígido ganhou destaque na literatura devido à obtenção de poros ordenados a partir do uso da sílica mesoporosa MCM-48²⁷. Desde então, moldes baseados em sílica e zeólitas têm desempenhado um papel fundamental neste processo.^{22,28}

Este processo é iniciado com a impregnação ou revestimento dos poros do molde rígido com precursores que após o processo de síntese, se transformarão na estrutura de carbono desejada. Em seguida esta mistura é submetida a altas temperaturas, o que promove a polimerização da cadeia carbônica como mostrado na figura 1.1^{21,27}

Figura 1.1 - Representação do método rígido utilizando SBA-15 como molde para a produção do material CMK-3.



Fonte : Retirada de Silva (2022)²⁹

Após a etapa de polimerização, é necessária a remoção do molde. Para moldes de sílica é utilizado ácido fluorídrico (HF), enquanto para aqueles baseados em alumina, empregam-se soluções concentradas de hidróxido de sódio (NaOH).²⁹

Com isso, o volume anteriormente ocupado pela sílica torna-se os poros dentro do carbono, dando origem aos materiais de interesse. Este método tem como vantagem a obtenção de uma variedade de estruturas porosas apenas modificando o modelo de sílica original.²¹ Entretanto, esse método apresenta desvantagens consideráveis, dentre as quais se destacam: a síntese em várias etapas (preparação e eliminação subsequente do molde), a natureza do precursor de carbono, o grau e o método de infiltração e o uso de reagentes altamente corrosivos para a remoção do molde.^{30,31}

O método de molde flexível surgiu como uma alternativa de síntese ambientalmente vantajosa, uma vez que elimina a etapa final de remoção. Este método utiliza moldes mais maleáveis, como os surfactantes, que são substâncias químicas com a propriedade de reduzir a tensão superficial. Devido a essa característica, o processo se baseia na auto-organização dessas espécies, que pode ocorrer de duas maneiras: pela formação de cristais líquidos que servem como molde para o precursor, ou pela auto-organização a partir da interação entre o surfactante e a molécula precursora.^{22,30,31}

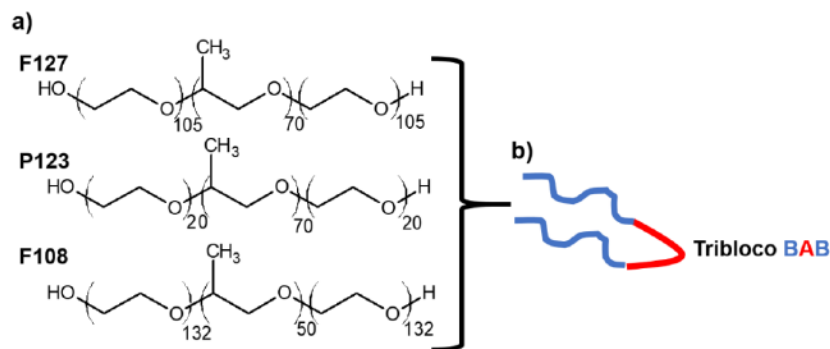
Em sequência, deposita-se o precursor inorgânico ao redor destas interfaces auto-organizadas dando origem a uma arquitetura porosa organizada, fundamentada na interação eletrostática entre o surfactante e o precursor utilizado. O material final poroso é obtido pela remoção do surfactante.³¹

Além do surfactante, este método requer o uso de um agente de reticulação, responsável por direcionar a formação dos poros. Em um sistema catalisado por ácido ou base, ocorre a formação de micelas, seguida pela polimerização do precursor ao redor delas. Em seguida, o polímero resultante é aquecido a uma temperatura suficiente para a eliminação do surfactante. Posteriormente, o aquecimento prossegue para temperaturas mais elevadas, sob atmosfera inerte, resultando na carbonização e na formação dos materiais de interesse.³¹

É importante destacar que a seleção cuidadosa de surfactantes é de grande importância, garantindo uma interação harmoniosa com os demais precursores e sua subsequente remoção eficaz do sistema. Os primeiros estudos utilizavam, o brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) para esta função.²⁹ Contudo, os carbonos gerados exibiram porosidades altamente desorganizadas, o que resultou em uma vasta dispersão de tamanhos de poros e no colapso de mesoestruturas.³¹

Essa baixa qualidade porosa foi justificada por alguns fatores, como baixa interação entre o surfactante e fonte carbônica, um processo de polimerização de difícil controle e a dificuldade em eliminar as micelas.³¹ Na busca de novas alternativas ao CTAB, uma classe de copolímeros em tribloco comercialmente conhecidos como Plurônicos, ganhou destaque nos estudos. Estes compostos consistem em macromoléculas constituídas por dois segmentos poliméricos exteriores idênticos entre si e um segmento central diferente deles. A figura 1.2 representa alguns componentes dessa classe.³²

Figura 1.2 - Representação das fórmulas estruturais mínimas dos surfactantes F127, P123 e F108; b) Representação geral da organização estrutural de copolímeros triblocos.

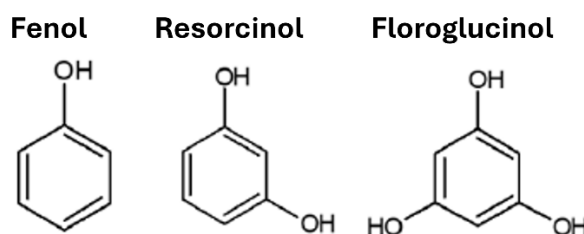


Fonte: Retirada de Silva (2022) ²⁹

A estrutura de um copolímero tribloco é formada por um segmento central (A) e dois segmentos externos (B). Um dos surfactantes Plurônicos mais utilizados, devido ao seu baixo custo, é o F127, cuja fórmula é PEO₁₀₅PPO₇₀PEO₁₀₅. Neste composto, o segmento central é formado por óxido de polipropileno (PPO), enquanto os segmentos externos são compostos por óxido de polietileno (PEO).³²

No que diz respeito às fontes de carbono, é comum a utilização de compostos fenólicos, como Fenol, Resorcinol e Floroglucinol, devido à sua capacidade de interagir com as cadeias de óxido de polietileno (PEO) presentes nos surfactantes. Essa interação é mediada por ligações de hidrogênio e é aprimorada pela presença de um agente de ligação, tipicamente o formaldeído³²⁻³⁵. Entre esses compostos, o Resorcinol se destaca como um dos precursores de carbono mais empregados. Isso se deve à sua maior reatividade em comparação com o fenol e à sua maior acessibilidade em termos de custo em relação ao floroglucinol^{31,36}. As estruturas químicas desses precursores são apresentadas na Figura 1.3.

Figura 1.3 - Representação das fórmulas estruturais das principais fontes de carbono utilizadas nas metodologias livre de solvente (fenol, resorcinol, floroglucinol) e do agente de reticulação formaldeído.



Fonte: retirado de Silva(2022)²⁹

Recentemente, diversos estudos têm destacado a adoção de abordagens flexíveis que dispensam o emprego de solventes orgânicos ou meios aquosos. Esta metodologia é referida como síntese livre de solvente ou mecanoquímica, na qual os precursores são misturados em estado sólido, seja utilizando um almofariz ou através de um moinho.³⁶⁻³⁹

Após a completa mistura, o composto resultante é então transferido para um reator, onde passa por um tratamento térmico em uma atmosfera inerte. Esse tratamento térmico normalmente envolve pelo menos duas etapas distintas de aquecimento, com taxas de incremento de temperatura relativamente baixas ($1-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)³⁶⁻⁴⁰

A primeira dessas etapas ocorre tipicamente em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e serve, principalmente, para a remoção do surfactante. Já a segunda etapa, que ocorre acima dos $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, é responsável tanto pela carbonização quanto pela formação da estrutura porosa.³⁹ Como vantagens pode-se destacar que nenhum resíduo líquido é gerado e que a etapa de polimerização dos precursores é acelerada. Para efeito de comparação, nas metodologias de moldagem flexível convencional, a primeira etapa consiste na polimerização da fonte de carbono, que pode levar de horas a dias, e somente depois o material é carbonizado.^{14,15}

No método mecanoquímico, todas as etapas ocorrem mais rapidamente dentro de um forno ou reator, onde é possível controlar características texturais como o tamanho médio e a distribuição dos poros do carbono mesoporoso, variando a proporção entre o precursor de carbono e o surfactante (p/s).^{38,39,41} Os mesmos precursores empregados em abordagens flexíveis clássicas são frequentemente adotados no método mecanoquímico; dentre eles, o resorcinol e o F127 aparecem como as fontes de carbono e surfactante mais amplamente mencionadas na literatura. O tereftalaldeído, por sua vez, é amplamente utilizado como agente

de reticulação. Alguns trabalhos demonstraram a obtenção de carbonos com mesoporos altamente ordenados com área superficial na faixa de 300 a 800 m² · g⁻¹.^{37-39,42,43}

1.2 Carbonos porosos modificados com nitrogênio

Uma forma de melhorar as propriedades texturais e químicas dos carbonos porosos é por meio da introdução de heteroátomos na sua estrutura. Este processo é uma das maneiras mais simples de gerar defeitos na superfície do material de carbono, os quais funcionam como sítios ativos que influenciam o desempenho em processos físico-químicos. Dentre os diversos heteroátomos, o nitrogênio tem se destacado como o elemento de incorporação mais comum e vantajoso, originando os chamados carbonos modificados com nitrogênio que neste trabalho serão abreviados para CNs.⁴⁴

O nitrogênio pertence ao grupo VA e possui raio atômico de aproximadamente de 0,70 Å, enquanto o carbono possui raio atômico de 0,65 Å. Essa similaridade permite que os átomos de nitrogênio entrem facilmente no esqueleto de carbono, substituindo átomos de carbono sem causar um desalinhamento severo da rede cristalina.⁴⁵

Essa incorporação altera significativamente as propriedades eletrônicas e as cargas de superfície do material final. A modificação com nitrogênio confere aos carbonos porosos uma série de características benéficas para aplicações em catálise e adsorção de gases. Em aplicações catalíticas, os sítios de nitrogênio podem servir como pontos de ancoragem para nanopartículas metálicas, promovendo melhor dispersão e estabilização, além de modificar as propriedades eletrônicas das espécies metálicas suportadas e facilitar a adsorção dos reagentes.⁴⁴

Para a captura de CO₂, a incorporação com nitrogênio é particularmente eficaz por diversas razões, dentre elas, o aumento da basicidade pela introdução de grupos nitrogenados, melhorando a interação entre o adsorvente e o adsorbato e o aumento da polaridade devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de nitrogênio e na superfície carbônica.⁴⁴

Como o CO₂ possui um momento de quadrupolo maior que o do nitrogênio, uma superfície mais polar favorece a adsorção seletiva de CO₂ em detrimento do N₂, que é o principal componente dos gases de combustão. Consequentemente, a incorporação com nitrogênio pode aumentar significativamente tanto a capacidade de adsorção de CO₂ quanto a seletividade CO₂ /N₂ dos materiais de carbono.⁴⁶

Como a introdução de nitrogênio na estrutura carbônica altera suas propriedades e estas variam conforme a quantidade de espécies nitrogenadas e a natureza das ligações C-N, o modo de preparo é a etapa crucial para modular as propriedades superficiais desses materiais.

A preparação de CNs é realizada por diferentes métodos, que são geralmente categorizados em duas estratégias principais: incorporação por pós-tratamento e incorporação *in situ*. A primeira estratégia consiste na introdução dos grupos funcionais nitrogenados em um material de carbono já sintetizado, incorporando o nitrogênio majoritariamente na superfície. Embora este método possa levar ao bloqueio dos poros e ser menos eficaz para aumentar a capacidade de adsorção de CO₂, ele engloba técnicas importantes, como o tratamento térmico em alta temperatura com reagentes como amônia (NH₃), ureia ou melamina.^{45,47}

Outra abordagem é o método químico úmido, que se divide em duas técnicas: a impregnação física, um processo simples onde aminas como a Polietilenimina (PEI) são depositadas por forças de van der Waals, mas que resulta em baixa estabilidade cíclica; e o enxerto químico, no qual os grupos amino são ligados covalentemente à superfície, oferecendo maior estabilidade térmica e sendo mais adequado para ciclos de adsorção e dessorção.⁴⁸

A incorporação *in situ* consiste no uso de precursores ricos em nitrogênio, onde os átomos de nitrogênio são diretamente ligados à estrutura principal de carbono durante o processo de pirólise ou carbonização⁴⁹. A grande vantagem dessa abordagem é a obtenção de materiais com alto teor de nitrogênio e uma incorporação uniforme por toda a estrutura do carbono, além de oferecer um maior controle sobre a composição química final. Precursores comuns para este método incluem resinas como a melamina, e polímeros como a poliacrilonitrila (PAN) e polianilina (PANI), além de fontes de biomassa como a quitosana. A síntese de CNs a partir da quitosana, por exemplo, pode ser realizada em uma única etapa de ativação química com KOH, onde a própria quitosana atua como fonte de carbono e nitrogênio.

50

Nesse sentido, o processo *in situ* pode ser incorporada a um processo mecanoquímico. Conforme observado anteriormente, este processo consiste na utilização de energia mecânica para induzir reações em estado sólido, muitas vezes sem a necessidade de solventes. Isso facilitaria a obtenção de CNs, uma vez que o método mecanoquímico é ambientalmente amigável por simplificar o processo sintético, eliminar etapas de purificação e reduzir o descarte de resíduos.⁵⁰

Adicionalmente, o processo pode promover uma mistura homogênea dos precursores em estado sólido, o que leva a uma incorporação mais uniforme, mantendo a estrutura porosa.

A energia mecânica aplicada também pode reduzir a temperatura ou o tempo necessário para a carbonização subsequente, resultando em economia de energia. No geral, essa abordagem simplifica o fluxo de trabalho ao combinar várias etapas em uma única operação, tornando o processo sintético mais rápido e eficiente.^{50,51}

1.3 Aplicações ambientais dos CNs

Os CNs representam uma classe de materiais avançados cuja versatilidade tem impulsionado a inovação em diversas áreas tecnológicas. A introdução de nitrogênio na matriz de carbono cria uma sinergia única, combinando a alta área superficial e a condutividade do carbono com novos sítios quimicamente ativos, o que melhora significativamente suas propriedades. No campo do armazenamento de energia, por exemplo, os CNs são amplamente utilizados como eletrodos em supercapacitores, onde os sítios de nitrogênio aumentam a capacitância.⁵² Na conversão de energia, eles se destacam como eletrocatalisadores livres de metal para a reação de redução de oxigênio (ORR), um processo fundamental em células.⁵³

Além disso, a sua funcionalização superficial e propriedades eletrônicas aprimoradas os tornam ideais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de alta sensibilidade, capazes de detectar desde biomoléculas até poluentes ambientais. Como suportes catalíticos, os CNs demonstram uma capacidade de ancorar e estabilizar nanopartículas metálicas, prevenindo sua agregação e aumentando a eficiência em reações de hidrogenação e oxidação seletiva.^{51,54} Sua natureza porosa e quimicamente ativa também os torna excelentes adsorventes para a remediação ambiental, removendo contaminantes como corantes e íons de metais pesados de soluções aquosas.

Essa versatilidade posiciona os CNs como materiais-chave para enfrentar desafios contemporâneos, especialmente em duas áreas críticas para a sustentabilidade global: a mitigação das emissões de gases de efeito estufa e a produção de energia limpa. Neste contexto, este trabalho explorará o potencial desses materiais em duas frentes tecnológicas distintas e complementares: sua aplicação como adsorventes seletivos para a captura de CO₂ e como suportes para eletrocatalisadores na produção de H₂ por meio da eletrólise da água.

1.3.1 Captura de CO₂

A Captura e o Armazenamento de Carbono (CCS da sigla em inglês *Carbon Capture and Storage*) engloba um conjunto de tecnologias desenvolvidas para capturar CO₂ de grandes fontes emissoras, como usinas termoeletricas, refinarias e indústrias de cimento e aço, e destiná-lo ao armazenamento seguro ou à sua utilização como matéria-prima em outros processos industriais.⁴ Além de diminuir novas emissões, o CCS pode ser aplicado na captura direta do gás já presente na atmosfera, atuando como uma ferramenta adicional no combate às mudanças climáticas. Atualmente, a capacidade global de captura via CCS é de 45 megatoneladas de CO₂, e a Agência Internacional de Energia (IEA) projeta que essas tecnologias serão responsáveis por 19% da redução total de emissões até 2050.⁵⁵

Existem três abordagens principais para a captura de carbono: pré-combustão, oxidação e pós-combustão.⁴⁴ No método de pré-combustão, o CO₂ é removido antes da queima do combustível. O processo se inicia com a gaseificação da fonte primária (combustível fóssil ou biomassa) para produzir um gás de síntese (CO e H₂). Após a purificação para remover contaminantes, uma reação converte o CO em CO₂, gerando uma corrente gasosa rica em H₂ e CO₂. O CO₂ é então separado para armazenamento, enquanto o H₂ é utilizado como combustível limpo. Embora seja um processo de alta eficiência e tecnologicamente maduro para larga escala, seus custos elevados de implementação e operação o tornam uma opção onerosa.⁴

A captura por oxidação é similar à combustão convencional, mas utiliza um fluxo de oxigênio quase puro (≈95%) em vez de ar atmosférico. A ausência de nitrogênio no processo resulta em um gás de exaustão composto quase exclusivamente por CO₂ e H₂O, o que simplifica a etapa de separação, eleva a eficiência de captura para perto de 100% e reduz a formação de poluentes como os NO_x.

A principal desvantagem reside nos altos custos financeiros e energéticos associados à unidade de separação de ar, necessária para produzir o oxigênio puro. Adicionalmente, a adaptação desta tecnologia em plantas industriais existentes é complexa devido às altas temperaturas e pressões envolvidas.⁵⁶

A Captura Pós-combustão é a tecnologia mais desenvolvida e de maior aplicabilidade nas plantas industriais atuais. O processo consiste na separação do CO₂ dos gases de exaustão após a queima completa dos combustíveis. Os gases passam por sistemas que removem poluentes particulados e óxidos de enxofre e nitrogênio. Em seguida, após o resfriamento, o

CO₂ é separado dos demais gases, principalmente o N₂ antes de ser destinado ao transporte e armazenamento.^{56,57}

Atualmente, o método de separação de CO₂ mais utilizado neste último modelo de descarbonização é a absorção química com solventes à base de aminas, como a monoetanolamina. Este processo é predominante devido ao seu avançado estado da arte e por não depender de altas pressões parciais para funcionar eficientemente.^{56,57} Contudo, o uso de solventes aminados apresenta desafios significativos, como a formação de sais corrosivos pela interação com contaminantes, o que leva à perda contínua de solvente e exige o uso de inibidores de corrosão. Além disso, o processo de regeneração do solvente, que requer aquecimento para liberar o CO₂ capturado, impõe um elevado custo energético ao sistema.^{49,58–60}

Para contornar essas adversidades, processos adsorptivos utilizando sólidos porosos têm se mostrado uma alternativa promissora, oferecendo vantagens como menor custo energético, maior capacidade de adsorção, melhor seletividade e manuseio facilitado. Diversos materiais, como zeólitas, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e especialmente, carbonos porosos, têm sido extensivamente investigados como candidatos potenciais para a captura de CO₂.^{61–63}

Materiais à base de carbonos são particularmente promissores para a captura de CO₂ devido a uma combinação de fatores vantajosos, como seu baixo custo, alta estabilidade térmica, natureza hidrofóbica e a capacidade de ter sua estrutura de poros e química de superfície facilmente ajustadas.^{61,64–67} Adicionalmente apresentam um calor de adsorção moderado, o que implica menores custos energéticos para a regeneração do material, e demonstram excelente resistência à umidade, garantindo um desempenho estável em gases de combustão úmidos.^{42,64}

Apesar do grande potencial dos carbonos, seu desempenho pode ser significativamente aprimorado a partir da incorporação de heteroátomos como enxofre, fósforo e nitrogênio na estrutura do carbono (formando os CNs), sendo uma das estratégias mais eficientes para aumentar a capacidade de adsorção e a seletividade para o CO₂.^{59,60,68} A melhora no desempenho dos NCs está associada a dois fatores principais: (i) o desenvolvimento de uma estrutura com um grande volume de microporos estreitos (com diâmetro < 1 nm),^{49,60} que facilitam o aprisionamento das moléculas de CO₂ por preenchimento de microporos e (ii) as propriedades químicas da superfície são aprimoradas pela introdução de grupos nitrogenados como N-piridínico e N-pirrólico, que atuam como sítios básicos e aumentam a polaridade do

material. Nesta abordagem o teor de nitrogênio pode ser ajustado pelos parâmetros de síntese, permitindo a otimização do material.^{42,64}

Embora os adsorventes sólidos porosos, demonstrem excelentes resultados em escala laboratorial, a transição para aplicações industriais em larga escala apresenta desafios significativos que são frequentemente subestimados na literatura acadêmica. Um dos principais obstáculos é a regeneração do adsorvente em ciclos contínuos. A estabilidade do material após múltiplos ciclos de adsorção-dessorção sob condições reais de gases de combustão (que contêm umidade e outros contaminantes) é crucial para a viabilidade econômica do processo. Além disso, os custos de escala da produção do adsorvente e da implementação do sistema completo de captura precisam ser rigorosamente avaliados.^{69,70}

Portanto, a análise tecno-econômica e de ciclo de vida é uma ferramenta essencial para determinar se uma nova tecnologia é verdadeiramente competitiva em relação aos métodos tradicionais, e se o seu impacto ambiental global é de fato positivo. Portanto, as pesquisas futuras devem focar não apenas na otimização da capacidade de adsorção, mas também na durabilidade, nos custos de produção em massa e na eficiência energética dos processos de regeneração para viabilizar a aplicação prática desses materiais promissores.⁶⁹⁻⁷¹

1.3.2 Produção eletrocatalítica de H₂

O H₂ é considerado uma das fontes energéticas mais promissoras para a substituição dos combustíveis fósseis. A combinação de sua alta densidade energética específica (120 MJ·kg⁻¹), excelente conversão energética e sua emissão de CO₂ quase nula justifica o interesse crescente em pesquisas para sua produção de forma mais eficiente.⁷² Atualmente, ele pode ser obtido por diversas formas e para identificar o processo e a matéria-prima utilizada, a comunidade científica utiliza uma ampla gama de cores como pode ser observado na Tabela 1.1.⁷³ O chamado Hidrogênio Verde corresponde a um processo que, além de utilizar fontes energéticas sustentáveis e renováveis, se apresenta como uma fonte livre de emissões de CO₂, ou seja, uma fonte limpa de energia.⁷³

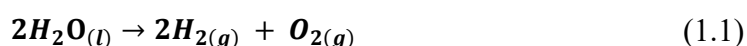
Tabela 1.1 - Classificações de cores do hidrogênio segundo as fontes primárias e os processos utilizado para sua obtenção.

Hidrogênio	Fonte	Processo utilizado
Branco	Depósitos subterrâneos	Extração
Cinza	Gás natural	Reforma a vapor
Preto	Carvão mineral (Antracito)	Gaseificação
Marrom	Carvão mineral (Hulha)	Gaseificação
Turquesa	Metano	Pirolise
Azul	Gás natural com outros combustíveis fósseis	Reforma a vapor com CCUS
Rosa	Água	Eletrólise a partir da energia nuclear
Verde	Água	Eletrólise a partir da energia eólica e/ou solar

Fonte: Adaptado de CNI (2021)⁷³

Apesar de suas vantagens ambientais, sua produção enfrenta desafios significativos que limitam sua adoção em larga escala. O principal obstáculo é o seu elevado custo, diretamente associado ao alto consumo energético do processo.⁷⁴ Adicionalmente, o método apresenta uma baixa eficiência de conversão quando comparado a outras rotas de produção, uma vez que perdas de energia são inerentes ao processo, comprometendo sua viabilidade econômica para uma aplicação em escala industrial.⁷³

A eletrólise da água consiste na dissociação da molécula de H₂O, um processo termodinamicamente não espontâneo. A reação é forçada a ocorrer pela aplicação de uma fonte de energia externa, na forma de corrente elétrica, que passa entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Este processo resulta na formação de H₂ e gás oxigênio (O₂), conforme a equação global:⁷⁵



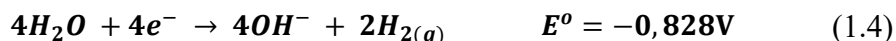
Para que essa reação seja viável, são necessárias condições extremas de pH, seja em meio fortemente ácido ou fortemente alcalino, para que ela ocorra de forma eficiente. A razão

fundamental para essa exigência reside na cinética das semirreações que acontecem nos eletrodos. No cátodo ocorre a denominada reação de evolução do hidrogênio (HER do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*), enquanto a reação de evolução do oxigênio (OER do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) ocorre no ânodo.⁷⁶ Essas semirreações são fundamentalmente dependentes da concentração de íons H^+ (em meio ácido) ou OH^- (em meio alcalino) no eletrólito, como pode ser visto nas equações abaixo:⁷²

Em meio ácido:



Em meio básico:



Para que esse processo ocorra eficientemente, é necessário um determinado potencial, dado pela equação 1.6.⁷⁷

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad (1.6)$$

E^o é conhecido como o potencial de eletrodo padrão, relacionado com a Energia Livre de Gibbs padrão (ΔG^o) que pode ser determinada pela equação 1.7.⁷⁷

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (1.7)$$

Sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP), os valores das propriedades termodinâmicas são: $\Delta G^o = -237,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^o = 0,1631 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $\Delta H^o = 285,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Substituindo esses valores na equação 1.6 e 1.7 obtém-se o valor de potencial termodinâmico (E_t^o) = 1,23 V.^{77,78}

Entretanto, observa-se na literatura que, para que a reação ocorra, é necessário aplicar um excesso energético. Esse excesso é denominado sobrepotencial(η), que representa a

diferença entre o potencial real (E) no qual a reação é observada a uma determinada taxa e o potencial de equilíbrio teórico (E_{eq}). Em outras palavras, é a quantidade de potencial extra que deve ser aplicada além do valor de equilíbrio para que a reação aconteça, sendo representado pela equação 1.8: ^{72,77,78}

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.8)$$

Na eletrólise, η surge devido a diferentes fatores, sendo uma combinação do sobrepotencial ôhmico, sobrepotencial de concentração (ou difusional) e o sobrepotencial cinético. O primeiro deles está relacionado à criação de processos resistivos na célula ⁷⁷, dentre eles, pode-se citar a resistência ôhmica (iR) que é uma barreira elétrica real, regida pela Lei de Ohm, causada pela condutividade dos materiais (eletrólito e eletrodos), pela distância entre eles e pelos contatos na célula. ⁷⁷.

O segundo fator envolve a limitação por transporte de massa que funciona como um gargalo no processo, ocorrendo quando a velocidade da reação é limitada pela chegada dos reagentes à superfície do eletrodo. Já o fator cinético está relacionado à existência de uma barreira energética para o processo de transferência de carga na reação, sendo descrito pela equação clássica de Butler-Volmer. ⁷⁷

Esses elementos resistivos podem ser minimizados, otimizando o design e os componentes da célula, ⁷⁹ bem como pelo aumento da condutividade e da concentração do eletrólito, razão pela qual se trabalha em pHs extremos. ^{80,81}. Além disso, uma célula eletroquímica enfrenta barreiras de energia inerentes à própria reação química, devido aos sobrepotenciais de ativação (η_s) necessários para superar a energia de ativação (E_a) das reações na superfície dos eletrodos.

Como a célula possui dois eletrodos, existem duas fontes principais deste tipo de resistência cinética, o sobrepotencial anódico (η_a) que é a voltagem adicional necessária para fazer a reação de oxidação acontecer e o sobrepotencial catódico (η_c) que é a voltagem adicional para a realização da reação de redução. ⁷⁴

A magnitude desses sobrepotenciais depende criticamente da atividade catalítica da superfície dos eletrodos. Ou seja, um bom catalisador diminui a energia de ativação e, conseqüentemente, o sobrepotencial necessário. Portanto, para calcular o potencial total ($E_{célula}$) necessário para que uma reação de fato ocorra, é necessário somar não apenas o potencial mínimo teórico da reação, mas também todas essas barreiras energéticas como pode ser visto na equação 1.9: ^{72,77,78}

$$E_{\text{célula}} = E_{eq} + (iR + \eta_a + \eta_c + R_{trans}) \quad (1.9)$$

A OER, por ser uma reação que envolve a transferência de quatro elétrons e a formação de ligações O=O, possui uma cinética intrinsecamente lenta. Consequentemente, esta é frequentemente a etapa limitante do processo global, sendo responsável pela maior parcela da perda de eficiência. Materiais de alto desempenho como óxidos de irídio (IrO₂) e rutênio (RuO₂) em meio ácido, ou hidróxidos duplos lamelares de Níquel-Ferro (NiFe-LDH) em meio alcalino, operam em densidades de corrente de relevância industrial 100-500 mA·cm⁻² com valores de η_a tipicamente no intervalo de 250 a 500 mV.^{72,77,78}

Já os valores de η_c são significativamente inferiores ao anódico. Visto que a HER é uma reação de dois elétrons, cineticamente mais favorecida na maioria dos eletrocatalisadores. Os valores de η_c reportados na literatura, utilizando materiais catalíticos eficientes, como a platina (Pt) para eletrólise ácida ou o níquel (Ni) e suas ligas para eletrólise alcalina, situam-se na faixa de 50 a 200 mV, sob condições operacionais análogas.^{72,78,82,83}

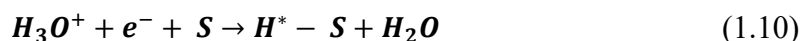
Portanto, a literatura aponta que para que esse processo ocorra com uma taxa de produção de H₂ industrialmente relevante, os valores de potencial de célula tipicamente se encontram na faixa de 1,8 V a 2,2 V.^{72,77,78} O objetivo contínuo da pesquisa é reduzir as contribuições dos sobrepotenciais e da resistência ôhmica através de melhores catalisadores e design de célula, aproximando o valor de operação o máximo possível do limite teórico de 1,23 V.^{84,85}

O desempenho eletrocatalítico dos metais nobres Pt para HER e Ir e Ru para OER pode ser devidamente explicado pelo princípio de Sabatier que afirma que a interação entre um catalisador e os intermediários de uma reação não deve ser nem muito forte, nem muito fraca, mas sim ter uma de força intermediária para maximizar a taxa da reação.^{84,86} Visualmente, este princípio é representado por um gráfico vulcão, onde a atividade catalítica, geralmente expressa pela densidade de corrente, é plotada em função de um descritor, que normalmente é a energia de ligação de um intermediário chave da reação. O catalisador ideal se encontra próximo ao pico, equilibrando perfeitamente as etapas de adsorção e dessorção.⁸⁶⁻⁸⁸

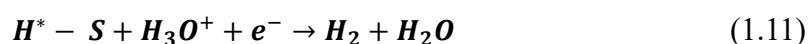
Em relação à HER em meio ácido, o H₂ é produzido por meio de 2 etapas que iniciam com a adsorção de H⁺ na superfície; denominada etapa de Volmer. Em seguida, ocorre o processo de dessorção de H₂ do cátodo que pode ser produzido seguindo duas etapas distintas

denominadas de etapa de Heyrovsky e a etapa de Tafel. Abaixo estão representadas estas etapas, onde S indica o substrato catalítico.⁸⁹

1. Etapa de Volmer (Adsorção de Hidrogênio)



2. Etapa de Heyrovsky(Dessorção eletroquímica)



3. Etapa de Tafel: (recombinação química)



O Princípio de Sabatier aplicado à HER dita que se um metal se liga fracamente ao hidrogênio, a etapa de Volmer é difícil e lenta, limitando a velocidade geral da reação. Materiais como ouro (Au) e prata (Ag) se encontram neste lado.⁹⁰

Por outro lado, se a ligação do metal com o hidrogênio seja excessivamente forte, o intermediário H^* fica retido na superfície, dificultando as etapas de dessorção (Heyrovsky ou Tafel). A superfície do catalisador fica bloqueada e a cinética da reação é afetada drasticamente. Metais como molibdênio (Mo) estão neste outro extremo.⁹⁰

A Pt se destaca por possuir uma energia de ligação com o hidrogênio quase ideal (próxima de $\Delta G \approx 0$ eV). Ela se liga ao hidrogênio com força suficiente para facilitar a adsorção inicial, mas de forma suficientemente fraca para permitir que o produto, a molécula de H_2 , seja liberado eficientemente. Esta energia de ligação otimizada coloca a platina no pico do gráfico vulcão da HER, explicando por que ela é o eletrocatalisador mais eficiente para esta reação. O mesmo comportamento também é notado em meio básico.^{90,91}

Como já mencionado, a OER é um processo mais complexo, envolvendo quatro transferências de elétrons e múltiplos intermediários oxigenados, como $*OH$, $*O$ e $*OOH$. A energia de ligação desses intermediários na superfície do óxido metálico (IrO_2 e RuO_2) também é governada pelo Princípio de Sabatier de forma análoga à HER, ou seja, se a superfície do óxido interage fracamente com as espécies oxigenadas, a adsorção inicial do $*OH$ é energeticamente desfavorável, criando um grande sobrepotencial. Se a ligação com um dos

intermediários, como o $\ast\text{O}$, for muito forte, sua remoção para formar o $\ast\text{OOH}$ ou a liberação final de O_2 se torna a etapa limitante, exigindo também um alto sobrepotencial.⁸⁵

Tanto os IrO_2 quanto RuO_2 apresentam uma afinidade quase ótima pelos intermediários oxigenados. Eles se encontram próximos ao pico do gráfico vulcão da OER, pois conseguem estabilizar os diferentes intermediários de forma equilibrada, sem prender nenhum deles de forma excessiva. Isso minimiza a barreira de energia da etapa mais lenta e, consequentemente, o sobrepotencial necessário para a reação.⁸⁵

Apesar da excelente performance de eletrocatalisadores baseados em metais nobres, seu alto custo e baixa abundância na natureza representam barreiras significativas que inviabilizam a sua aplicação em larga escala em tecnologias essenciais para a transição energética, tais como eletrolisadores e células a combustível.^{85,86,90,92}

Diante desse cenário, nanocompósitos avançados, constituídos por óxidos suportados em CNs, surgem como uma alternativa estratégica e promissora. Um sistema interessante são os compósitos formados por niobatos suportados sobre matrizes de CNs. A eficácia desta arquitetura reside na sinergia entre os seus componentes: a matriz carbônica oferece alta condutividade elétrica e área superficial elevada, essenciais para o transporte de elétrons e para a máxima exposição dos sítios ativos, enquanto a incorporação com nitrogênio melhora a ancoragem das nanopartículas e pode introduzir centros catalíticos adicionais.^{50,93}

Sobre esta matriz, os niobatos do tipo perovskita (MNbO_3) ou columbita (MNb_2O_6), atuam como os centros catalíticos primários. Eles apresentam um conjunto de características altamente desejáveis, como excelente estabilidade química em ambientes corrosivos. Suas notáveis propriedades eletroquímicas são justificadas pela capacidade do nióbio de acessar múltiplos estados de oxidação (notadamente os pares redox $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ e $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$).⁹⁴⁻⁹⁷

Essa flexibilidade eletrônica confere aos niobatos um forte comportamento pseudocapacitivo, que desempenha um papel crucial na melhoria da eficiência eletrocatalítica. Devido ao armazenamento de carga que ocorre por meio de reações redox de superfície as espécies iônicas presentes no eletrólito, como H^+ ou OH^- ,^{97,98} podem ser rapidamente inseridos e removidos da estrutura superficial do óxido, o que também resulta em armazenamento de carga. Essa capacidade de armazenar e liberar carga rapidamente atua como ou reservatório eletrônico na interface eletrodo/eletrólito. Isso tende a facilitar a transferência de carga para as reações de eletrólise, melhorando sua cinética e eficiência global.^{97,98}

Além disso, a escolha do cátion metálico (M^{2+}) pode desempenhar um papel multifacetado e determinante na performance global do catalisador. Ele é responsável por

balancear as cargas e pela estabilização da fase cristalina e seu raio catiônico é um fator crítico que dita qual estrutura será formada, perovskita (MNbO_3) ou columbita (MNb_2O_6), influenciando diretamente a estabilidade e a morfologia do material.⁹⁹

Adicionalmente, o cátion atua como um modulador eletrônico, pois, ao alterar o ambiente químico local, pode ajustar a densidade eletrônica dos sítios de nióbio. Isso permite um ajuste fino das energias de adsorção dos intermediários reacionais, o que é fundamental para otimizar a atividade catalítica, conforme observado pelo Princípio de Sabatier^{84,94,95}

Finalmente, caso M^{2+} seja um metal de transição redox-ativo, como Cobalto ou Níquel, sua função torna-se ainda mais proeminente. Nesses casos, ele pode operar como um sítio catalítico secundário, estabelecendo um mecanismo sinérgico onde ambos os centros metálicos (Nb e M) participam ativamente do ciclo catalítico e resultam em uma performance superior à dos componentes individuais.^{94,96}

Nanocompósitos construídos utilizando materiais de carbono vêm desempenhando um papel fundamental em muitas reações catalíticas, visto que, eles fornecem uma superfície estável e sólida para os catalisadores, protegendo-os de condições adversas, como altas temperaturas ou pressões ou meios extremamente corrosivos ou oxidativos^{86,100,101}.

Como pode ser observado no trabalho de Gao *et al.*(2014) que produziram nanocompósitos constituídos de carbono mesoporoso e Nb_2O_5 a partir do método de soft template utilizando fenol como fonte de carbono, cloreto de nióbio como precursor e copolímero tribloco anfifílico Pluronic F127 como molde.¹⁰²

Os resultados reportados demonstraram que a utilização do carbono mesoporoso propiciou a dispersão das espécies de nióbio o que propiciou uma alta atividade catalítica na desidratação da frutose acarretando sua conversão completa (100%) e em uma seletividade de 76,5% para o composto de interesse, o 5-hidroximetilfurfural.¹⁰²

O processo de produção do H_2 foi investigado por Xu *et al.*(2018)¹⁰³ que produziram nanocompósitos baseados em carbonos mesoporosos com óxidos de cobalto envolvendo reações de calcinação em múltiplas etapas. Neste estudo observou-se a melhora da dispersão e diminuição das partículas de cobalto. E apresentaram sobrepotenciais a uma densidade de corrente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de 134 e 143 mV em meio ácido e básico respectivamente. As inclinações de Tafel foram aproximadamente 52 mV dec^{-1} e um sobrepotencial de 134 mV para o meio ácido.¹⁰³

Zhang *et al.*(2023) desenvolveram eletrocatalisadores constituídos de nanopartículas de RuNi suportadas em nanofolhas de carbono mesoporoso dopado com nitrogênio para a HER.¹⁰⁴

Foi observado que a presença de nitrogênio nas nanofolhas foram responsáveis pela criação de novos sítios ativos que juntamente com o efeito sinérgico de Ru e Ni, o catalisador preparado exibiu excelentes propriedades eletroquímicas, com sobrepotenciais de apenas 28 mV (meio alcalino) e 37 mV (meio ácido) a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Além disso, as inclinações de Tafel correspondentes foram calculadas como 35 e $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, indicando um grande potencial para futuras aplicações.¹⁰⁴

1.4 Objetivos

Este trabalho engloba a síntese e a caracterização de carbonos porosos modificados com nitrogênio, bem como a avaliação de seu potencial em duas frentes: a aplicação como adsorventes na captura de CO_2 e a utilização como suportes para niobatos metálicos, visando à produção de eletrocatalisadores para a eletrólise da água (produção de H_2). Para atingir esses objetivos, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar a síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio (CNs), investigando a influência de diferentes razões entre as fontes de carbono e de nitrogênio no grau de incorporação de heteroátomos e nas propriedades texturais dos materiais.
2. Sintetizar nanocompósitos de niobatos metálicos suportados nos CNs por meio de reação solvotérmica, empregando precursores de nióbio e de diferentes metais de transição ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$).
3. Avaliar e comparar a capacidade adsortiva dos CNs para a captura de CO_2 .
4. Avaliar a atividade eletrocatalítica dos nanocompósitos sintetizados em relação às reações de evolução de H_2 e O_2 .

1.5 Justificativa

Conforme demonstrado, a pesquisa de novos materiais desempenha um papel crucial na busca por soluções para a mitigação de problemas ambientais. A utilização de biomassas como fonte de carbono não apenas oferece uma solução sustentável para o tratamento de resíduos,

mas também contribui significativamente para a redução dos impactos ambientais. Neste contexto, o grupo de pesquisa liderado pela Prof^a. Ana Paula de Carvalho Teixeira, está envolvido em estudos voltados para a obtenção de carbonos porosos a partir de biomassas. A aplicação do método mecanoquímico livre de solvente que representa uma abordagem promissora que, além de permitir a criação de carbonos porosos, alinha-se ao crescente interesse em transformar biomassas em alternativas ambientalmente viáveis.^{13-15,62}

Outra classe de materiais de grande promessa para essas aplicações são os compostos à base de nióbio, que são amplamente estudados no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro. Dentre eles, destacam-se os niobatos, que vêm sendo explorados em diversas aplicações na área energética.⁹⁴⁻⁹⁷ O interesse nesses materiais se deve não apenas às suas propriedades químicas, mas também à importância estratégica do nióbio para o Brasil, que detém cerca de 97% das reservas mundiais deste elemento.¹³

Nesse sentido, a convergência destas linhas de pesquisa se traduz em vantagens estratégicas diretas para o país. O domínio de rotas tecnológicas que podem propiciar a produção de H₂ utilizando eletrocatalisadores baseados em recursos nacionais, é um passo fundamental para firmar o Brasil como um país sustentável. Simultaneamente, ao desenvolver materiais capazes de capturar e valorizar o CO₂, este trabalho não apenas contribui para a sustentabilidade ambiental, mas também abre portas para uma nova economia circular e consolidação do Brasil como um protagonista na produção de combustíveis limpos e tecnologias de descarbonização.

2 METODOLOGIA

Este capítulo será focado na metodologia empregada neste trabalho. Inicialmente, será descrito o método de síntese para a produção dos materiais. Em seguida, serão expostas as técnicas de caracterização, bem como as condições operacionais utilizadas para a análise das propriedades dos materiais. O capítulo concluirá com uma seção dedicada a comentar as técnicas de maior importância para os objetivos desta tese, elucidando como suas aplicações foram essenciais para a investigação aprofundada dos materiais obtidos.

2.1 Síntese de carbonos porosos modificados com nitrogênio

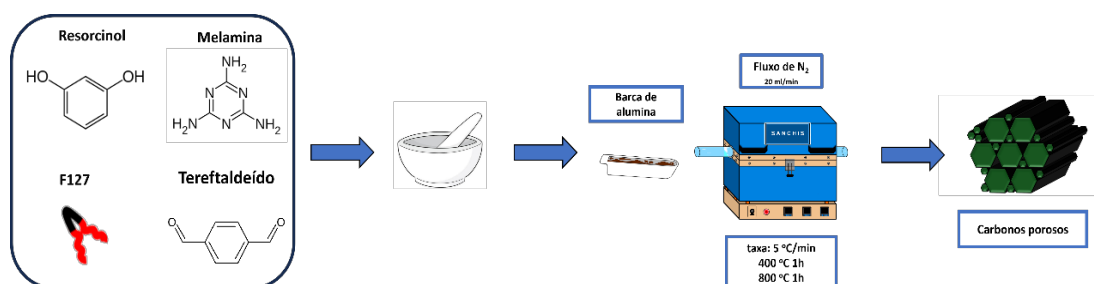
O carbono poroso de referência, denominado MC, foi sintetizado via método mecanoquímico, adaptado da literatura.³⁹ Para a síntese, foram utilizados resorcinol (fonte de carbono), surfactante Pluronic® F127 (direcionador de estrutura) e tereftalaldeído (agente de reticulação) na proporção mássica de 1:1:0,5, respectivamente.

O procedimento consistiu na maceração dos precursores em um gral de ágata até a formação de uma pasta visualmente homogênea. Em seguida, o material foi submetido a um tratamento térmico de pirólise em um forno tubular (Sanchis) sob fluxo de N₂ (10 mL·min⁻¹). O programa de aquecimento foi realizado em duas etapas:

- 1) Aquecimento a uma taxa de 5 °C·min⁻¹ até 400 °C, com um patamar isotérmico de 1 hora.
- 2) Um segundo aquecimento, na mesma taxa, de 400 °C até 800 °C, seguido por um patamar isotérmico de 1 hora.

Os materiais modificados com nitrogênio, denominados MCNs, foram preparados seguindo um procedimento análogo ao do MC, com a adição de melamina como fonte de nitrogênio, conforme metodologia de Zhang *et al.*(2015).¹⁰⁵ Nesta série, a proporção mássica entre resorcinol e melamina (r/m) foi variada em 1:2, 1:4 e 1:6, enquanto as proporções dos demais reagentes foram mantidas constantes em relação à massa de resorcinol. Os materiais obtidos foram designados MCN12, MCN14 e MCN16, respectivamente. O processo de síntese é ilustrado esquematicamente na Figura 2.1

Figura 2.1 - Esquema de síntese mecanoquímica para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.



Fonte: Autor

2.2 Síntese dos nanocompósitos de metais de transição

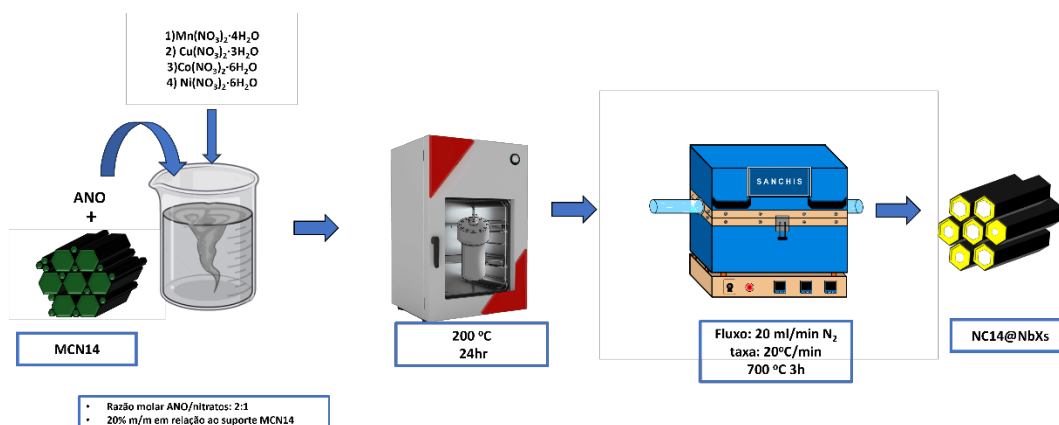
Para a síntese dos nanocompósitos de niobatos suportados em carbono poroso, utilizou-se o método solvotérmico adaptado do trabalho de Lee *et al.* (2020), empregando etilenoglicol como solvente em substituição ao álcool isopropílico.¹⁰⁶ Os nanocompósitos foram preparados pelo método de impregnação *in situ* via rota solvotérmica, seguido de tratamento térmico. O procedimento visou uma impregnação de cerca de 20% em massa da fase niobato em relação ao suporte de carbono poroso escolhido. Em todas as sínteses, foi mantida uma proporção molar de 2:1 entre o precursor de nióbio e o precursor do metal de transição (Nb:M).¹⁰⁷

O procedimento experimental foi realizado nas seguintes etapas:

- 1) **Preparação da Solução Precursora:** Inicialmente, 70 mmol do precursor de nióbio (oxalato de amônio e nióbio, ANO) foram dissolvidos em 40 mL de etilenoglicol sob agitação magnética. Após completa dissolução, 35 mmol de um precursor metálico foram adicionados à solução. Os precursores utilizados foram os nitratos de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 2) **Impregnação do Suporte:** A massa de carbono poroso necessária para atingir 20% de massa dos niobatos foi adicionada à solução precursora. A suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por 1 hora para garantir a completa homogeneização.
- 3) **Tratamento Solvotérmico:** A suspensão foi transferida para uma autoclave de aço inox com revestimento de Teflon e aquecida a 200 °C por 24 horas.

- 4) **Purificação e Secagem:** Após o tratamento, o material sólido foi recuperado por centrifugação, lavado exaustivamente com porções de etanol e água deionizada e, por fim, seco em estufa a 70 °C por 12 horas.
- 5) **Tratamento Térmico Final:** O obtido foi calcinado em forno tubular a 700 °C por 3 horas, sob atmosfera inerte de N₂.

Figura 2.2 - Esquema de síntese solvotérmica *in situ* para os compostos NC14@NbXs.



2.3 Caracterização estrutural dos materiais sintetizados

2.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X apresentados neste trabalho foram obtidos em um Difratorômetro de Raios-X modelo XRDynamic 500 (Anton Paar), com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Os espectros foram coletados a um passo de 0.04° com 5.0 segundos de integração. Os valores de 2θ utilizados na varredura foram de 10° – 70° .

2.3.2 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi conduzida utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome) à -196 °C, com uma faixa de pressão relativa variando de 0,001 a 1,0 atm. Previamente à análise, as amostras foram submetidas a uma etapa de desgaseificação a 200 °C, por 12 horas, sob vácuo. Os dados resultantes foram processados utilizando o software ASiQwin versão 5.21. A partir das isotermas, a área superficial específica foi calculada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller).¹⁰⁸ A distribuição de poros e o volume de mesoporos, foram determinadas pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).¹⁰⁸ Por sua vez, a área externa, a área de microporos e o volume de microporos foram avaliados pelo método t-plot, utilizando-se a faixa de pressão relativa de 0,07 a 0,30.^{108,109}

2.3.3 Análise Elementar(CHN)

Para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos suportes foi utilizado um analisador elementar Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400 (CHN), com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926 °C.

2.3.4 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram conduzidas em um equipamento Senterra (Bruker), equipado com um detector CCD e acoplado a um microscópio ótico OLYMPUS BX51. A excitação das amostras foi realizada com dois lasers distintos: um laser de 633 nm com potência de 10 mW foi utilizado para os materiais de carbono, enquanto um laser de 732 nm com potência de 1 mW foi empregado para os nanocompósitos. Para cada amostra, os espectros foram registrados em 10 pontos distintos, com 10 acumulações de 10 segundos por ponto. O espectro final foi obtido a partir da média dos espectros coletados.

2.3.5 Análise termogravimétrica

As medidas termogravimétricas (TG-DTG) foram realizadas em um equipamento Shimadzu 60H com um porta-amostra de alumina. Foram utilizados de 2-5 mg de cada amostra para as análises. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.6 Microscopia Eletrônica

A morfologia e a composição química dos materiais sintetizados foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para a análise de MEV, as amostras em pó foram depositadas sobre uma fita de carbono de dupla face e fixadas em um porta-amostra de alumínio. Para a MET, o preparo envolveu a dispersão do material em isopropanol P.A. e o subsequente gotejamento sobre uma grade de cobre revestida com um filme fino de carbono (2 nm), fornecida pela EMS Lab Supplies.

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Quanta 3D FEG (FEI), e as de MET, em um Tecnai G2-20 SuperTwin (FEI) operando a 200 kV. Todas as análises de microscopia foram realizadas na infraestrutura do Centro de Microscopia da UFMG.

2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

As análises de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foram realizadas no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces (Postdam-Golm, Alemanha), em colaboração com a Dra. Ingrid Fernandes Silva e o Prof. Dr. Markus Antonietti. Utilizou-se um espectrômetro ThermoScientific Escalab 250 Xi, equipado com uma fonte de raios X Al $K\alpha$ monocromática e microfocada (1486,68 eV), com um ponto de análise de $400\text{ }\mu\text{m}$. Para evitar a interferência da fita de carbono, as amostras foram dispersas em solvente e depositadas sobre uma pastilha de silício. O Cloreto de Lítio (LiCl) foi adicionado como referência externa para calibrar as energias de ligação. Os espectros resultantes foram analisados e processados com o software ThermoScientific Advantage

2.4 Aplicação dos MCNs para captura de CO₂

As medidas de adsorção de CO₂ em altas pressões foram realizadas no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) em colaboração com a Prof.^a Sibeles Berenice Castellã Pergher. Utilizou-se um método volumétrico em um modelo ASAP 2050 Extended Pressure Sorption Analyzer (Micromeritics). O método de teste envolveu as seguintes etapas: Aproximadamente 50 mg da amostra foram submetidos a um procedimento de degaseificação para limpeza da superfície. Isso envolveu uma rampa de temperatura bifásica onde a amostra foi colocada em vácuo a uma taxa de 0,0133 bar·s⁻¹ até uma pressão de 0,013 bar, enquanto era aquecida a uma taxa de 1 K·min⁻¹ até 333,15 K. Em seguida, a amostra foi mantida sob vácuo de 6,67 x 10⁻⁵ bar por 10 minutos. Posteriormente, a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 K·min⁻¹ até atingir 383 K, onde foi mantida por 600 minutos. Após a degaseificação, o tubo de amostra foi resfriado até a temperatura de análise de 298 K.

A isoterma de adsorção de CO₂ foi então medida pela introdução de doses sucessivas de gás de alta pureza no tubo de amostra. Após cada dose, o sistema foi deixado em equilíbrio e a pressão resultante foi registrada. Este processo gradual foi repetido até que a pressão final de 10 bar fosse atingida. A quantidade de CO₂ adsorvida em cada ponto de pressão foi calculada usando os volumes conhecidos do coletor e do tubo de amostra e aplicando-se uma equação de estado para corrigir o comportamento não ideal do CO₂ em altas pressões.

Para medidas de adsorção de CO₂ em baixas pressões e para o estudo termodinâmico, as isotermas de adsorção de CO₂ foram obtidas utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome). O porta-amostra foi imerso em um banho termostático circulante com uma mistura de água-etilenoglicol para controle preciso da temperatura. As isotermas foram medidas em três temperaturas distintas: 273 K, 283 K e 298 K, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio em cada ponto de pressão. As análises foram conduzidas na faixa de pressão de 0-1 bar usando CO₂ de alta pureza (99,999%) como adsorbato. A quantidade de CO₂ adsorvido foi registrada em função da pressão absoluta.

O calor de adsorção (Q_{st}) de CO₂ nos materiais foi calculado usando uma variante da equação de Clausius-Clapeyron, considerando os dados de adsorção nas temperaturas de 273K e 298K.^{49,68,110}

$$Q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{q_e} \quad (2.13)$$

Onde, R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); Q_{st} que foi calculado usando as inclinações do gráfico de $\ln(p)$ versus $1/T$. p como uma função da quantidade adsorvida (η) foi determinado usando a equação de Freundlich-Langmuir (2.2).¹¹¹

$$p(\eta) = \sqrt[c]{\frac{\eta}{a \cdot b + \eta \cdot b}} \quad (2.14)$$

Onde a é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), b é uma constante relacionada à afinidade entre os adsorvatos e o adsorvente, refletindo a força da interação ($1/\text{bar}$) e c é um índice de heterogeneidade. Essa equação fornece um ajuste preciso para pressões de até 1,0 bar e com um coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,9997, (tabela 0.3).¹¹¹

Para avaliar a estabilidade e a reutilização dos materiais, foi realizado um estudo de ciclabilidade de adsorção e dessorção de CO_2 em dois estágios. Primeiramente, conduziu-se uma triagem inicial para identificar o adsorvente mais promissor, na qual cada material foi submetido a um único ciclo de adsorção-dessorção de CO_2 a 298 K, em uma faixa de pressão absoluta de 0 a 10 bar. O material com melhor desempenho foi então selecionado para um estudo detalhado de reutilização que consistiu em realizar cinco ciclos consecutivos em condições isotérmicas a 273 K. Em cada ciclo, a capacidade de adsorção de CO_2 foi medida pelo aumento da pressão absoluta de 0 a 1 bar. Após a conclusão de cada etapa de adsorção, o material foi regenerado *in situ*, evacuando o sistema sob alto vácuo na mesma temperatura. A capacidade de adsorção de CO_2 a 1 bar foi registrada para cada um dos cinco ciclos para avaliar a estabilidade do desempenho do material e o potencial de aplicação a longo prazo.^{49,68,110}

Para investigar o mecanismo de adsorção de CO_2 , este estudo empregou os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Toth para analisar os dados experimentais. A isoterma de Langmuir, conforme expressa na Equação (2.3), foi utilizada para modelar a adsorção de monocamada em uma superfície homogênea.¹¹²

$$q = \frac{q_m K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.15)$$

Onde, q_m representa a quantidade máxima de CO₂ adsorvido nos materiais do carbono, K_l representa uma constante que descreve a interação adsorvato-adsorvente, e P denota a pressão de saturação do CO₂.

A isoterma de Freundlich, que leva em conta a adsorção em multicamadas e a heterogeneidade da superfície, é representada pela seguinte equação (2.4):

$$q = K_f p^{1/n} \quad (2.16)$$

Onde $1/n$ é uma constante associada à heterogeneidade da superfície, e K_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de isoterma de Toth é uma abordagem empírica baseada na teoria de distribuição de energia quase gaussiana.¹¹³ Esse modelo é expresso pela Equação (2.5), em que q_m representa a capacidade máxima de adsorção (mmol·g⁻¹). O parâmetro K_t é uma constante do modelo, enquanto t é um parâmetro sem dimensão conhecido como constante de Toth.^{112,113}

$$q = \frac{q_m P}{(K_t + P^t)^{1/t}} \quad (2.17)$$

2.5 Estudo eletrocatalítico para a produção de H₂

O estudo eletrocatalítico foi realizado utilizando como eletrólito dois meios, sendo um ácido utilizando uma solução 0,5 M de H₂SO₄ e um básico utilizando uma solução de 1M de KOH.^{75,78} Em ambos os casos, foi utilizada uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. Os componentes da célula foram alterados de acordo com o meio eletrolítico empregado.

Para os ensaios em meio ácido, utilizou-se uma célula de vidro borossilicato, escolhida por sua excelente inércia e resistência à corrosão. Um bastão de grafite atuou como contra-eletrodo, sendo uma opção estável e econômica para este ambiente. O sistema foi completado com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3,5M), reconhecido por seu potencial estável e confiável em soluções ácidas.¹¹⁴ Devido à natureza agressiva do meio básico, os experimentos foram conduzidos utilizando um béquer de teflon adaptado, um polímero quimicamente resistente a bases.¹¹⁴ O contra-eletrodo de platina foi empregado por sua inércia química, que

impede sua oxidação em condições alcalinas severas. Como o eletrodo de Ag/AgCl é instável em altas concentrações de íons hidróxido, utilizou-se o eletrodo de referência de Hg/HgO, que é especificamente projetado para operar com alta precisão e estabilidade em meios alcalinos.¹¹⁴

2.5.1 Preparo dos eletrodos de trabalho

Para o preparo dos eletrodos de trabalho foi utilizado como referência o trabalho de Joshi *et al.* (2024)¹¹⁵ em que foi realizado um processo de dispersão sobre o papel de carbono. Neste trabalho, os pesquisadores demonstram a eficiência na utilização do papel de carbono como alternativa prática para a produção de eletrodos, seguindo os seguintes passos: Inicialmente cerca de 2 mg de cada material foram dispersos em uma solução constituída por 25 µL de Náfon e 125 µL de isopropanol e 375 µL de água deionizada.¹¹⁶

Essa mistura foi homogeneizada em ultrassom por 30 minutos. Em seguida, 150 µL da suspensão foi depositada em papel de carbono (área útil de 0,5 cm²). Os eletrodos foram levados para estufa à 70 °C por cerca de 1 hora para a completa evaporação dos solventes. Este procedimento foi repetido em triplicata para garantir o revestimento total da superfície do papel de carbono.

O Náfon é um ionômero indispensável e multifuncional para o preparo de eletrodos catalíticos de alta eficiência e estabilidade, desempenhando múltiplos papéis. Sua principal função é atuar como um aglutinante mecânico que garante a integridade da camada catalítica.¹¹⁷ Além da estabilidade, o Náfon melhora significativamente a dispersão das partículas ao suporte catalítico, evitando a formação de grandes agregados e garantindo uma camada mais uniforme.¹¹⁸

2.5.2 Voltametria de Varredura Linear

A voltametria de varredura linear (LSV da sigla do inglês *Linear Sweep Voltammetry*) é uma das técnicas mais convencionais de caracterização da atividade eletrocatalítica, fornecendo informações essenciais sobre o comportamento eletrocatalítico de forma ágil e direta. Durante o experimento, o potencial do eletrodo de trabalho é variado linearmente a uma

taxa constante, enquanto a corrente resultante é registrada. A curva de polarização gerada permite avaliar o desempenho do material, sendo possível determinar a densidade de corrente em um determinado potencial, que se relaciona com a velocidade da reação¹¹⁹

Inicialmente todos os eletrodos foram submetidos a 20 ciclos de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em uma faixa de potencial de 0 – 0,5 V vs. Ag/AgCl, para promover a ativação dos eletrocatalisadores.⁸⁹ Essa etapa serve para remover impurezas, avaliar a estabilidade e estabelecer condições iniciais controladas.⁸¹ As medidas de LSV foram realizadas com uma taxa de varredura de 5 mV·s⁻¹ em uma faixa de potencial de -0,9 – 0 V vs. RHE para HER e 0,8- 2,0 V vs. RHE para OER. Onde o pH medido foi de 13 para KOH (1,0 mol·L⁻¹) e 0,3 para H₂SO₄ (0,5 mol·L⁻¹).

Os potenciais foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE, da sigla em inglês *Reversible Hydrogen Electrode*) usando a equação de Nernst para cada eletrodo de referência, Ag/AgCl (Equação 2.6) e o eletrodo de Hg/HgO (equação 2.7)¹²⁰ Para compensar processos resistivos da célula, foi subtraído dos potenciais a queda ôhmica, a partir da determinação do valor da resistência de célula R_s determinado pela técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica como será demonstrado adiante.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,205 V + 0,059 \cdot pH \quad (2.18)$$

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,098 V + 0,059 \cdot pH \quad (2.19)$$

Os valores de corrente foram normalizados em relação a área do eletrodo de trabalho de acordo com a equação 2.8.

$$J = \frac{I(mA)}{0,5 cm^2} \quad (2.20)$$

Os valores de sobrepotencial η para as reações foram calculados usando a Equação 2.9 e 2.10:¹¹⁴

$$\eta_{HER} = E_{RHE} \quad (2.21)$$

$$\eta_{OER} = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad (2.22)$$

O ponto de referência aceito para analisar o sobrepotencial no contexto de reações de evolução em eletrocatalisadores é de 10 mA.cm⁻² denominado η_{10} , que corresponde a densidade de corrente prevista para um dispositivo de conversão comercial de energia solar com 10% de eficiência, sob iluminação de 1 sol.^{121,122}.

2.5.2.1 Análise de Tafel

Além da obtenção dos valores de η_{10} , a avaliação da eficiência dos processos eletrocatalíticos é feita a partir das relações de Tafel. A partir dela, é possível obter informações referentes a cinética e o mecanismo reacional.¹²³

Para um processo redox simples, a relação teórica entre J e η pode ser representada pela equação de Butler-Volmer,^{77,79}

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.23)$$

A equação 2.11 representa a densidade de corrente total relacionada aos processos redox onde, J_0 é a densidade de corrente de troca, α e $1 - \alpha$ são os coeficientes de transferência reacional para o processo direto e indireto respectivamente. n é ao número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday (96485 C), R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura em Kelvin(K).

Para um processo catódico,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha_c) nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.24)$$

Quando o sistema se afasta do equilíbrio para potenciais menores que o potencial de equilíbrio temos que o segundo termo da equação 2.12 tende a zero obtendo:

$$\frac{J}{J_0} = \left[\exp\left(\frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.25)$$

Aplicando a função logarítmica em ambos os lados e utilizando propriedades logarítmicas obtém-se:

$$\ln J - \ln J_0 = \frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta \quad (2.26)$$

Isolando o η , conseguimos obter uma relação linear entre ele e a densidade de corrente(J) como observado na 2.15.

$$\eta_c = \ln J_0 \left(\frac{RT}{\alpha_c nF} \right) - \ln J \left(\frac{RT}{\alpha_c nF} \right) \quad (2.27)$$

De forma análoga para um processo anódico, temos:

$$\eta_a = \ln J_0 \left(\frac{RT}{\alpha_a nF} \right) + \ln J \left(\frac{RT}{\alpha_a nF} \right) \quad (2.28)$$

Ambas as expressões podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\eta_x = a \pm b \log J \quad (2.29)$$

Ao construir o gráfico com valores de η em função do $\log J$ pode se obter os chamados parâmetros Tafel constituídos pelos parâmetros da equação da reta.^{77,124} O parâmetro a está relacionado a J_0 e o significado físico está relacionado a atividade intrínseca da corrente total existente na interface eletrodo- eletrólito do material quando η é nulo. Em outras palavras, ele mede a velocidade natural da troca de elétrons na superfície, indicando a atividade inicial do sistema. Este parâmetro é retirado a partir da extrapolação do ajuste linear do gráfico até a sua interseção que pode ser expressa da seguinte forma:⁷⁷

$$a = \left(\frac{2,303RT}{\alpha_c nF} \right) \log J_0 \quad (2.30)$$

O parâmetro b é denominado inclinação de Tafel, sendo bastante relevante para descrever a relação do coeficiente de transferência de carga (α) e o η aplicado sob um eletrodo. A inclinação de Tafel, fisicamente, indica o quão difícil é aumentar a velocidade da reação: ela nos diz quanto o sobrepotencial precisa aumentar (em mV) para que a densidade de corrente aumente em um fator de 10.⁷⁷

O b para um processo catódico é representada pela expressão:

$$b = 2,303 \left(\frac{RT}{\alpha_c nF} \right) \quad (2.31)$$

O coeficiente de transferência de carga (α) é definido como a fração do potencial interfacial que favorece a reação, enquanto b está diretamente relacionado à cinética eletroquímica de uma reação, uma vez que ele fornece informações sobre a taxa de variação da

corrente elétrica em relação à variação do potencial aplicado, consequentemente, fornece informações sobre a etapa limitante de uma reação eletrocatalítica.^{80,124}

Neste trabalho, os valores de b e J_0 foram obtidos a partir do ajuste linear realizado nas curvas obtidas na região após a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} . Esta região é usualmente utilizada pois, em altas densidades de corrente, a reação é governada primariamente pela cinética de transferência de elétrons, o que permite a aplicação da aproximação de Tafel para extrair os parâmetros desejados.^{123,124}

2.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica valiosa para a compreensão do comportamento elétrico de sistemas eletroquímicos. Sua utilização é mais usual em processos de corrosão, entretanto ela também pode auxiliar no entendimento de processos eletrocatalíticos de forma satisfatória.¹²⁵

A impedância (Z) é a medida da oposição total que um material ou interface oferece à passagem de uma corrente elétrica alternada. Sua unidade é o Ohm (Ω), a mesma da resistência elétrica. Na EIS, a impedância do sistema eletroquímico em função da frequência é medida aplicando-se uma pequena tensão alternada $V(t)$ ao sistema e medindo-se a corrente resultante $I(t)$. A tensão é comumente senoidal, com a frequência variando por uma faixa de valores. A resposta do sistema é uma corrente alternada e possui a mesma frequência do potencial aplicado, mas que pode apresentar uma amplitude diferente e um deslocamento em seu ângulo de fase (ϕ).^{125,126}

Este ângulo de fase é crucial, pois suas alterações dependem diretamente das características capacitivas e indutivas da interface eletrodo-eletrólito. Portanto, a análise da impedância e do seu ângulo de fase em uma faixa de frequências permite monitorar e quantificar os diversos processos físico-químicos que ocorrem na superfície do eletrodo. O potencial aplicado e a corrente resultante podem ser descritos pelas seguintes equações:¹²⁵

$$V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.32)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.33)$$

Onde V_0 e I_0 são as amplitudes máximas do potencial e da corrente, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), t é o tempo e ϕ é o ângulo de fase, que representa o deslocamento da onda de corrente em relação à onda de potencial.¹²⁵

O valor de Z pode ser encontrada usando uma expressão análoga a Lei de Ohm, conforme a equação 2.22.¹²⁵

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.34)$$

Essa expressão pode ser simplificada substituindo as funções trigonométricas em funções exponenciais complexas empregando a relação de Euler,¹²⁵

$$Z(t) = \frac{V_0}{I_0} e^{-j\phi} = |Z| e^{-j\phi} \quad (2.35)$$

Esta expressão revela que a impedância é um número complexo onde j é a unidade imaginária que contém duas informações cruciais: Um módulo $|Z|$ que representa a oposição total do sistema ao fluxo de corrente naquela frequência e uma fase, relacionada ao ângulo ϕ , que informa sobre as propriedades capacitivas ou indutivas do sistema. Expandindo a Equação 2.23, a impedância pode ser dividida em suas componentes real $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$, que são os valores plotados nos eixos do gráfico de Nyquist:¹²⁵

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi - j \text{sen} \phi) \quad (2.36)$$

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z)(\omega) + \text{Im}Z(\omega) \quad (2.37)$$

O módulo e a fase de Z , Equações Equação 2.24 e Equação 2.25, podem ser obtidos a partir da aplicação de relações trigonométricas do triângulo retângulo :¹²⁵

$$Z(\omega) = \sqrt{\text{Re}(Z)(\omega)^2 + \text{Im}Z(\omega)^2} \quad (38)$$

$$\varphi(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}Z(\omega)}{\text{Re}(Z)(\omega)} \right) \quad (2.39)$$

No plano complexo fica explícito que, para descrever Z são necessárias duas informações: Pode-se: descrevê-la, usando as partes real $\text{Re}(Z)(\omega)$ e $\text{Im}(Z)(\omega)$ e usando o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (ϕ).¹²⁵

Quando as coordenadas polares ($|Z|$ e ϕ) são analisadas em relação a variação de frequência, obtém-se o gráfico de Bode, outra representação muito comum na literatura que, em conjunto com o gráfico de Nyquist, é possível realizar uma análise mais aprofundada sobre o processo catalítico, visando a diminuição das limitações de cada representação.

Enquanto o gráfico de Nyquist oferece uma visualização intuitiva dos processos físicos, o gráfico de Bode revela explicitamente como esses processos se comportam em diferentes escalas de frequência. Eles são, portanto, duas representações dos mesmos dados, mas que se complementam de forma sinérgica.¹²⁵

A forma do gráfico de Nyquist está diretamente relacionada aos processos físico-químicos que ocorrem na interface do eletrodo como processos de transferência de carga e difusão. Os interceptos no eixo real fornecem diretamente os valores de resistências, como a resistência do eletrólito (R_s) que são utilizados para realização da compensação ôhmica em curvas de LSV, como dito anteriormente.¹²⁵

Entretanto, a frequência não é um dos eixos. Ela varia ao longo da curva geralmente da esquerda para a direita, com frequências mais altas perto da origem, mas seu valor exato para um ponto específico não é visualmente óbvio. Isso dificulta a separação de processos com constantes de tempo próximas. Já no gráfico de Bode é observado de forma clara como a magnitude da impedância e o ângulo de fase mudam com a frequência.^{125,126}

Com isso, é possível distinguir processos eletroquímicos distintos que estão ocorrendo na superfície em análise. Geralmente os processos se distinguem em patamares no gráfico de magnitude e um pico (ou vale) no gráfico de fase. A frequência no topo desse pico (f_{max}) está diretamente relacionada à constante de tempo do processo.^{125,126}

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (2.40)$$

Portanto, se dois processos ocorrem em frequências muito diferentes, eles aparecerão como dois picos de fase distintos no gráfico de Bode, mesmo que no gráfico de Nyquist eles formem semicírculos sobrepostos e difíceis de distinguir.

Neste contexto, as propriedades cinéticas dos eletrocatalisadores foram investigadas por meio de EIS. Para a análise em meio ácido e o meio básico, os espectros de impedância foram obtidos aplicando-se um potencial constante de -0,4 V e 1,6 V vs. RHE, respectivamente. A varredura foi realizada na faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, com uma amplitude de perturbação de tensão AC de 10 mV.^{125,126}

2.5.4 Área eletroquimicamente ativa

A área eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *Electrochemical Surface Area*), refere-se à área superficial de um eletrodo que está ativamente envolvida nas reações eletroquímicas. Em outras palavras, é a porção da área do eletrodo onde ocorre a transferência de carga entre o material e as espécies químicas presentes no eletrólito.

Quanto maior a ECSA, maior tende a ser a taxa de reação, uma vez que há mais sítios disponíveis para a transferência de elétrons. A ECSA é, portanto, fortemente influenciada pela geometria e pelo método de preparo do eletrodo. Em eletrodos idealmente planos e lisos, a ECSA se aproxima da área geométrica. Já em eletrodos porosos, ela engloba não apenas a superfície externa, mas também a área interna dos poros que é acessível ao eletrólito.⁸⁰

Neste trabalho, a ECSA foi obtida conforme relatado na literatura¹²¹, para isso foi utilizado a técnica de Voltametria Cíclica (CV). As curvas foram obtidas numa região não-faradaica, para avaliar seu comportamento capacitivo. Nesta janela de potencial idealmente não ocorrem reações de transferência de elétrons e a corrente medida é predominantemente capacitiva, originada pelo processo de carga e descarga da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito.

A magnitude dessa corrente é diretamente proporcional à taxa de varredura do potencial e à área superficial do eletrodo que está em contato com o eletrólito. Portanto, ao realizar voltametrias cíclicas a diferentes taxas de varredura nesta região, é possível calcular a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e, a partir dela, estimar a ECSA. Esta é uma metodologia padrão para comparar a área ativa real entre diferentes amostras de catalisadores em relação ao eletrólito utilizado.¹¹⁴

As medidas foram realizadas em meio ácido na janela de 0,01 a 0,12 V vs. RHE e em meio básico entre 0,5 e 0,6 V vs. RHE. Para ambos os eletrólitos, foram registradas curvas de CV em diferentes taxas de varredura, variando de 20 a 200 mV·s⁻¹. A C_{dl} foi então determinada a partir do coeficiente angular da reta obtida ao se plotar a média das densidades de corrente anódica (j_a) e catódica (j_c) em função da taxa de varredura(v), conforme a Equação 2.29. O cálculo da C_{dl} permite estimar a ECSA, viabilizando uma comparação padronizada da área ativa real entre as diferentes amostras.

$$j_x = C_{dl} \cdot v \quad (2.41)$$

Portanto, a ECSA é calculada utilizando a equação 2.30, sendo utilizado o valor de capacitância específica (C_s) de 0,040 mF·cm⁻². Este parâmetro é um valor empírico médio da capacitância específica da dupla camada elétrica de superfícies lisas em eletrólito aquoso, sendo frequentemente adotado nos cálculos de ECSA.⁷⁹

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (2.42)$$

2.5.5 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria (CP) é uma técnica eletroquímica utilizada para avaliar a estabilidade e degradação de eletrodos de trabalho. Nessa técnica, o eletrodo de trabalho é submetido a uma densidade de corrente específica, enquanto o potencial é monitorado ao longo do tempo. Neste estudo, os melhores catalisadores foram avaliados por períodos de 100 horas.

3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO PARA CAPTURA DE CO₂ DOS COMPOSTOS MC E MCNS

Neste capítulo serão discutidas as caracterizações texturais obtidas para o composto puro MC e seus análogos nitrogenados, os MCNs. A discussão se concentrará em comparar o impacto da incorporação com nitrogênio na estrutura porosa do material de partida e a sua influência no processo de captura de CO₂.

3.1 Caracterização estrutural dos compostos MC e MCNs

A determinação da composição química dos materiais foi realizada por meio da técnica de análise elementar, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.1. O composto MC, como esperado, é constituído majoritariamente por carbono (90%), com um teor de hidrogênio em torno de 0,5%. Com relação aos compostos modificados, observa-se que o teor de nitrogênio na composição aumenta à medida que a razão R/M diminui. Especificamente, os compostos MCN12, MCN14 e MCN16 apresentaram teores de nitrogênio de 7,08%, 9,05% e 11,58%, respectivamente. A quantidade restante da composição é geralmente associada, na literatura, à presença de espécies oxigenadas.^{31,127}

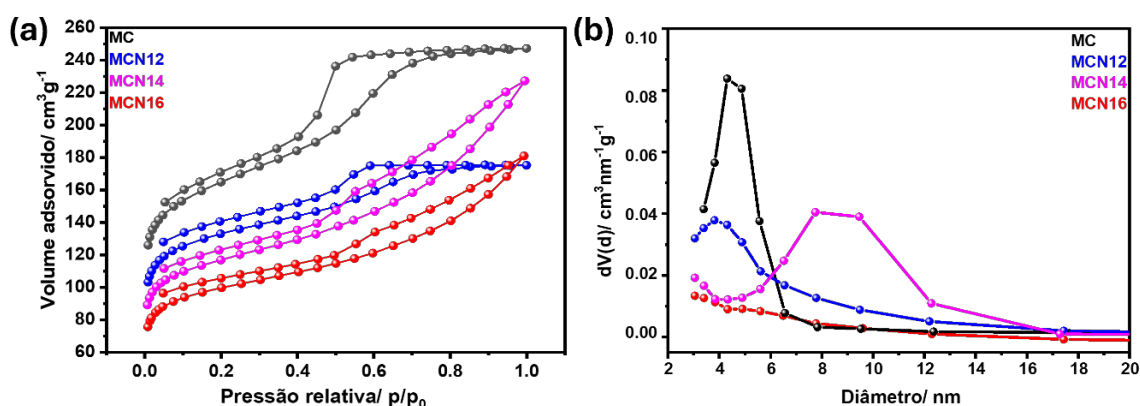
Tabela 3.1 - Análise elementar dos materiais de carbonos porosos obtidos pelo método mecanoquímico.

Amostra	%C	%N	%H	%O
MC	90,00	-	0,50	9,5
MCN12	77,46	7,08	2,49	12,97
MCN14	74,76	9,05	2,32	13,87
MCN16	70,42	11,58	2,25	15,75

Para avaliar as propriedades texturais, os materiais foram caracterizados pela técnica de fisissorção de nitrogênio (figura 3.1). Pode ser observado que as isotermas referentes aos compostos MC e MCN12 podem ser classificadas como tipo IV, pois além de possuírem a subida íngreme no início do processo adsorptivo, estes materiais apresentam histerese na região de 0,4 - 0,7 p/p_0 e a presença de um patamar acentuado em pressões maiores que 0,7 p/p_0 .¹⁰⁸

As Isotermas do tipo IV são características de materiais que possuem mesoporos e o comportamento de adsorção é influenciado tanto pelas interações adsorvente-adsorvato quanto pelas interações entre as moléculas de adsorvato no estado condensado. Nesse tipo de isoterma, processo de adsorção inicia-se de maneira idêntica à de uma isoterma do Tipo II, que é típica de materiais não porosos ou macroporosos.

Figura 3.1 - (a) Isotermas de fisissorção de N₂ e (b) distribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.



Em pressões relativas baixas, as moléculas de gás são fortemente atraídas pelas paredes dos mesoporos, organizando-se em uma monocamada e, com o aumento da pressão, camadas subsequentes de adsorbato começam a se formar sobre a primeira camada dando início a um processo adsorptivo em multicamadas. Nesta fase, as interações predominantes são do tipo adsorbato-adsorbato, que são mais fracas que a atração inicial com a parede do poro, resultando assim em um aumento mais gradual e suave na isoterma.^{128,129}

À medida que ocorre o preenchimento dos poros, as moléculas de adsorvato se aproximam o suficiente para que o gás se condense de forma abrupta, preenchendo todo o volume restante do poro com uma fase semelhante a um líquido. Este preenchimento súbito provoca uma subida acentuada na curva, dando origem ao característico loop de histerese.^{128,129} Este evento, denominado de condensação capilar, é exclusivo de mesoporos, uma vez que esses poros têm escala de tamanho ideal para que ele ocorra.¹⁰⁸

Nos microporos, as paredes dos poros estão tão próximas que não permitem a formação de um líquido com uma superfície definida. Em vez disso, ocorre apenas o preenchimento de poros, onde as moléculas de gás ocupam todo o volume de uma só vez em pressões muito baixas. Nos macroporos, as paredes dos poros estão muito distantes para influenciar o gás no centro, fazendo com que a condensação ocorra apenas na pressão de saturação normal, sem qualquer efeito capilar.¹⁰⁸

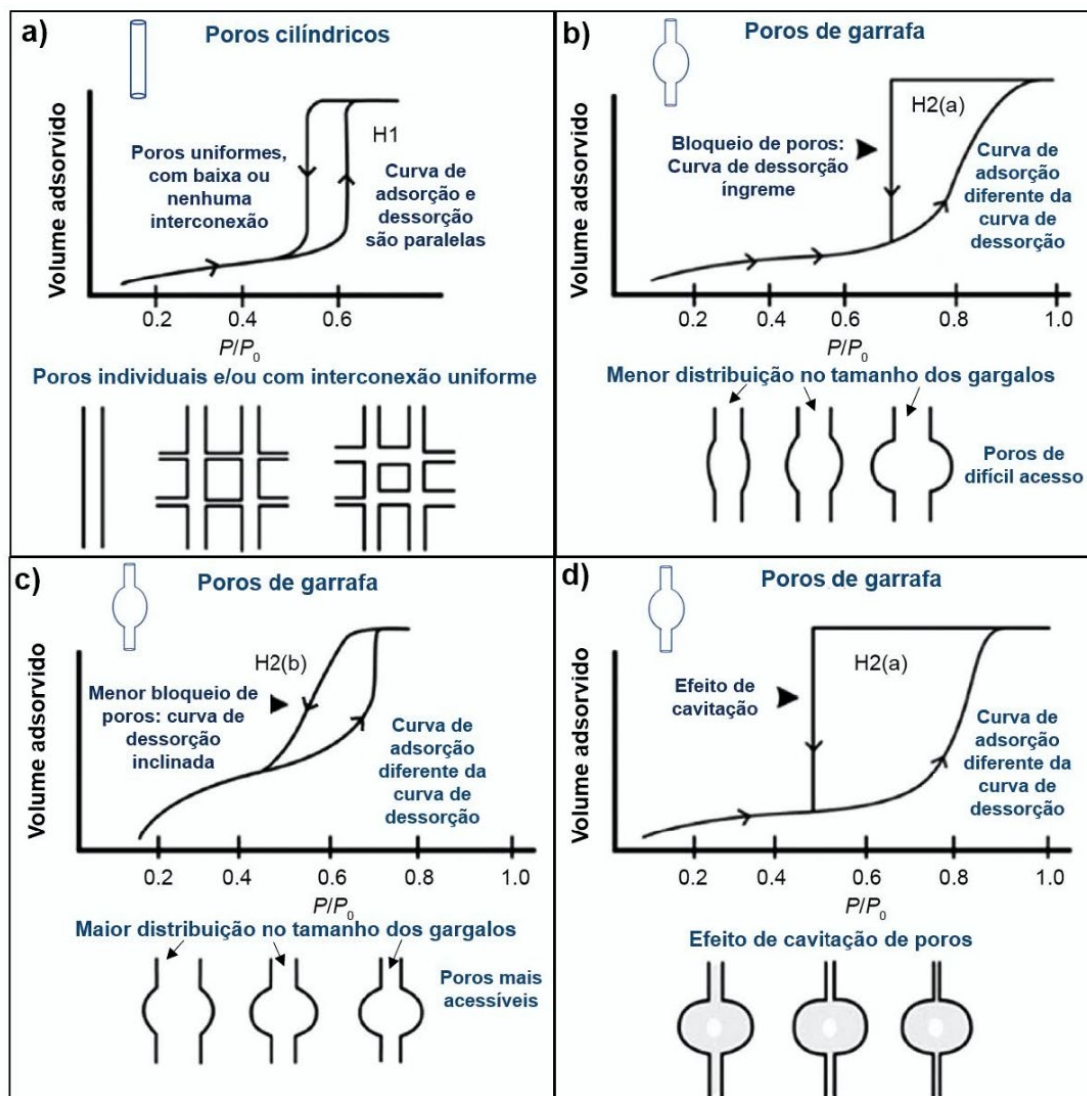
Após o preenchimento completo dos poros, a isoterma atinge um patamar de saturação final indicando que a capacidade de adsorção dos mesoporos foi atingida. No caso da isoterma do tipo II, a curva tende a subir de forma indefinida à medida que a pressão se aproxima da saturação. Portanto, pode-se inferir que estes materiais são predominantemente macroporosos, com baixa quantidade de mesoporos que podem ser formados principalmente por agregação; como evidenciado pela histerese observada. Outro fator importante a ser observado são os perfis de histerese, uma vez que eles estão relacionados com o formato dos poros. Segundo a IUPAC, os perfis relacionados a mesoporos são denominados como H1 e H2¹⁰⁸ e podem ser vistos na figura 3.2 abaixo.

A histerese H2a é observada em materiais onde os gargalos são significativamente mais estreitos que as cavidades e possuem uma distribuição de tamanho uniforme. Essa estrutura gera um efeito de bloqueio acentuado, resultando em um ramo de dessorção muito íngreme, pois os poros esvaziam-se de forma abrupta e coletiva quando a pressão crítica para os gargalos é atingida.

Por outro lado, a histerese H2b ocorre quando a distribuição de tamanhos dos gargalos dos poros é mais ampla. Isso facilita o acesso às cavidades e resulta em uma curva de dessorção mais gradual e inclinada, pois os diferentes tamanhos de gargalos esvaziam-se em diferentes pressões relativas.¹⁰⁸ Ao analisar as isotermas dos materiais estudados, constata-se que os compostos apresentam perfis de histerese do tipo H2b.

Figura 3.2 - Representação das diferentes formas de loop de histerese e como elas estão correlacionadas com a morfologia de poros, a) histerese tipo H1; b) histerese tipo H2a destacando o efeito do bloqueio de poros;

c) histerese H2b destacando efeito menor do bloqueio de poros; d) histerese H2a mostrando efeito de cavitação.



Fonte: Retirado de Silva(2022)²⁹

Por outro lado, os compostos MCN14 e MCN16 exibem um perfil de isoterma que se assemelha ao Tipo II que, como dito anteriormente, é característico de materiais não porosos e/ou macroporosos.

A principal característica é a adsorção irrestrita em multicamadas, ou seja, após a formação da monocamada inicial em baixas pressões, a espessura da camada de adsorbato continua a aumentar significativamente à medida que a pressão relativa tende a 1, sem a

formação de um patamar de saturação definido. Como observado nos materiais na região entre 0,9 e 1,0 p/p_0 .¹⁰⁸

Outra característica das isotermas do tipo II é que elas costumam ser completamente reversíveis no que diz respeito a adsorção e dessorção, ou seja, não ocorre a formação de histerese no gráfico de fisissorção. Sendo esta, a primeira condição para que ocorra adsorção mono-multicamadas em uma superfície estável e desimpedida. Entretanto, pode ser observado que ambos os materiais apresentam um tipo de histerese evidenciando a presença de mesoporos. Entretanto, a existência desse tipo de histerese não está associada a mesoporos intrínsecos ao material e sim a uma porosidade textural resultante da agregação de material nanoestruturado.

108

Segundo a IUPAC, trata-se de uma histerese do tipo H3, que se distingue por ocorrer pressões relativas mais altas e não apresentar um patamar de saturação bem definido. Este tipo de porosidade é formado pelos vazios e fendas que surgem da agregação das partículas primárias que compõem o material e são denominados poros de agregados. Isotermas do tipo II com histerese são, atualmente, classificadas como tipo II(b).^{64,108} A partir das isotermas, é possível determinar parâmetros relacionados as áreas superficiais pelo método BET, t-plot e a morfologia dos mesoporos a partir do método BJH. Os valores obtidos estão compilados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros texturais obtidos para os compostos obtidos pela análise de fisissorção de nitrogênio: área superficial específica (A_{BET}) obtida por BET; diâmetro médio de poro (DP) e volume de mesoporos (V_{meso}) obtido pelo método BJH; área superficial externa(A_{ext}), Área superficial dos microporos (A_{micro}) e volume de microporos (V_{micro}) obtidos pelo método t-plot.

Amostra	A_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	A_{micro} $m^2 \cdot g^{-1}$	A_{ext} $m^2 \cdot g^{-1}$	Micro %	V_{micro} $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{meso} $cm^3 \cdot g^{-1}$	P_D nm
MC	612	376	236	61	0,15	0,16	4,9
MCN12	502	347	155	69	0,13	0,078	4,9

MCN14	438	287	151	65	0,11	0,24	7,8
MCN16	374	266	108	70	0,09	0,19	3,1

Os materiais apresentaram valores de área BET entre 374 e 612 m²·g⁻¹, onde pode ser observado que os valores foram diminuindo de acordo a diminuição da razão r/m, o que está de acordo com a literatura que atribui a essa diminuição principalmente ao bloqueio de poros.^{42,64,130} Os grupos funcionais nitrogenados, ao serem incorporados na matriz de carbono, ocupam sítios que antes estariam acessíveis às moléculas de N₂ durante a análise. Este efeito é particularmente pronunciado nos microporos, que, apesar de seu pequeno volume, são responsáveis por uma fração expressiva da área superficial total de um material. Ao obstruir o acesso a esses poros de alta energia, a área superficial acessível, medida pelo método BET, diminui drasticamente.

A presença de heteroátomos na estrutura, tanto o nitrogênio como o aumento do oxigênio, podem levar ainda a um aumento nas forças de ligação envolvidas e assim a um colapso, ou bloqueio, das estruturas micro e mesoporosas durante os tratamentos térmicos envolvidos.^{42,64,130}

A distribuição e o tamanho médio dos mesoporos foram avaliados pelo método BJH, que deriva da equação de Kelvin aplicada aos dados do ramo de dessorção da isoterma. Entretanto, a literatura alerta sobre o uso do ramo de dessorção para a análise BJH em materiais com poros não uniformes e interconectados, o que é característico de materiais que exibem histereses do tipo H2, H3 e H4.¹³¹

Segundo Groen *et al.*(2003), quando existem estes tipos de poros, podem ocorrer fenômenos físicos denominados efeitos de rede que podem estar presentes principalmente durante o processo de esvaziamento da fase condensada nos mesoporos, consequentemente afetando muito mais a curva de dessorção. Nesses casos o mais adequado é aplicar BJH à curva de adsorção, pois ela é menos afetada pelos efeitos da rede porosa.¹³¹

Como os materiais discutidos nesse tópico apresentaram histerese H2b e H3, o método BJH foi aplicado à curva de adsorção, figura 3.1(b).¹²⁸ O composto MC demonstrou um perfil característico de um carbono mesoporoso bem ordenado. Sua distribuição de tamanho de poros é dominada por um pico intenso e mais estreito e o diâmetro médio de poros foi de 4,9 nm.

Observa-se que a diminuição da razão r/m provocou mudanças significativas no diâmetro de poros para MCN14 e MCN16. Enquanto o primeiro composto exibiu um diâmetro

médio de poros de 7,8 nm, o segundo composto mostrou um diâmetro de 3,1 nm. Além disso, pode-se constatar que, para MCN14 houve um alargamento da distribuição do tamanho de poros e um aumento no volume de mesoporos em comparação ao material MC, pois MCN14 apresentou volume igual a $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e MC apresentou $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

A interpretação dos parâmetros texturais sugere que a incorporação de nitrogênio influenciou não apenas a área superficial, mas também a distribuição da porosidade, possivelmente promovendo mudanças na conectividade e acessibilidade dos poros. Essas mudanças estruturais podem estar relacionadas ao rearranjo, levando à formação de estruturas porosas distintas.^{66,130}

Para uma análise aprofundada das características porosas, é fundamental distinguir a área superficial em suas frações interna e externa. De acordo com a IUPAC a área interna corresponde à superfície dos microporos, enquanto a área externa engloba a superfície de mesoporos e macroporos. Essa distinção é particularmente relevante para os materiais aqui estudados, como revelam as isotermas de fisissorção de N_2 (Figura 3.1a).^{66,130}

As isotermas apresentam um perfil típico de materiais com alta área interna, exibindo um preenchimento acentuado em baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,1$), o que corresponde à adsorção nos microporos. Uma análise comparativa indica que a incorporação de espécies nitrogenadas promoveu uma redução nessa microporosidade. Essa tendência é visualmente confirmada pela diminuição do volume adsorvido nessa região da isoterma. MC exibe um volume de preenchimento superior a $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, a amostra MCN16 apresenta um valor significativamente menor, abaixo de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esses resultados são corroborados quantitativamente pelo método t-plot, que permite calcular a área de microporos e a área externa específica.¹⁰⁹

Observa-se uma tendência de diminuição tanto da área microporosa (A_{micro}) quanto do volume (V_{micro}) dos microporos com o aumento do teor de nitrogênio. MC, apresentou os maiores valores $376 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,15 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente, enquanto MCN16, com maior teor de nitrogênio, registrou os menores valores, $266 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,093 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esta redução sugere que o processo de funcionalização com nitrogênio leva ao bloqueio ou preenchimento parcial dos microporos. As espécies nitrogenadas, ao se incorporarem na matriz de carbono, ocupam fisicamente os poros de menores dimensões ou obstruem suas entradas, tornando-os inacessíveis.¹³²

De forma análoga à microporosidade, a área superficial externa (A_{ext}), que, também diminui progressivamente com a adição de nitrogênio, passando de $236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ no MC para

apenas $108 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ no MCN16. Este resultado corrobora de forma quantitativa a análise da distribuição de tamanho de poros BJH, que indicou um colapso da estrutura macro-mesoporosa. A degradação da rede de poros leva a uma menor área superficial externa disponível.

Embora a área absoluta de microporos tenha diminuído, a porcentagem de microporos aumentou com a adição de nitrogênio, variando de 61% no MC para 70% no MCN16. À primeira vista, isso pode parecer contraditório. No entanto, a interpretação correta é que o processo de incorporação parece ter um efeito destrutivo ainda mais pronunciado sobre a área externa do que sobre a área interna microporos. Como resultado, os materiais nitrogenados, embora com menor área superficial se tornaram relativamente mais microporosos.⁶⁴

No trabalho de Zhang *et al.*(2015), verificou-se que os materiais de carbono puro apresentavam áreas BET entre 554 e $748 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto a adição de nitrogênio reduziu a área de superfície para $385 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁶⁴ Da mesma forma, Zhao *et al.*(2020) sintetizaram materiais de carbono mesoporoso modificados com nitrogênio por meio de um processo sem solventes, usando tanino como precursor de carbono e várias fontes de nitrogênio (ureia, melamina, guanina, triptofano, melanina e serina). Foi observado que as áreas de superfície específicas variaram de 203 a $707 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dependendo da fonte de nitrogênio e das condições de síntese.⁴²

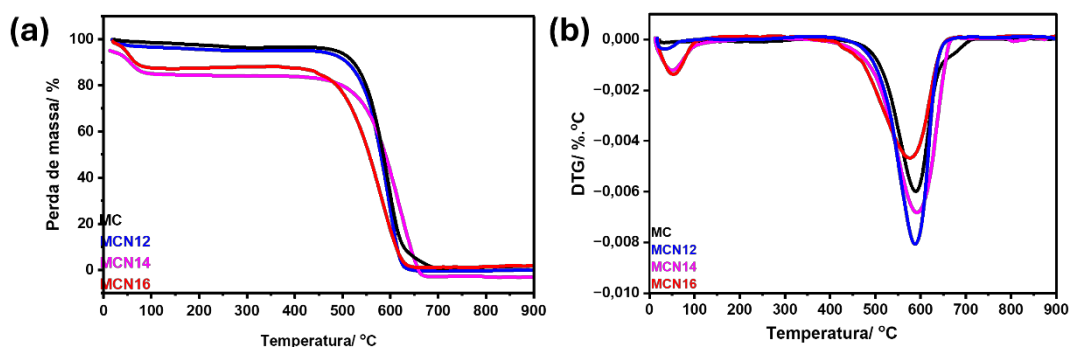
Além disso, os dados mostram que um aumento no teor de nitrogênio está frequentemente associado a uma redução na área de superfície e no volume dos poros, conforme observado nas amostras MC-Melamine-0.1 e MC-Melamine-0.3, com áreas de superfície específicas de 591 e $385 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, conforme o teor de nitrogênio aumentou de 2,3% para 8,3%. Esse comportamento também foi confirmado nas amostras de MC-Ureia, em que um pequeno aumento no teor de nitrogênio (de 1,4% para 2,5%) resultou em mudanças moderadas na área de superfície BET (de 326 para $388 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).⁴²

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por meio de análise termogravimétrica em ar sintético. Na figura 3.3 pode ser observado que, nesta atmosfera, todos os materiais apresentaram um evento de perda de massa acentuada em torno de 600°C que geralmente é associado a oxidação das estruturas carbonáceas.^{133,134} De acordo com a literatura, materiais de carbono com características amorfas apresentam este processo de decomposição entre 200 e 450°C , diferentemente dos materiais de carbono mais estruturados que apresentam temperaturas de decomposição mais elevadas.^{134,135} Por exemplo, materiais mais ordenados como nanotubos do tipo SWNT e MWNT purificados, exibem temperaturas de decomposição em torno de 650°C e 591°C , respectivamente. O grafite, reconhecido por sua estrutura altamente organizada, atinge seu ponto máximo de decomposição em 815°C .^{136,137}

Os carbonos porosos, em geral, exibem temperaturas de decomposição inferiores em comparação com nanotubos de carbono ou grafite. Isso é atribuído às características mais amorfas, conforme destacado na literatura.^{31,37,38,138} A natureza menos estruturada desses compostos os torna mais propensos a processos de decomposição em temperaturas mais baixas. No entanto, é interessante notar que os carbonos porosos, apesar de sua propensão a temperaturas de decomposição mais baixas, a presença de uma rede interconectada de poros confere a esses materiais uma maior resistência térmica em comparação com outros materiais carbonáceos amorfos. Essa interconectividade dos poros atua como um fator estabilizador, compensando, em certa medida, a falta de estrutura cristalina, e proporciona uma maior capacidade de suportar temperaturas mais elevadas.¹³⁸

Outro ponto relevante que pode ser observado é que, à medida que a razão r/m diminui, acentua-se um primeiro evento de perda de massa que ocorre abaixo de 100 °C, que pode ser associada principalmente a moléculas de água adsorvidas e fracamente ligadas aos átomos de nitrogênio e oxigênio na estrutura superficial. Essa observação levanta a hipótese de que os materiais nitrogenados podem ser mais hidrofílicos, quando comparado ao composto puro, MC.

Figura 3.3 - (a) curvas TG e (b) curvas DTG para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs obtidos em atmosfera de ar sintético.



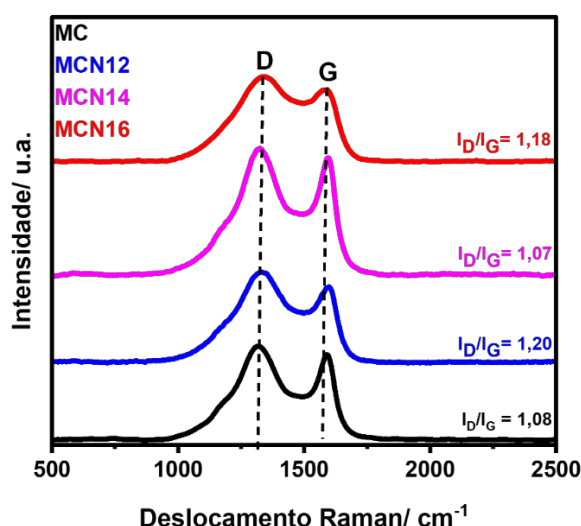
O grau de estruturação dos materiais foi analisado por meio da técnica de espectroscopia Raman. Os espectros obtidos estão representados na figura 3.4, na qual é possível identificar a presença das chamadas bandas D e G, características de materiais carbonáceos. Essas bandas desempenham um papel fundamental na obtenção de informações sobre a estrutura e o grau de estruturação dos compostos.¹³⁹

Em materiais de carbono, a banda G está associada às vibrações de estiramento das ligações de carbono com hibridização sp^2 , que são responsáveis pela formação de planos

grafíticos. A intensidade e a largura dessa banda podem ser utilizadas para avaliar o grau de ordenamento e cristalinidade nas estruturas.¹³⁹

A banda D, por outro lado, está relacionada às vibrações de estiramento das ligações de carbono com hibridização sp^3 ⁴², e sua presença está associada a defeitos, desordem ou à introdução de heteroátomos na estrutura gráfica. Portanto, quanto mais intensa for a banda D, maior é o grau de desordem na estrutura do material.¹³⁹

Figura 3.4 - Espectros Raman obtidos o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.



As razões entre as bandas D e G denominado I_D/I_G fornece informações sobre o grau de desordem estrutural de compostos onde valores mais altos indicam maior desordem estrutural e a presença de defeitos na estrutura do material sendo associado a irregularidades na rede de carbono, tais como impurezas, ligações cruzadas defeituosas ou outras imperfeições. Já valores mais baixos sugerem uma estrutura mais ordenada indicando a presença de regiões cristalinas mais extensas¹⁴⁰.

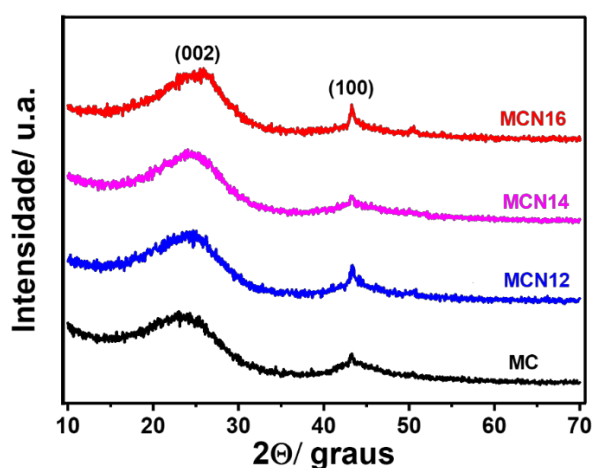
Observa-se que os valores obtidos para os compostos foram muito próximos de 1, o que indica uma alta desordem nas estruturas. Esse resultado está em concordância com a literatura, que relata que carbonos porosos costumam apresentar estruturas gráficas bastante defeituosas. Consequentemente, a banda D tende a ser mais larga e, em alguns casos, mais intensa.^{139,140} No entanto, como destacado por Wang *et al*(1990), esses defeitos de superfície são interessantes para algumas aplicações catalíticas, pois podem fornecer novos sítios de adsorção e reação.¹¹⁹

O composto MC apresentou uma razão I_D/I_G de 1,08, indicando uma estrutura com certo grau de desordem, característica comum em carbonos mesoporosos devido à sua natureza mais amorfa. Os compostos MCN12, MCN14 e MCN16 exibiram valores equivalentes a 1,20; 1,07 e 1,18, respectivamente.

Essa variação baixa nos valores da razão I_D/I_G indica um nível comparável de desordem estrutural sem variações substanciais significativas, consistente com a natureza amorfa dos carbonos porosos.^{139,140} Os valores próximos não sugerem uma tendência clara de aumento da desordem com mudanças na relação r/m, indicando estruturas uniformemente desordenadas em toda a série. A incorporação de nitrogênio é frequentemente vista como uma imperfeição estrutural na espectroscopia Raman, alinhada com as descobertas de que a incorporação com nitrogênio introduz heteroátomos que rompem a matriz de carbono, aumentando a desordem e a densidade de defeitos, conforme refletido por uma intensidade maior da banda D nos espectros Raman.

Para confirmar a estrutura de fase das amostras de carbono, foi usada a técnica de difração de raios - X, figura 3.5. Os padrões mostrados na imagem revelam que todas as amostras têm picos de difração largos e de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ e 43° , que correspondem aos planos (002) e (100) do carbono grafítico, respectivamente.

Figura 3.5 - Difratogramas obtidos para o composto MC e os compostos nitrogenados MCNs.



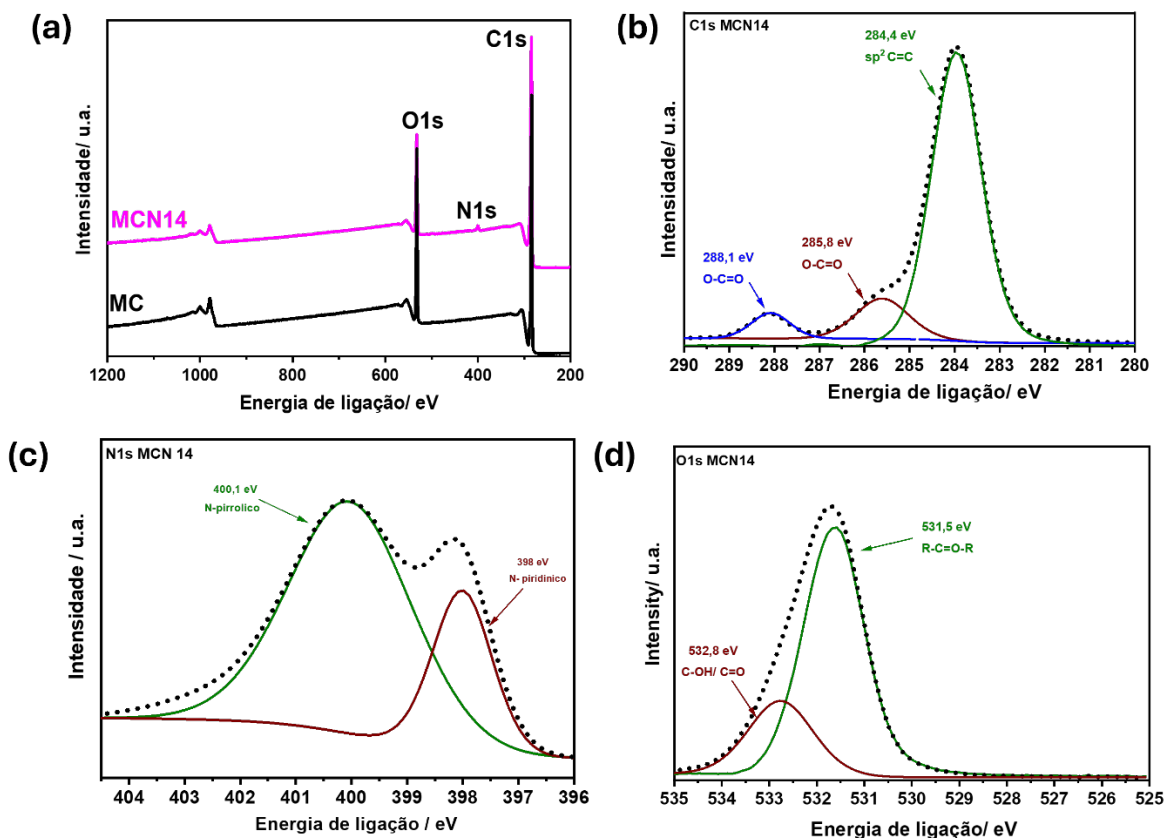
A análise dos padrões indica que a variação na proporção do precursor de nitrogênio não altera significativamente a estrutura fundamental do material. A natureza acentuadamente ampla dos picos de difração em todas as amostras confirma a estrutura predominantemente

amorfa e desordenada característica dos carvões ativados, o que é favorável para aplicações de adsorção. Percebe-se apenas um leve deslocamento na posição do pico de espalhamento em torno de 25° .

Este deslocamento para valores maiores de 2θ indica uma diminuição no espaçamento interplanar da estrutura destes materiais, o que pode ser causado pela presença do heteroátomos. Como discutido anteriormente, a existência de forças de ligação mais fortes com aumento da densidade eletrônica entre os planos (002), pode levar a uma diminuição deste espaçamento e redução no volume dos microporos.^{49,58–60,68,141}

Para entender a química da superfície e identificar a presença de grupos funcionais, foi empregada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A Figura 3.6a apresenta o espectro de varredura dos materiais MC e MCN14. Nesse modo, dois picos distintos correspondentes aos elementos C (~ 284 eV) e O (~ 532 eV) foram identificados para o material CM. Para MCN14, foi observado um pico adicional, atribuído ao N (~ 399 eV).

Figura 3.6 – (a) Espectros de varredura das amostras MC e MCN14; Espectros de alta resolução e ajuste de pico do material MCN14, (b) C1s, (c) N1s e (d) O1s.



A identificação desses elementos confirma a composição química básica dos materiais e a incorporação de nitrogênio nesse material. Além disso, análises de alta resolução com deconvolução dos picos foi usada para determinar os estados químicos específicos de cada elemento. Essas informações são essenciais para correlacionar a estrutura química com a reatividade, a adsorção de gás ou outras propriedades funcionais dos materiais.^{52,142}

Nesse contexto, foram obtidos espectros de alta resolução para C1s, N1s e O1s do material MCN14, que são mostrados na Figura 3.6b-d e na Tabela 2.3. Os espectros de C1s (figura 3.6b) exibiram três picos em aproximadamente 284,4 eV, 285,8 eV e 288,1 eV, que foram atribuídos a ligações C=C correspondentes ao carbono hibridizado sp^2 , ligações C-C/C-N e ligações O-C=O, respectivamente.^{52,142,143}

Os espectros N1s de alta resolução (Figura 3.6c) mostram dois picos correspondentes ao N-piridínico (~398,0 eV) e ao N-pirrólico (~400,1 eV). O grupo N-pirrólico é amplamente reconhecido por sua capacidade de doar dois elétrons para o sistema π , demonstrando a basicidade de Lewis. Essa característica pode aumentar a adsorção de CO_2 .¹⁴⁴ O conteúdo relativo de nitrogênio em várias espécies de nitrogênio foi determinado calculando-se a proporção de cada área de subpico N1s para a área total do pico correspondente a esse elemento. Esse método fornece uma análise quantitativa da distribuição das espécies de nitrogênio presentes na superfície da amostra.

O espectro de O1s (figura 3.6d) apresentou dois picos, centrados em aproximadamente ~531,5 eV e ~532,8 eV, associados a ligações R-C(O)-R e C-OH/C=O, indicativos de cetonas e grupos fenólicos, respectivamente, bem como oxigênio adsorvido na superfície do material.^{52,142}

Tabela 3.3 - Resumo da análise de XPS dos espectros de alta resolução C1s, N1s e O1s para o carbono poroso MCN14.

Amostra	Pico	Atribuição	Energia de ligação/eV	Area/%
---------	------	------------	-----------------------	--------

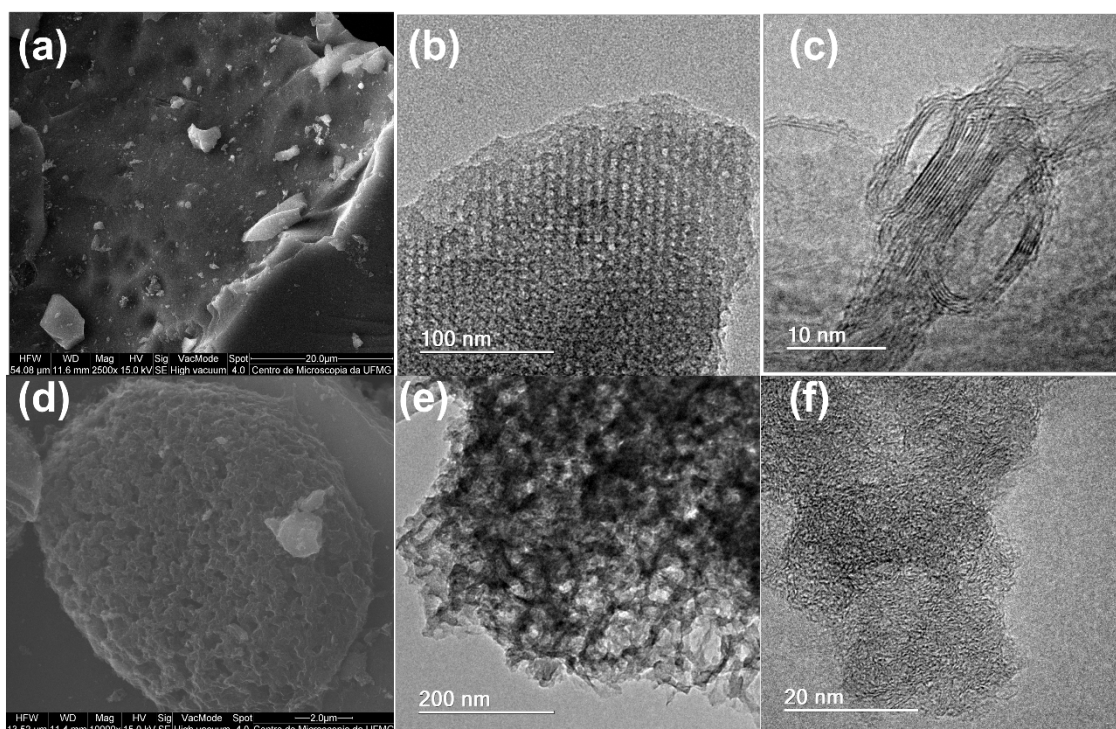
MCN14		C=C(sp ²)	284,4	84
	C1s	C-C/C-N	285,8	12
		O-C=O	288,1	4
	O1s	R-C=O-R	531,5	19
		C-OH/C=O	532,8	81
	N1s	N-piridínico	398,0	23
		N-pirrólico	400,1	77

Para investigar a morfologia da superfície, incluindo rugosidade, porosidade e características texturais antes e depois da incorporação de nitrogênio, foram obtidas imagens de MEV e TEM para MC e MCN14. Nas imagens do MC (figura 3.6a), são evidentes estruturas semelhantes a grãos e placas com superfícies predominantemente lisas. Por outro lado, o MCN14 (figura 3.6d) exibe estruturas com superfícies altamente desordenadas, apresentando regiões de rugosidade perceptível, indicativas da presença de poros.

Essas mudanças morfológicas observadas implicam uma associação direta entre a presença de nitrogênio e as alterações na estrutura das partículas. A presença de macroporosidade é apoiada ainda por imagens consistentes com isotermas de sorção de nitrogênio obtidas em p/p_0 0,8 - 1,0, que exibem aumento do volume adsorvido, característico de isotermas do tipo II e indicativo de macroporosidade.^{46,145}

Essa observação é apoiada pela análise das propriedades morfológicas utilizando as micrografias de TEM. Analisando Figura 3.7, fica evidente que o MC exibe uma morfologia de poros ordenados de longo alcance, caracterizada por contrastes de favo de mel e linhas paralelas. Ambas as características representam perspectivas diferentes da mesma estrutura ordenada: a visão do favo de mel é vista de frente (ou secção transversal) e as linhas paralelas são vistas numa secção longitudinal.³⁴ Essa interpretação da ordem é consistente com as descobertas de Silva *et al*(2021), que estudaram os efeitos da relação resorcinol/F127 na criação de poros ordenados do tipo favo de mel.⁴⁰

Figura 3.7 – Micrografias eletrônicas de varredura para (a) MC e (d) MCN14. Micrografias eletrônicas de transmissão para (b), (c) MC e (e), (f) MCN14.



Para o composto MCN14, é possível perceber a presença de poros do tipo buraco de minhoca, característicos de materiais porosos desordenados que também apresentam uma estrutura tridimensional. Zhang *et al.*(2015) reportaram a obtenção de carbonos mesoporosos altamente ordenados a partir de método solvotérmico e posterior calcinação utilizando a melamina como precursor de nitrogênio. Essa diferença no método de obtenção pode explicar a presença dos poros do tipo buraco de minhoca, indicando uma estrutura mais desordenada e tridimensional, em contraste com os carbonos mesoporosos altamente ordenados obtidos neste artigo em questão. ⁶⁴Essa característica faz com que este composto possua vantagens em aplicações catalíticas, uma vez que proporciona maior disponibilidade de sítios catalíticos e facilita o acesso de reagentes e produtos, aumentando a eficiência das reações catalíticas.^{22,42,65,146}

Este comportamento também é observado no trabalho de Xu *et al.*(2021) que produziram carbonos porosos hierárquicos modificados com nitrogênio, a partir do método de pirólise utilizando bio-óleo obtido de pinha como fonte precursora de carbono e nitrogênio, e cloreto de zinco como agente ativador e template. Neste trabalho os autores notaram a presença de uma estrutura porosa em rede, caracterizada por abundantes macroporos e mesoporos.¹⁴⁵

3.2 Aplicação dos carbonos porosos na captura de CO₂

Os gráficos (a) e (b) mostrados na Figura 3.8 representam as isotermas de adsorção de CO₂ dos materiais a 298 K a 1 bar e 10 bar, respectivamente. A obtenção dessas curvas nos ajuda a determinar quais materiais apresentam as maiores capacidades de captura de CO₂ em uma determinada pressão. Em baixas pressões, observou-se que todos os materiais modificados com nitrogênio apresentaram valores de adsorção mais altos do que o material MC puro, sendo que o MCN14 apresentou a maior capacidade. Em altas pressões, o composto MC apresentou a maior capacidade de adsorção, com os valores obtidos a 1 bar e 9,5 bar representados na tabela 3.4.

Figura 3.8 - Isotermas de adsorção de CO₂ de materiais a 298 K (a) entre 0 e 1,0 bar, (b) entre 0 e 10 bar.

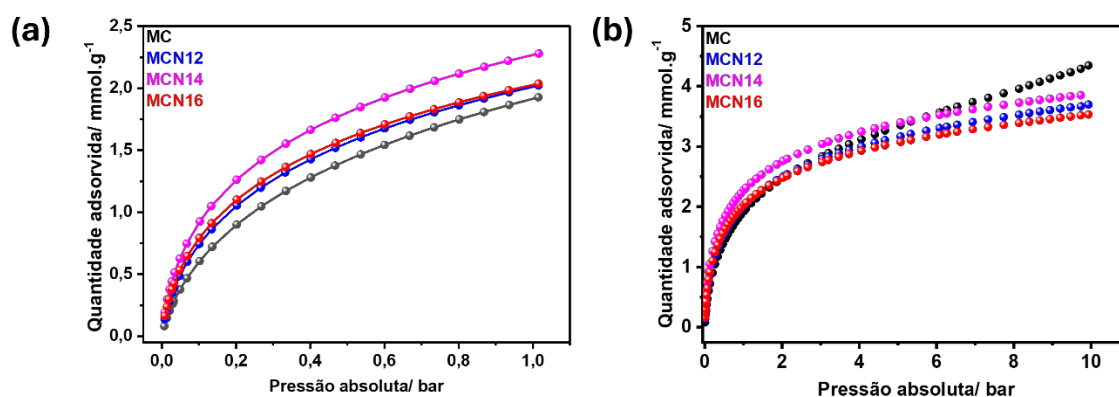


Tabela 3.4 - Capacidade de adsorção de CO₂ para as pressões absolutas 1 bar e 10 bar.

Amostra	1 bar/ mmol·g ⁻¹	10 bar/ mmol·g ⁻¹
MC	1,9	4,3
MCN12	2,0	3,7
MCN14	2,3	3,9
MCN16	2,1	3,5

Em altas pressões, MC possui a maior capacidade adsortiva que pode ser facilmente explicado por sua maior área BET, conforme apresentado na Tabela 3.1. Como já demonstrado anteriormente, esse parâmetro é o principal fator para entender a diferença nas capacidades de captura dos materiais. Quanto maior a área de superfície, mais sítios de adsorção estarão disponíveis para interagir com as moléculas de gás. Além disso, a área superficial está diretamente relacionada à porosidade do material, permitindo que as moléculas de gás acessem a superfície interna do adsorvente, aumentando ainda mais a eficiência da adsorção.^{147,148}

No entanto, em baixas pressões, observa-se que os compostos com valores mais baixos de área de superfície exibiram capacidades de captura mais altas, onde o composto MCN14 apresenta maior capacidade de adsorção. A principal diferença que pode justificar a maior capacidade adsortiva desses materiais está na presença de grupos nitrogenados em sua superfície, principalmente o grupo piridinico que tem um caráter básico elevado devido ao seu par de elétron perpendicular ao orbitais π do anel aromático que aumentam significativamente a capacidade de adsorção de CO₂ devido à sua natureza ácida. Uma vez incorporadas às estruturas, elas interagem de forma mais eficiente com as moléculas de CO₂, criando locais ativos adicionais para adsorção. Isso resulta em uma maior capacidade de adsorção.^{44,66,130}

Outro fator que ajuda a explicar a diferença de desempenho entre os materiais é a morfologia de seus poros. A amostra MC exibe uma histerese do tipo H2b, característica de uma rede porosa complexa com poros do tipo gargalo onde cavidades maiores são acessadas através de cavidades mais estreitas. Esta estrutura pode levar ao fenômeno de bloqueio de poro, dificultando a difusão do CO₂ e, consequentemente, prejudicando a eficiência da adsorção. Em contraste, o material nitrogenado MCN14 apresenta uma histerese do tipo H3, que é associada a agregados de partículas formando poros em formato de fenda. Essa morfologia oferece um acesso mais direto e desimpedido para as moléculas de CO₂ à superfície do adsorvente. Portanto, a arquitetura porosa mais aberta do MCN14 em comparação com a estrutura de acesso restrito do MC contribui para seu desempenho de adsorção superior.⁴⁶

Além disso, as diferenças no conteúdo da área de microporos e mesoporos também podem estar influenciando os resultados de adsorção dos compostos nitrogenados. Embora os microporos sejam considerados locais de adsorção mais fortes em comparação com os meso e macroporos, o mecanismo de adsorção nesses poros ocorre principalmente por meio de difusão. Portanto, as moléculas de CO₂ precisam acessar os microporos para serem adsorvidas^{149,150}. O acesso aos microporos, no entanto, pode ser dificultado por dois fatores: o tamanho reduzido

da entrada dos poros e o bloqueio causado pela agregação de moléculas de adsorbato na entrada dos mesmos.¹⁴⁹

Por isso, a presença de uma rede de mesoporos bem distribuída é fundamental, pois eles atuam como canais de transporte que facilitam o acesso das moléculas aos microporos e reduzem o efeito de bloqueio difusional.¹⁴⁹ Neste contexto, o caso do MCN12 é particularmente ilustrativo. Apesar de possuir a maior área ($347 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume ($0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) de microporos entre os materiais modificados, seu desempenho inferior ao do MCN14 pode ser atribuído a um desequilíbrio em sua arquitetura.

O MCN12 possui um volume de mesoporos consideravelmente menor ($0,078 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) em comparação com o MCN14 ($0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Essa carência de mesoporos cria um gargalo difusional, impedindo que as moléculas de CO_2 acessem efetivamente os sítios de alta energia presentes nos microporos. Como resultado, uma parte significativa de sua área microporosa se torna inacessível na prática.

Portanto, a maior capacidade de adsorção do MCN14 entre os compostos nitrogenados pode ser explicada por sua estrutura porosa mais equilibrada, evidenciada pelos maiores valores de diâmetro médio de poros (7,8 nm) e volume de mesoporos. Esses parâmetros são reconhecidos como relevantes para a adsorção, pois uma rede de mesoporos bem desenvolvida garante um acesso mais eficiente das moléculas aos locais de adsorção.^{149,150}

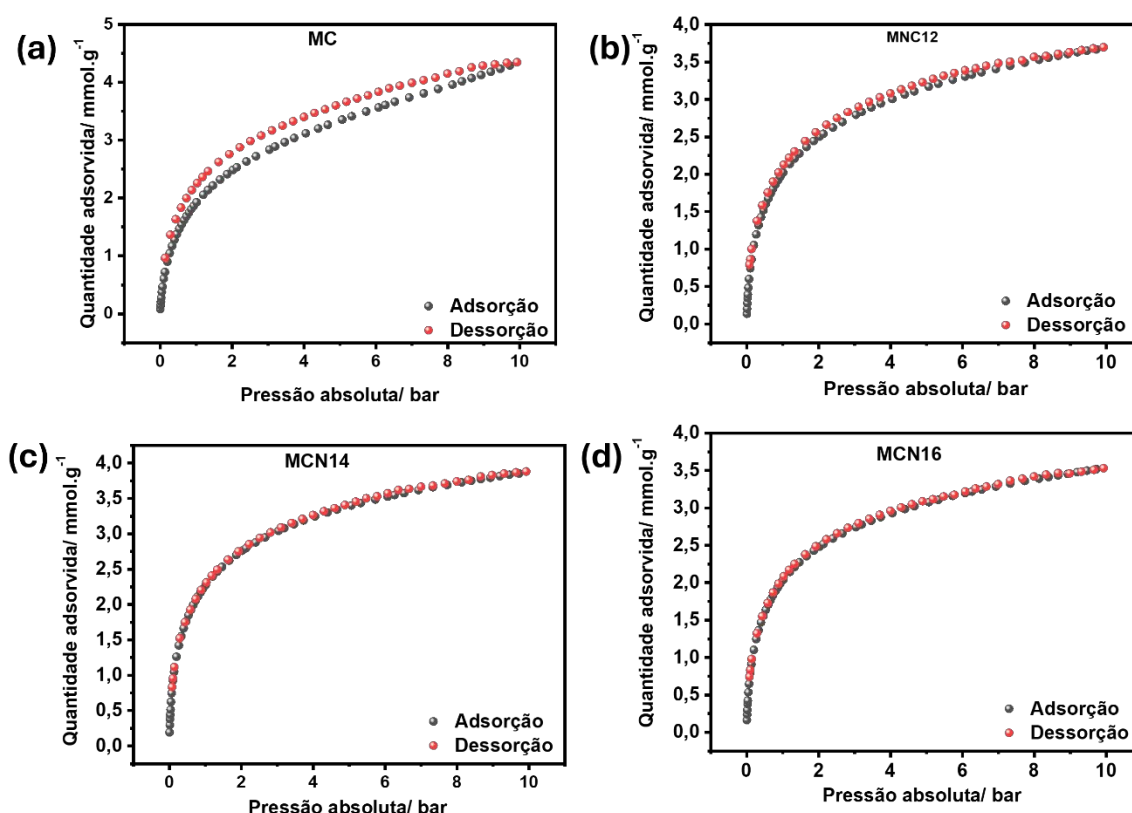
Finalmente, ao comparar os materiais modificados com o material puro (MC), observa-se que, apesar de possuírem maior afinidade química com o CO_2 , os compostos nitrogenados têm áreas BET menores (variando de 374 a $502 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em relação ao MC ($612 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Isso sugere que, em altas pressões, os materiais modificados podem sofrer uma saturação mais rápida de seus sítios ativos. Em contrapartida, o material puro, com sua maior área de superfície, continua a capturar mais moléculas de CO_2 , explicando seu desempenho superior nessas condições. Portanto, a presença de mesoporos faz uma diferença significativa. Além de servirem como locais de adsorção, os mesoporos reduzem o efeito da agregação de moléculas.^{149,150}

Uma característica importante de um bom adsorvente é a possibilidade de reutilização. A reutilização de um adsorvente tem a principal vantagem de reduzir os custos do processo, o que é importante para aplicações em sistemas reais. Do ponto de vista ambiental, a reutilização também é muito benéfica, pois o mesmo material pode ser usado várias vezes, reduzindo o desperdício. A reversibilidade do processo de adsorção é observada por meio de curvas de

dessorção, que permitem a liberação das substâncias adsorvidas pelo adsorvente quando submetido a condições específicas.

A Figura 3.9 mostra as curvas de adsorção e dessorção para os compostos, onde uma histerese pronunciada é observada para o composto MC, figura 3.9a. A histerese ocorre quando a quantidade de adsorbato retida durante a adsorção é liberada em pressões inferiores durante a dessorção. Isso pode ser causado por vários fatores, incluindo interações mais fortes ou ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, alterações estruturais no material durante o processo ou até mesmo a formação de porosidade restrita que impede a liberação das moléculas adsorvidas.¹⁵¹

Figura 3.9 - Isotermas de adsorção-dessorção de CO₂ do (a) MC, (b) MCN12, (c) MCN14 e (d) MCN16 a 298 K.

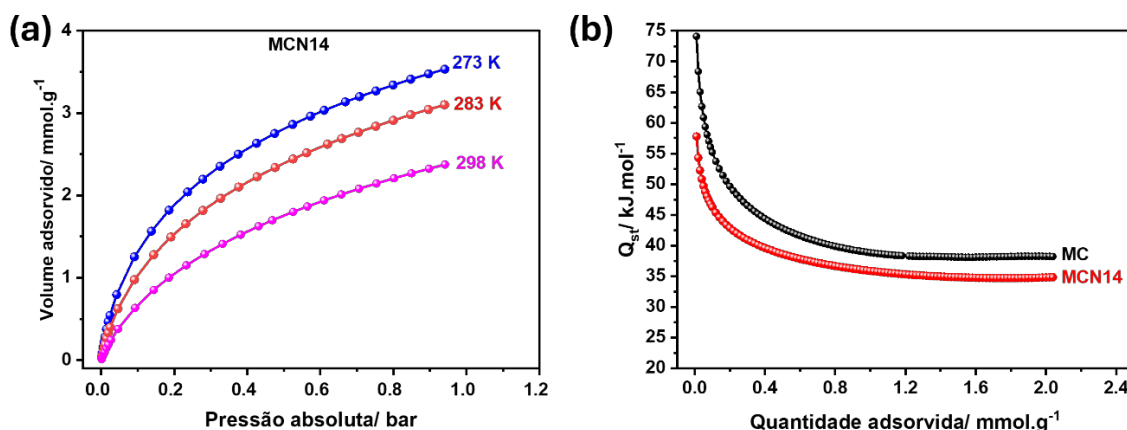


Essa é mais uma evidência da morfologia dos poros apresentadas pelos compostos MC e MCN12 que têm uma abertura mais estreita, o que pode resultar em liberação lenta ou incompleta de substâncias adsorvidas durante o processo de dessorção. Em outras palavras, as moléculas adsorvidas ficam mais fortemente retidas dentro dos poros do material, tornando o

processo de remoção mais difícil, exigindo pressões mais baixas. Essa característica pode afetar a reversibilidade do processo, conforme observado nas curvas de adsorção e dessorção. Para os compostos MCN14 e MCN16 essa característica não é notada, embora muito menos pronunciada do indicando que o aumento da quantidade de nitrogênio na superfície ajuda na reversibilidade do processo.

Pelos resultados demonstrados, MCN14 foi escolhido como o material modelo para uma investigação mais aprofundada do processo de adsorção. Para entender a termodinâmica do processo de adsorção, foram obtidas isotermas em três temperaturas, conforme mostrado na Figura 3.10(a). O caráter exotérmico do processo pode ser observado, evidenciado pela relação inversa entre a capacidade de adsorção e a temperatura, que representa um comportamento termodinâmico clássico para processos de adsorção espontânea.¹¹¹

Figura 3.10 - Isotermas de adsorção de CO₂ a 273, 283 e 298 K para MCN14; (b) Q_{st} de adsorção de CO₂ para MC e MCN14 derivado das isotermas de adsorção experimentais a 273 e 298 K.



A Figura 3.10(b) mostra as curvas dos calores isotérmico de adsorção (Q_{st}) como uma função da quantidade de CO₂ adsorvido para dois materiais, MC e MCN14. O Q_{st} é uma medida da força de interação entre as moléculas de gás e a superfície do material adsorvente, em que um valor mais alto indica uma interação mais forte.^{58,59,111} Ambas as curvas seguem um padrão semelhante, característico de materiais com superfícies energeticamente heterogêneas. Para ambas as amostras, os valores de Q_{st} são muito altos em baixos graus de cobertura, o que indica que as primeiras moléculas de CO₂ ocupam preferencialmente os locais com a maior energia de interação.⁵⁹

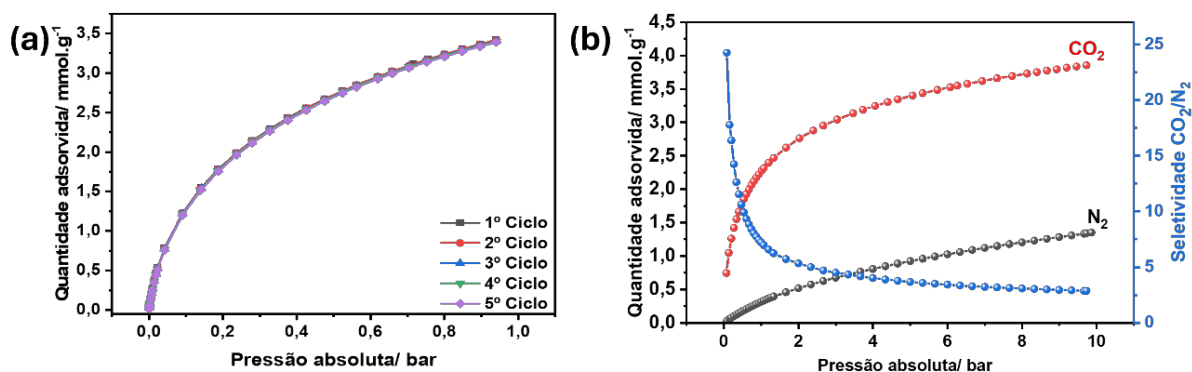
À medida que mais moléculas de CO_2 são adsorvidas, o valor de Q_{st} diminui acentuadamente e tende a se estabilizar em um patamar, indicando que a adsorção passa a ocorrer em sítios de menor energia. Ao comparar os dois materiais, observa-se que o MC apresenta valores de Q_{st} consistentemente mais elevados ($\approx 74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) do que o MCN14 ($\approx 58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Isso confirma que a interação termodinâmica entre o CO_2 e a superfície do MC é mais forte, fato corroborado pela histerese observada na figura 3.9(a).^{58,111,141}

No entanto, para aplicações em ciclos de captura e liberação de CO_2 , uma interação excessivamente forte pode ser desvantajosa, pois implica um alto custo energético para a regeneração do adsorvente. Nesse contexto, o MCN14 se mostra um material termodinamicamente mais eficiente.^{49,59,60}

A estabilidade cíclica do MCN14 foi avaliada para determinar seu potencial em aplicações práticas de captura de CO_2 . Conforme ilustrado na Figura 3.11(a), o material foi submetido a cinco ciclos de adsorção-dessorção, demonstrando uma excelente capacidade de regeneração. No final do processo, MCN14 reteve 99,12% de sua capacidade de captura original, uma perda de desempenho insignificante. Essa alta reprodutibilidade pode ser atribuída às propriedades estruturais funcionais do material e à estabilidade química do nitrogênio.⁵⁹

A durabilidade do adsorvente em múltiplos ciclos é um fator crítico que impacta diretamente sua viabilidade econômica em escala industrial, sendo a regeneração e a estabilidade os principais gargalos tecnológicos da área. Nesse contexto, o desempenho do MCN14 é um resultado promissor, pois uma baixa taxa de degradação indica uma maior vida útil e, consequentemente, um potencial para reduzir os custos operacionais associados à substituição do material. Embora uma análise tecno-econômica completa seja necessária para validar essa vantagem, a alta estabilidade cíclica posiciona o MCN14 como um candidato viável para futuras investigações em condições de processo mais realistas.⁶⁹⁻⁷¹

Figura 3.11 - (a) Estudo cíclico de adsorção de CO₂ para MCN14 a 273 K; (b) Curvas de isoterma de adsorção e seletividade de MCN14 para CO₂/N₂ a 298K.



A captura de CO₂ em misturas de gases é um aspecto crucial no desenvolvimento de adsorventes. Para avaliar a seletividade da adsorção, o adsorvente MCN14 foi testado em processos de adsorção de gás puro de CO₂ e N₂ a 298 K. As capacidades de adsorção de gás, bem como a razão seletiva (CO₂/N₂), são apresentadas na Figura 3.11(b).

Os dados indicam que o material apresenta uma afinidade significativamente maior para o CO₂ em comparação com o N₂, com valores de adsorção que atingem aproximadamente 4,0 mmol·g⁻¹ para o CO₂ a 10 bar, enquanto a adsorção de N₂ permanece abaixo de 1,5 mmol·g⁻¹ em toda a faixa de pressão estudada. O perfil isotérmico para o CO₂ mostra um rápido aumento em baixas pressões, indicando uma forte interação entre o material adsorvente e o gás. Esse comportamento é particularmente desejável para aplicações que envolvem fluxos de gás com baixas concentrações de CO₂, como emissões industriais.¹⁵²

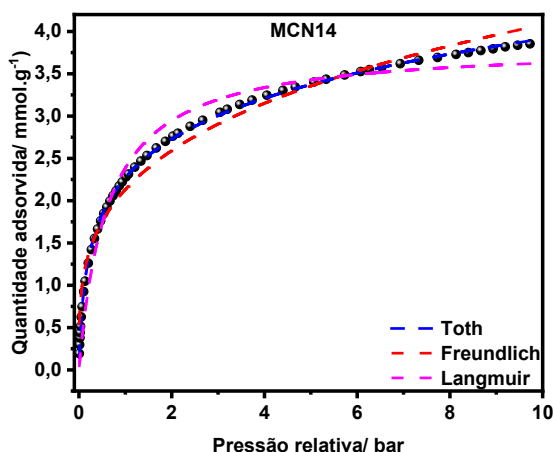
Outro aspecto destacado é a seletividade do material, representada no eixo azul (à direita) do gráfico 3.11(b). Em condições de baixa pressão, o MCN14 demonstra uma seletividade superior a 25% para CO₂ em relação ao N₂, demonstrando sua capacidade de distinguir eficientemente entre os dois gases. À medida que a pressão aumenta, a seletividade diminui gradualmente, estabilizando-se entre 5 e 10 em pressões mais altas. Esse declínio na seletividade com o aumento da pressão é esperado em materiais adsorventes, pois a competição por locais de adsorção entre gases se intensifica.

No entanto, o desempenho do MCN14 permanece em uma faixa considerada excelente para processos industriais.^{153,154} Considerando que os diâmetros cinéticos do N₂ (0,364 nm) e do CO₂ (0,33 nm) são semelhantes, é um desafio projetar uma estrutura porosa

que melhore a seletividade do CO_2/N_2 com base apenas na discriminação de tamanho. Portanto, essa alta razão molar seletiva é atribuída principalmente à presença abundante de sítios básicos derivados de espécies contendo nitrogênio, que desempenham um papel crucial na adsorção preferencial de CO_2 .^{144,152}

Para obter uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Toth. A Figura 3.12 mostra os ajustes dos modelos não lineares às curvas de adsorção de CO_2 para o composto MCN14 a 298K.

Figura 3.12 - Os dados de adsorção de isoterma do MCN14 a 298 K foram ajustados por três modelos de isotermas de adsorção.



Pode-se observar que, embora as pressões aplicadas não tenham sido suficientes para que a curva atingisse um patamar, ela tem um perfil típico de processos altamente favoráveis, o que significa que a quantidade de adsorbato retido por unidade de massa de adsorvente é alta, especialmente em baixas concentrações de equilíbrio.¹⁴⁸

Como dito no capítulo 2, os modelos de isoterma descrevem o equilíbrio da adsorção com base em diferentes pressupostos. O modelo de Langmuir, por exemplo, descreve a adsorção em monocamada sobre uma superfície energeticamente homogênea, onde todas as moléculas interagem de forma idêntica com os sítios de adsorção. Em contrapartida, o modelo de Freundlich é empírico e pressupõe a adsorção em multicamadas sobre uma superfície heterogênea, com diferentes energias de interação.

O modelo de Toth, por sua vez, funciona como uma extensão da isoterma de Langmuir. Ele também descreve a adsorção em monocamada, mas, diferentemente do primeiro, considera

que a superfície do adsorvente é heterogênea. Dessa forma, o modelo de Toth é adequado para sistemas que formam uma única camada de adsorbato, mas onde os sítios de adsorção possuem energias de interação distintas, representando um cenário mais realista para muitas superfícies.^{112,113,148,155} A Tabela 3.5 descreve os parâmetros obtidos com a aplicação dos modelos ao composto MCN14.

Tabela 3.5 - Parâmetros obtidos da aplicação dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Toth à adsorção de CO₂ para MCN14.

Amostra	Langmuir	Freundlich	Toth
MCN14	R ² =0,97209	R ² =0,99402	R ² =0,99951
	X ² =0,034	X ² =0,026	X ² =7,72x10 ⁻⁴
	q _m =4,67	1/n=0,2816	q _m =4,67
	K _L =0,59	K _F =1,90	t=0,81 K _t =13,76

R²: coeficiente de correlação. X²: teste não linear de qui-quadrado. capacidade máxima de adsorção (mmol.g⁻¹). K_L: constante de Langmuir (L.mmol⁻¹). K_F: constante de Freundlich (mmol^(1-1/n) L^{1/n} g⁻¹) e 1/n_F: constante relacionada à heterogeneidade da superfície. t: Constante de Toth (sem dimensão), e K_t: Constante de adsorção de Toth (L.mmol⁻¹).

Os ajustes demonstraram que o comportamento de adsorção é mais bem descrito pelo modelo de Toth. O valor obtido pela constante de Toth foi de 0,81 corroborando que a superfície é majoritariamente heterogênea.^{112,113,155}

A síntese de materiais de carbono mesoporoso de baixo custo para a captura de CO₂ é uma área de intensa pesquisa. Nesse contexto, o material MCN14 apresentou um resultado promissor de 2,3mmol.g⁻¹ a 298 K e 1 bar, destacando-se pela simplicidade e sustentabilidade de sua rota de síntese mecanoquímica. O bom desempenho pode ser atribuído diretamente às propriedades do material, uma vez que a rota sem solvente favoreceu a formação de uma superfície heterogênea, enquanto a incorporação de grupos funcionais nitrogenados criou locais ativos que interagem específica e efetivamente com o CO₂ por meio da fisissorção.¹³⁰ Assim, a combinação da funcionalização da superfície com uma estrutura porosa otimizada provou ser uma estratégia eficiente.

Os carbonos porosos modificados com nitrogênio também foram usados como adsorventes de CO₂ por Zhang *et al.*(2015) Naquele trabalho, os materiais foram obtidos por meio da fusão dos mesmos reagentes usados neste estudo, em uma autoclave, seguida de um processo de carbonização em um forno tubular. Os materiais resultantes apresentaram excelentes propriedades estruturais e um alto teor de nitrogênio de 11,67%. No entanto, os materiais à base de carbono obtidos apresentaram desempenho inferior na captura de CO₂ em comparação com os materiais produzidos neste trabalho, com uma capacidade de 1,66 mmol.g⁻¹ at 398 K e 1.0 bar.⁶⁴

Azhagapillai *et al.*(2023) sintetizaram carbonos mesoporosos por meio de um modelo rígido usando biomassa agrícola como fonte de carbono. Esses materiais apresentaram altas áreas de superfície específicas, variando de 454,4 a 1085,7m²·g⁻¹ e diâmetros de poros adequados. Apesar disso, a capacidade máxima de adsorção relatada foi baixa, em torno de 1,0 mmol·g⁻¹ a 298 K e 1 Bar.¹⁵⁶

Deng *et al.*(2012) sintetizaram nitretos de carbono mesoporosos usando a sílica mesoporosa SBA-15 como um modelo rígido. Os materiais obtidos tinham altas áreas de superfície, grandes volumes de mesoporos e alto teor de nitrogênio, superior a 20%. Foi observado que tanto a alta área de superfície quanto a presença de sítios básicos contribuíram para uma capacidade de adsorção como a obtida pelo melhor material deste trabalho, em torno de 2,35 mmol·g⁻¹ a 298 K e 1 bar.⁶⁶ No entanto, neste trabalho, o MCN14 atingiu 2,3 mmol·g⁻¹ a 1 bar e 3,9 mmol·g⁻¹ a 9,5 bar, valores semelhantes aos relatados na literatura, apesar de conter um teor de nitrogênio muito menor na matriz de carbono(8,11%).

Apesar do desempenho promissor e da excelente estabilidade cíclica do MCN14, é importante reconhecer que ele representa uma abordagem estratégica focada na sustentabilidade e não na capacidade máxima de adsorção. Quando comparado com trabalhos mais recentes, observa-se que outros materiais de carbono relatados na literatura alcançam capacidades superiores de captura de CO₂.^{49,58–60,68,141} Em geral, esses materiais de alto desempenho dependem de rotas sintéticas mais complexas, precursores caros ou processos agressivos de ativação química (como o uso de KOH), que, embora sejam eficazes na criação de ultramicroporosidade, aumentam o impacto ambiental e os custos de produção. Nesse cenário, a principal contribuição do MCN14 está em oferecer um caminho alternativo, ainda incipiente, em que um desempenho competitivo é obtido por meio de um método mecanoquímico de etapa única, sem solventes e intrinsecamente mais ecológico.

Uma metodologia interessante é a incorporação com enxofre. Xu *et al.*(2025) desenvolveram um método sustentável e de baixo custo para a síntese de esferas de carbono poroso dopadas com enxofre, usando D-glucose como precursor. O processo envolveu o tratamento hidrotérmico seguido de uma ativação química com tiosulfato de sódio(Na₂S₂O₃). Notavelmente, o tiosulfato de sódio atuou como um agente ativador suave, em contraste com os ativadores corrosivos convencionais, bem como a fonte de enxofre para a incorporação do material. Após a otimização sistemática dos parâmetros de ativação, a amostra CS-ST-700-1 demonstrou uma capacidade de adsorção de CO₂ de 4,65 mmol·g⁻¹ a 273 K e 2.93 mmol·g⁻¹ a 298 K abaixo de 1 bar, superando o desempenho de muitos adsorventes convencionais.⁶⁸

Shao *et al.*(2025)⁴⁹ desenvolveram carvões microporosos co-dopados com nitrogênio e enxofre a partir de resina de fenol-formaldeído e ativador KOH, alcançando uma capacidade de adsorção de CO₂ mais alta de 4,46 mmol·g⁻¹ a 298 K em 1 bar, para a amostra otimizada PFRT-650-4. Em outro estudo, o mesmo grupo de pesquisa utilizou coque de petróleo como precursor de baixo custo, também com incorporação de N,S, e obteve uma capacidade de 3,69 mmol·g⁻¹ a 298 K a 1 bar. Uma análise comparativa desses resultados sugere que a incorporação simultânea de heteroátomos de nitrogênio e enxofre na matriz de carbono pode ser uma estratégia mais eficiente, em termos quantitativos, para aumentar a afinidade da superfície do material com o CO₂ do que a incorporação apenas com nitrogênio. A presença de ambos os elementos parece promover um efeito sinérgico, aumentando as interações com as moléculas de CO₂ e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do material.^{49,59}

Os carbonos modificados com fósforo também se mostraram eficazes. Zhi *et al.*(2025).⁶⁰ prepararam carbono poroso dopado com fósforo a partir de biomassa de pecíolo de lótus, usando ácido fítico e ativação com KOH, e obtiveram uma capacidade de adsorção de 4,00 mmol·g⁻¹ a 298 K e 1 bar. Em um estudo posterior usando o mesmo precursor, mas empregando um método mais simples com K₃PO₄ como ativador e fonte de P, o mesmo grupo obteve materiais semelhantes com uma capacidade de adsorção de 2,57 mmol·g⁻¹, a 298 K sob 1 bar, um valor ainda.¹⁴¹

3.3 Conclusões parciais

Este capítulo demonstrou com sucesso a obtenção de CNs por meio de uma rota mecanoquímica livre de solventes alinhada com os princípios da Química Verde. A modulação da proporção entre os precursores de carbono e nitrogênio (r/m) permitiu o controle efetivo da morfologia do material. A incorporação com nitrogênio provou ser fundamental para aumentar a captura de CO₂ em baixas pressões, onde a interação química com os locais básicos de nitrogênio é predominante.

Isso foi evidenciado pelo desempenho do material MCN14, que atingiu 2,3 mmol·g⁻¹ a 1 bar (298 K), um valor superior ao do carbono sem modificação (MC), que atingiu 1,9 mmol·g⁻¹ nas mesmas condições. Por outro lado, a 9,5 bar, a adsorção física por meio do preenchimento de poros tornou-se o mecanismo dominante, resultando em uma capacidade ligeiramente maior para o MC (4,3 mmol·g⁻¹) em comparação com o MCN14 (3.9 mmol·g⁻¹).

A principal contribuição deste estudo, portanto, não está no desempenho adsorptivo, mas na validação de uma metodologia de síntese mais sustentável, simples e escalonável. Em contraste com as rotas tradicionais que empregam ativadores corrosivos, como KOH, e geram efluentes significativos, a abordagem mecanoquímica se destaca por seu menor consumo de energia e simplicidade operacional. As perspectivas devem se concentrar na otimização dessa rota sustentável para aumentar a densidade dos sítios ativos e explorar a incorporação com vários heteroátomos, como enxofre e fósforo. Essas são estratégias estabelecidas para maximizar a afinidade com o CO₂ e desenvolver adsorventes de alto desempenho que sejam simultaneamente econômicos e ambientalmente responsáveis.

4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO DOS NANOCOMPOSITOS NA PRODUÇÃO DE H₂

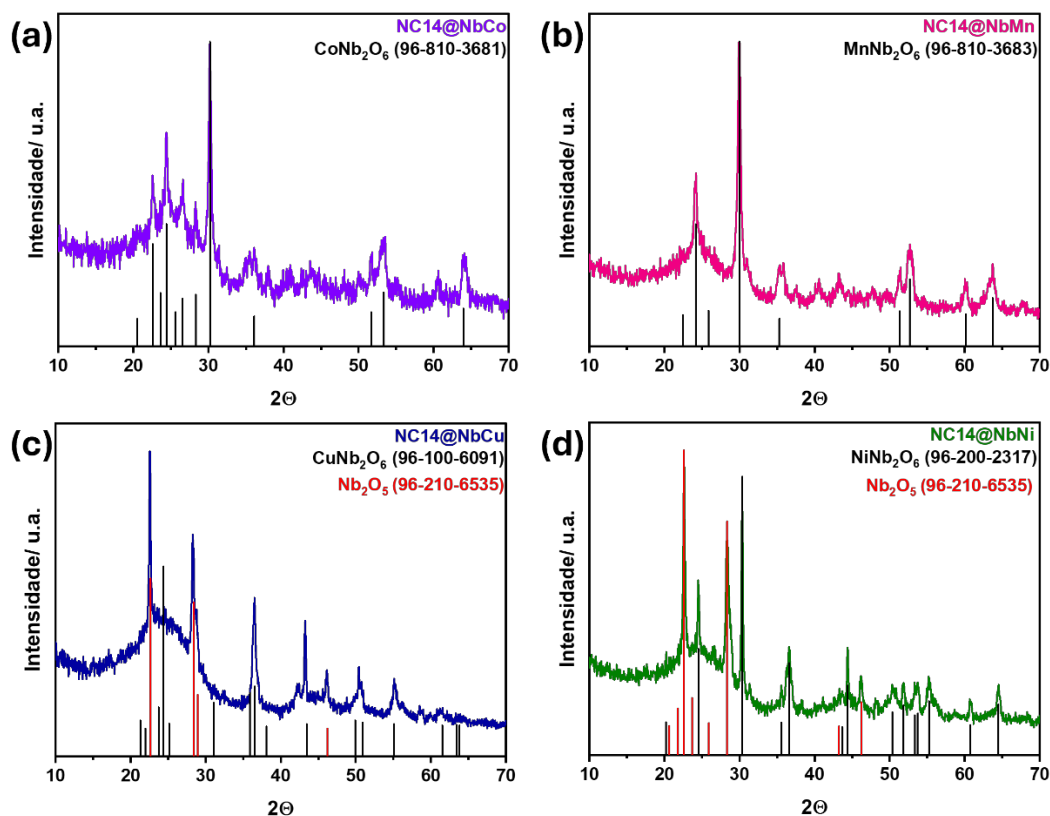
Neste capítulo serão discutidas as caracterizações texturais obtidas para os nanocompósitos aos nanocompósitos NC14@NbX obtidos a partir da incorporação do MCN14. A discussão se concentrará em comparar o impacto da incorporação dos niobatos na estrutura porosa do suporte e na sua aplicação frente às semirreações da eletrolise da água em meio ácido e em meio básico.

4.1 Caracterização estrutural dos nanocompósitos

As investigações relativas à estrutura e morfologia dos materiais foram conduzidas por meio de técnicas de difração de raios-X, MEV e TEM. Os difratogramas relativos aos materiais sintetizados encontram-se na figura 4.1. A análise dos difratogramas dos materiais sintetizados confirmou a formação das fases de niobato esperadas para todos os materiais. Os nanocompósitos de cobalto (NC14@NbCo) e manganês (NC14@NbMn) apresentaram perfis semelhantes, com picos alargados que sugerem uma possível desordem estrutural em suas respectivas fases, CoNb₂O₆ (JCPDS 96-810-3681)⁹⁸ e MnNb₂O₆ (JCPDS 96-810-3683)¹⁰⁶. Os difratogramas, os materiais contendo cobre (NC14@NbCu) e níquel (NC14@NbNi) exibiram picos um pouco mais nítidos e definidos, indicando a formação de fases com maior cristalinidade, CuNb₂O₆ (JCPDS 96-100-6091)⁹⁶ e NiNb₂O₆ (JCPDS 96-200-2317)⁹⁴, respectivamente.

Os difratogramas de NC14@NbCu e NC14@NbNi apresentaram uma fase secundária de óxido de nióbio referente a fase T (Nb₂O₅ - JCPDS 96-210-6535), que é uma dificuldade conhecida e frequentemente relatada na síntese de niobatos metálicos.^{95-97,157,158}

Figura 4.1- Difratogramas de raios-X obtidos para os nanocompósitos sintetizados a partir da incorporação do suporte MCN14: (a) NC14@NbCo; (b) NC14@NbMn; (c) NC14@NbCu; (d) NC14@NbNi.



Estudos anteriores demonstraram que a obtenção de uma fase pura de niobato é altamente dependente das condições de síntese. No trabalho de Souto *et al.* (2016), foi destacado que a contaminação por Nb_2O_5 residual é um resultado comum na síntese de CuNb_2O_6 , sendo que a utilização de precursores de maior reatividade é uma estratégia para evitar a sua formação.¹⁵⁷ De forma similar, Khamman *et al.* (2005) observaram que a temperatura de calcinação possui um efeito pronunciado na formação das fases secundárias na síntese de NiNb_2O_6 , onde condições não otimizadas podem resultar na presença de fases oxidas provenientes dos precursores (NiO e Nb_2O_5) ou outros niobatos ($\text{Ni}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) podem surgir se a temperatura e a atmosfera de calcinação não forem rigorosamente controladas.¹⁵⁸

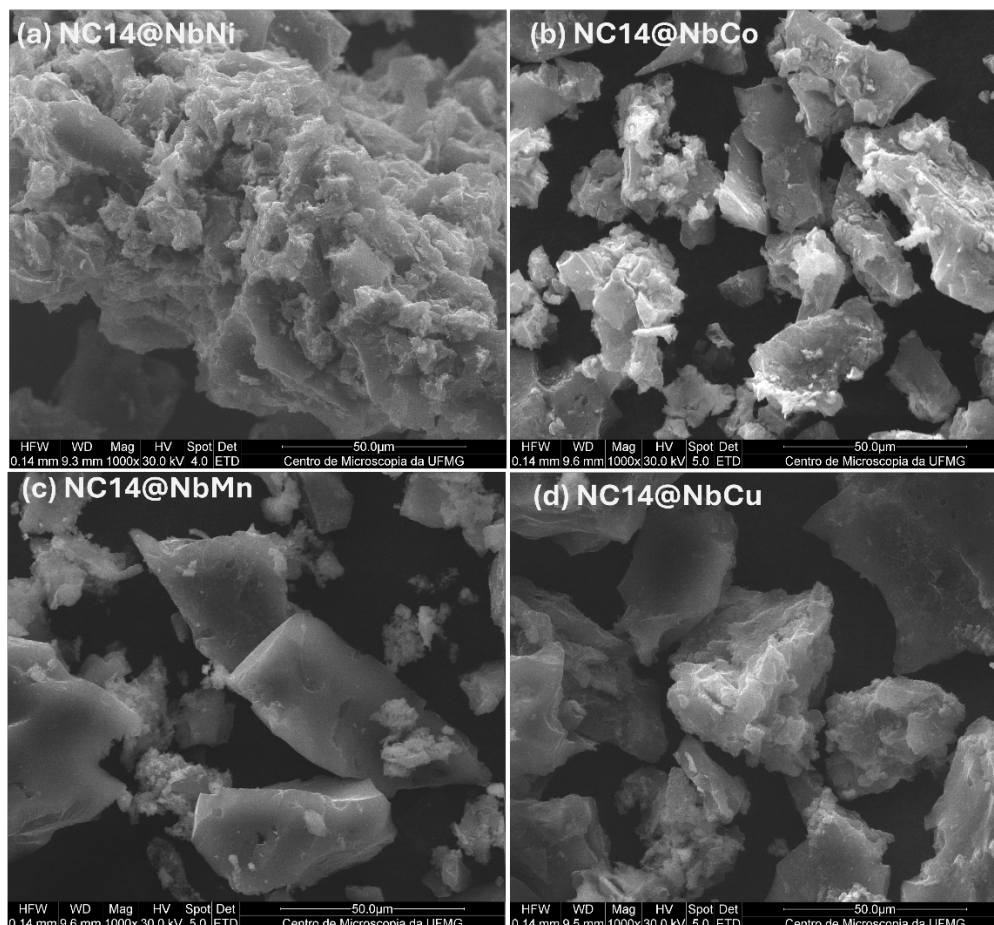
Neste trabalho, a ocorrência de Nb_2O_5 nos materiais sintetizados pode ser atribuída a uma influência direta do cátion metálico utilizado. É provável que as propriedades intrínsecas do Cobre e do Níquel, possivelmente demandem condições de síntese (como temperatura ou tempo de patamar) ligeiramente diferentes daquelas utilizadas para a formação da fase pura dos

niobatos de manganês e de cobalto, resultando em uma reação incompleta e na cristalização de um Nb_2O_5 intermediário.^{159,160}

Por exemplo, os raios iônicos dos cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} são os menores, o que pode dificultar sua incorporação eficiente na estrutura principal do niobato sob as condições de síntese empregadas, ou seja, o balanço energético para a formação da fase MNb_2O_6 parece ser menos favorável.¹⁶⁰ Esta dificuldade é diretamente corroborada pelo estudo de Jia *et al.* (2023) sobre perovskitas sintetizadas por via hidrotérmica. Os autores demonstraram experimentalmente a existência de um limite para a formação de soluções sólidas. Eles descobriram que, quando a diferença no raio iônico entre o cátion hospedeiro (La^{3+}) e o íon dopante se torna grande (maior que 17%), o sistema deixa de formar uma solução sólida homogênea e, em vez disso, ocorre a cristalização em fases separadas.¹⁶⁰ Isso leva a uma maior tendência de o nióbio presente promover a nucleação e o crescimento da fase de Nb_2O_5 termodinamicamente mais estável para essas composições específicas.¹⁶¹

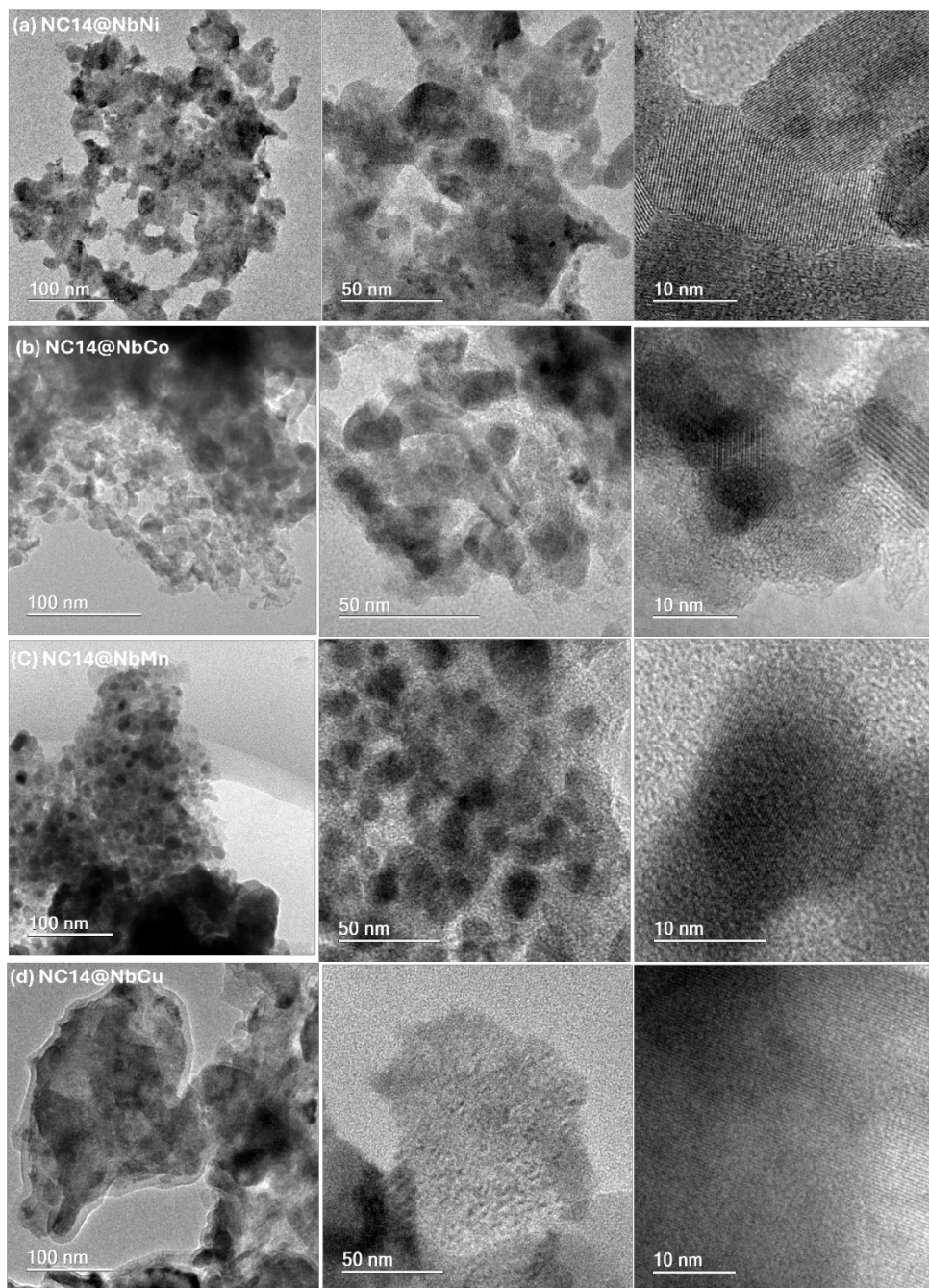
As micrografias de MEV (figura 4.2) revelam que todas as amostras NC14@NbXs são compostas por partículas de formato irregular, com a formação de aglomerados densos. Em particular, é possível observar que esses aglomerados são constituídos por partículas menores, algumas das quais parecem ter dimensões nanométricas, recobrindo as superfícies das partículas maiores.

Figura 4.2 - Micrografias eletrônicas de varredura para os nanocompósitos (a)NC14@NbNi,(b) NC14@NbCo, (c) NC14@NbMn, (d) NC14@NbCu.



Os materiais NC14@NbNi e NC14@NbCu apresentaram uma morfologia de agregados com maior aspecto de rugosidade, sugerindo que ele pode ser formado por partículas primárias muito finas e uma maior porosidade. A amostra NC14@NbCo mostrou partículas maiores e mais densas, com formato irregular. Por sua vez, a amostra NC14@NbMn destacou-se por ser composta por partículas bem maiores, com formato de blocos e superfícies mais lisas. As micrografias de MET (figura 4.3) demonstraram que os niobatos estão dispersos como aglomerados na superfície do carbono. As amostras NC14@NbNi e NC14@NbCo são formadas por aglomerados de nanopartículas com alta cristalinidade, o que foi confirmado observando as imagens de HRTEM, onde pode ser observado a presença de franjas de rede, evidenciando planos cristalográficos bem definidos. As amostras NC14@NbMn e NC14@NbCu também se mostraram nanométricas, porém com domínios cristalinos menos definidos.

Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas de transmissão e micrografias de alta resolução (HRTEM) dos nanocompósitos: (a)NC14@NbNi, (b)NC14@NbCo, (c)NC14@NbMn, (d)NC14@NbCu.

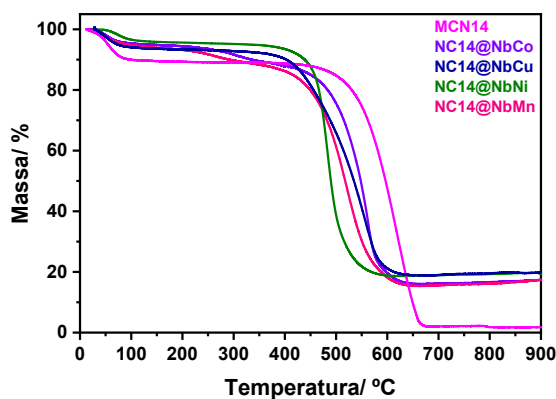


Para avaliar a estabilidade térmica e determinar o percentual de massa dos niobatos nos materiais, realizou-se a análise termogravimétrica. A Figura 4.4 exibe as curvas obtidas para os NC14@NbXs e para o suporte de MCN14. Em comparação ao suporte, todos os nanocompósitos sintetizados apresentam uma estabilidade térmica inferior cuja decomposição

inicia-se em temperaturas mais baixas, por volta de 400-450 °C. Esse comportamento é evidenciado na literatura e geralmente é baseado no fato de que as nanopartículas metálicas, presentes no compósito, atuam como um catalisador para a oxidação do próprio suporte de carbono.^{162,163} O estudo de Bom *et al.*(2002). corrobora essa observação, demonstrando que a remoção do catalisador de ferro residual através de um tratamento térmico a 2800 °C é um dos fatores responsáveis pelo aumento significativo na estabilidade de MWNTs.¹⁶² De forma complementar, Serp *et al.*(2003) destaca que MWCNTs com 7,5% de metal se decompõem a uma temperatura próxima de 550 °C enquanto compostos puros estáveis até cerca de 800 °C.¹⁶³

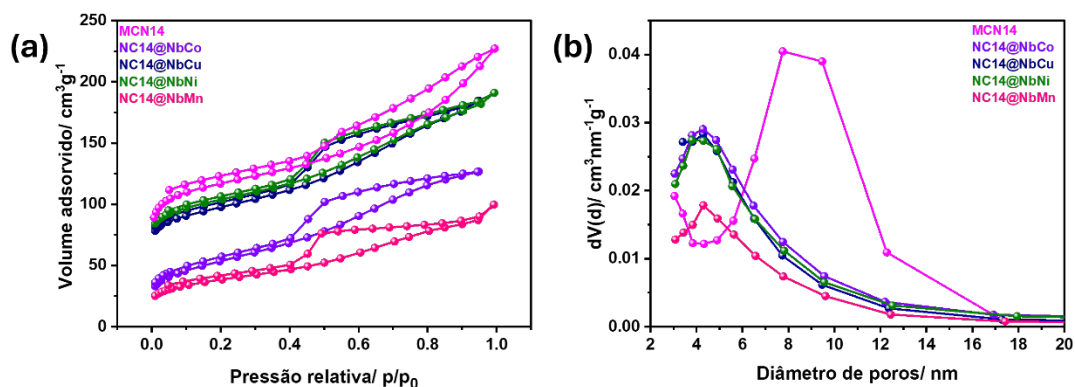
Além disso, enquanto o MCN14 é quase totalmente consumido, todos os nanocompósitos deixam um resíduo sólido de aproximadamente 20% em massa a 900 °C. Este resíduo corresponde à fase inorgânica, que, sob as condições oxidantes da análise, é convertida em seus óxidos metálicos mais estáveis, confirmando que a incorporação foi bem-sucedida. Visto que a quantidade de precursores foi baseada em um total de 20 % m/m em relação ao suporte. O percentual referente as fases inorgânicas encontram-se na tabela 4.1.

Figura 4.4 -(a) curvas de decomposição térmica para os suportes obtidas em atmosfera oxidante de ar sintético.



Para avaliar o impacto da incorporação de óxidos e do tratamento térmico sobre as características texturais do suporte, os materiais foram investigados pelo processo de fisissorção de N₂. A Figura 4.5 apresenta as isotermas de fisissorção obtidas, bem como as respectivas distribuições de tamanho de poros, calculadas pelo método BJH. Com o objetivo de facilitar a comparação e visualizar claramente as alterações, a isoterma e a distribuição de poros do suporte, discutidas no capítulo anterior, foram rerepresentadas no mesmo gráfico.

Figura 4.5 – (a) Isotermas de fissorção de N₂ para os nanocompósitos obtidas após síntese solvotérmica com etilenoglicol a 200 °C por 24 horas e tratamento térmico à 700 graus em N₂. (b) Distribuição de poros obtido pelo método BJH.



Observa-se que tanto as isotermas quanto as distribuições de poros dos compósitos foram significativamente influenciadas pela incorporação dos niobatos. Isso nos leva a inferir que a magnitude dessa alteração depende fortemente do metal de transição utilizado e do método de síntese empregado.^{46,128} A utilização do etilenoglicol como solvente baseou-se em trabalhos que demonstram seu papel fundamental como agente controlador na síntese de nanomateriais. No trabalho de Lu *et al.* (2024), os autores demonstraram que o etilenoglicol atua como um molde flexível, desempenhando um papel decisivo no crescimento, no controle do tamanho do cristal e na orientação dos planos cristalinos das partículas de LiMn₂O₄.¹⁶⁴

Por analogia a esses resultados, a utilização do etilenoglicol em nosso sistema visou a um maior controle sobre a nucleação e o crescimento das nanopartículas de niobato sobre a superfície do carbono poroso, buscando melhor dispersão e um tamanho de partícula mais uniforme.

Os nanocompósitos NC14@NbXs exibem características de materiais majoritariamente micro-mesoporosas com isotermas que podem ser classificadas como sendo do tipo IV com perfil de histerese H2a e uma distribuição de mesoporos concentrada entre 3 e 5 nm.^{46,128} A tendência geral observada, em relação ao suporte, foi uma redução da área superficial total, dos volumes de poros e do diâmetro médio dos poros. Essas mudanças estruturais corroboram a função do solvente que, além de promover a formação de nanopartículas, também reconfigura a própria arquitetura porosa da matriz de carbono através de uma maior dispersão das fases de

niobatos. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros texturais obtidos para os nanocompósitos. Para facilitar a comparação, os resultados obtidos para o MCN14 foram reapresentados.

Essa transição do tipo II para o tipo IV indica a criação de uma rede de mesoporos intrínsecos a superfície do suporte MCN14. Fato que é corroborado pela mudança da histerese de H3 para H2b. Como discutido anteriormente, histerese H3 sinaliza que os mesoporos do material são originados pela presença de espaços vazios entre as nanopartículas e a histerese do tipo H2b indicam mesoporos em formato de garrafa presentes na superfície do material.^{46,128}

Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos pela análise de fisissorção de nitrogênio: área superficial específica (A_{BET}) por BET; diâmetro médio de poro (DP) e volume de mesoporos (V_{meso}), BJH; volume de microporo (V_{micro}), área externa (A_{externa}) e área de microporos (A_{micro}) por t-plot. Percentual das fases oxidas obtidos pela decomposição térmica dos nanocompósitos.

Amostra	A_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{micro} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{ext} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Micro %	V_{micro} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{meso} $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	P _D nm	Fase %
MCN14	438	287	151	65	0,11	0,24	7,8	1,70
NC14@NbCu	360	168	192	47	0,01	0,17	4,3	18,84
NC14@NbCo	191	15	176	8	0,01	0,14	4,3	17,42
NC14@NbNi	388	235	153	61	0,10	0,18	3,8	19,32
NC14@NbMn	138	35	103	25	0,01	0,12	4,3	17,37

O suporte MCN14 apresenta área BET equivalente a $438 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto os materiais obtidos a partir deles exibem valores inferiores. Dentre todos os materiais obtidos, NC14@NbNi foi o que mais preservou os parâmetros quantitativos de MCN14 sendo que sua área BET foi de $388 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Além disso, pode ser observado que a microporosidade permaneceu elevada, com uma área de microporos de $235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e percentual de microporos de 61%. NC14@NbCu também reteve grande parte da área BET do suporte com uma Área de $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. No entanto, o impacto sobre a estrutura microporosa foi acentuada, sendo o volume de microporos caindo quase pela metade ($0,065 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e área de microporos sendo de $168 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Consequentemente, o percentual diminui para 47%.

As reduções mais drásticas foram observadas para NC14@NbCo e NC14@NbMn que apresentaram uma queda acentuada na área BET, 191 e 138 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Essa diminuição pode ser observada pela perda quase completa da microporosidade original. A área de microporos decaiu para 15 e 35 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e como resultado, o percentual de microporos foi de 8% e 25%. Tais valores sugerem que estes óxidos formaram aglomerados maiores que obstruíram os microporos ou causaram o colapso da rede microporosa.

Esta observação é consistente com tendências documentadas na literatura. No trabalho de Muthuchamy *et al.*(2019) uma redução similar na área superficial foi quantificada ao incorporar nanopartículas de NiPd em um carbono mesoporoso ordenado, onde a área BET diminuiu de 1434 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para 862 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.¹⁶⁵ Para complementar essa observação, o trabalho de revisão de Li *et al.*(2016) ajuda a explicar o mecanismo por trás dessa perda de microporosidade. Os autores discutem que uma das desvantagens dos carbonos ativados é que seus microporos (tipicamente < 2 nm) são muitas vezes menores que as nanopartículas metálicas que se deseja depositar.^{165,166}

Isso restringe a dispersão das nanopartículas apenas à superfície externa do carbono, o que leva ao bloqueio da entrada dos microporos. Essa discussão corrobora a hipótese de que a formação dos niobatos na superfície do suporte é a causa direta da drástica redução na área de microporos observada nos NC14@NbXs.^{165,166}

Afigura 4.1b e a tabela 4.1 mostram uma redução considerável do diâmetro médio de mesoporos, que passa de 7.8 nm no suporte, para valores entre 3,8 e 4,3 nm nos nanocompósitos. Esta observação é um indicativo de que as nanopartículas podem estar crescendo dentro dos mesoporos do suporte. Ao crescer, elas revestem a parede interna do poro original, diminuindo o seu diâmetro efetivo e criando o gargalo que explicaria a histerese H2b.

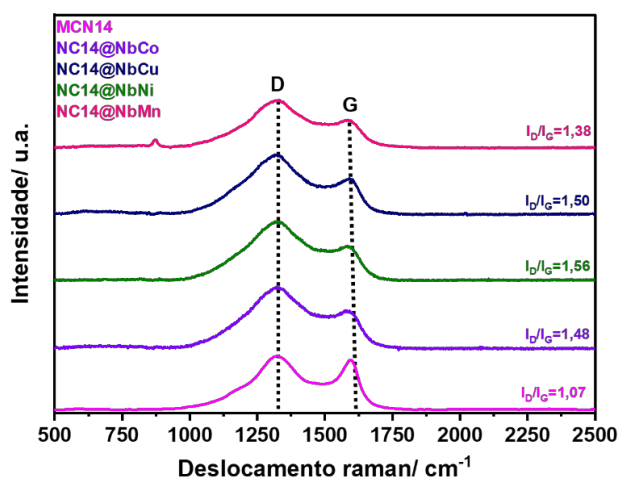
A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a influência dos processos de incorporações frente a desordem dos materiais. Como dito anteriormente, A intensidade da banda D em relação à banda G (Razão I_D/I_G) é frequentemente utilizada como um indicador quantitativo para avaliar o grau de desordem estrutural em materiais de carbonos. Quanto maior a intensidade da banda D em relação à banda G, maior a presença de defeitos.^{139,140} O processo de incorporação provocou um aumento considerável nos valores da razão I_D/I_G , NC14@NbNi o composto que apresenta de I_D/I_G igual a 1,24, indicando um aumento na presença de desordens e defeitos em relação ao suporte MCN14 (1,08).^{139,140}

Tal fato também é observado no trabalho de Tigges *et al.*(2016) que, ao sintetizarem nanoestruturas de carbono a partir de um precursor organometálico, concluíram que a

incorporação de Al_2O_3 tem uma grande influência na formação de defeitos na matriz de carbono. Os autores propõem que a incorporação de óxidos na matriz de carbono distorce a rede carbônica local devido à incompatibilidade das redes cristalinas.¹⁶ Este processo promove a criação de novos defeitos, o que justifica o aumento da razão I_D/I_G observado.

A incompatibilidade e o desacordo entre a rede cristalina do niobato e a estrutura grafitica do carbono geram tensão na interface. Essa tensão leva à distorção da rede de carbono, criando defeitos como vacâncias, fissuras ou átomos de carbono forçados para fora do plano (defeitos sp^3), o que aumenta a intensidade da banda D.¹⁶

Figura 4.6 - Espectros Raman para NC14@NbXs sintetizados via reação solvotérmica e tratamento térmico a 700 °C em atmosfera inerte de N_2 e para o suporte MCN14.



4.2 Caracterização eletrocatalítica dos nanocompósitos

Neste tópico, serão apresentados os resultados de caracterização eletroquímica relacionados aos nanocompósitos NC14@NbX aplicados às semirreações da eletrolise da água em meio ácido e em meio básico. Para facilitar a comparação dos resultados, eles foram separados em tópicos por análise.

4.2.1 Resultados obtidos pela técnica de LSV

A técnica de LSV foi utilizada para determinar os materiais mais promissores para as reações HER e OER. Como demonstrado no capítulo 2, a partir da obtenção das curvas de polarização é possível avaliar a eficiência catalítica dos nanocompósitos, identificando aqueles que apresentam os melhores sobrepotenciais em uma determinada densidade de corrente.^{90,167}

Na figura 4.7(a) estão representadas as curvas de polarização catódica para os materiais em meio ácido. Pode ser observado que, em $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, o composto NC14@NbCu apresentou atividade catalítica relativamente superior quando comparados aos outros materiais testados, 108 mV. Os compostos NC14@NbNi e NC14@NbCo apresentaram valores apreciáveis na mesma densidade de corrente, 234 e 237 mV, respectivamente. Já o composto NC14@NbMn apresentou o valor mais elevado, 438 mV.

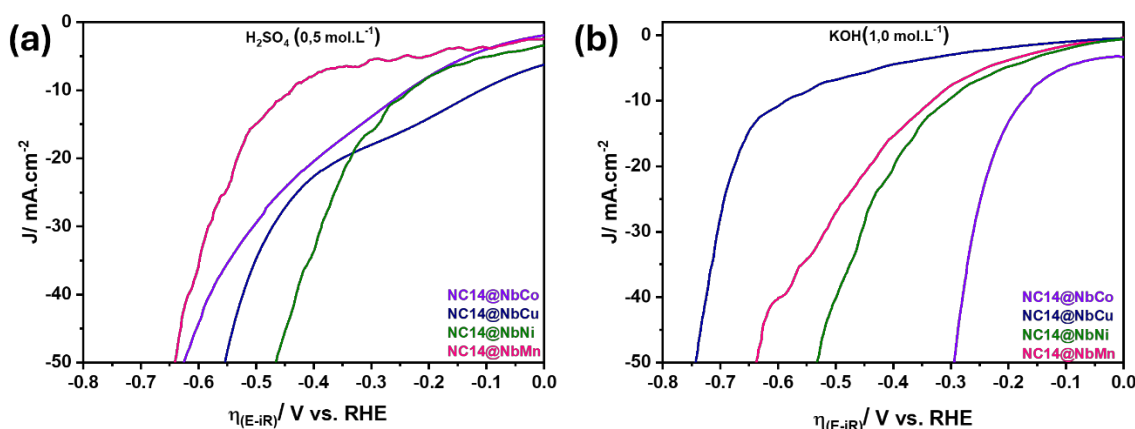
A princípio poderíamos afirmar que NC14@NbCu apresenta a melhor atividade eletrocatalítica para a reação em questão. Entretanto, ao olharmos com mais atenção a sua curva, pode ser notado a formação de uma pequena curvatura na região de análise. Este comportamento é frequentemente associado a processos que ocorrem na superfície do eletrodo, como a redução de óxidos ou instabilidades do material, que podem preceder a reação.¹⁶⁸ Essa interpretação é fortemente corroborada pela literatura^{114,115,168}, que documenta extensivamente a instabilidade e a reconstrução superficial de pré-catalisadores sob as condições redox.

A revisão de Stelmachowski *et al.* (2021). por exemplo, destaca que materiais como fosfetos de metais de transição passam por uma oxidação superficial durante a reação para formar uma camada de hidróxido metálico, que é considerada a verdadeira fase ativa para a evolução de oxigênio, enquanto o núcleo do material original atua como um suporte condutor.

¹⁶⁸

Portanto, pode-se inferir que a curvatura observada para o NC14@NbCu represente a assinatura eletroquímica dessa ativação superficial, onde a estrutura do niobato de cobre é convertida *in situ* em uma fase mais ativa que, subsequentemente catalisa a reação de HER e, portanto o seu valor de sobrepotencial deve ser comparado em um outro valor de densidade de corrente onde, de fato observa-se um comportamento característico para HER por exemplo, em $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ observa-se que o este material apresenta η_{30} equivalente a 471 mV.

Figura 4.7- Desempenho da HER obtidas pelas curvas de polarização corrigidas com a compensação ôhmica de 0,9%*i*R em (a) solução 0,5 M de H₂SO₄ e (b) solução de 1M de KOH.



A figura 4.7(b) representa a HER em meio básico. NC14@NbCo demonstrou a atividade mais promissora, exibindo o menor η_{10} de todo o conjunto, com um valor de 176 mV. Em comparação, as outras amostras exigiram sobrepotenciais consideravelmente maiores para atingir a mesma densidade de corrente. NC14@NbNi apresentou um η_{10} de 308 mV, seguido de perto pelo NC14@NbMn com 333 mV.

Por outro lado, a amostra NC14@NbCu mostrou a menor atividade catalítica, necessitando de um sobrepotencial elevado de 587 mV, o que a torna a menos viável para esta aplicação em meio básico.

Pode ser notado que os valores de η_{10} , para todos os materiais se mostraram superiores em meio básico. Este comportamento já era esperado visto que, em meio básico, o processo requer uma etapa inicial para a quebra das moléculas de água, o que torna a reação mais lenta e termodinamicamente desfavorável.⁷⁵ Diferentemente do meio ácido que, devido a maior disponibilidade de espécies H_3O^+ em solução, a interação entre os catalisadores e as espécies reativas é direta e mais rápida para a produção de H_2 .⁷⁵

As medidas dos parâmetros de Tafel foram feitas com o objetivo de investigar a cinética eletrocatalítica para HER. Conforme mencionado, uma menor inclinação de Tafel (b) indica uma cinética mais favorável, pois significa que um menor sobrepotencial é necessário para aumentar a densidade de corrente. O segundo parâmetro, a densidade de corrente de troca (J_0) informa sobre a atividade catalítica intrínseca do material no equilíbrio. Portanto, um valor de J_0 mais alto indica um catalisador mais ativo, refletindo uma troca de elétrons mais eficiente^{124,169}. Em conjunto, esses parâmetros contribuem para uma avaliação direta da eficiência do eletrocatalisador.¹²⁴

Tais parâmetros foram determinados a partir do ajuste linear das curvas no gráfico de Tafel, que relaciona o sobrepotencial em função do logaritmo da densidade de corrente [$\log(J)$], conforme apresentado na Figura 4.8.¹²⁴ Os valores obtidos, bem como os valores de η_{10} , para a HER em ambos os meios estudados estão compilados na Tabela 4.2.

Figura 4.8 - Gráficos do sobrepotencial(η) em função do logaritmo da densidade de corrente [$\log(J)$], para os nanocompósitos NC14@NbX avaliados em (a) solução 0,5 M de H₂SO₄ e (b) solução de 1M de KOH.

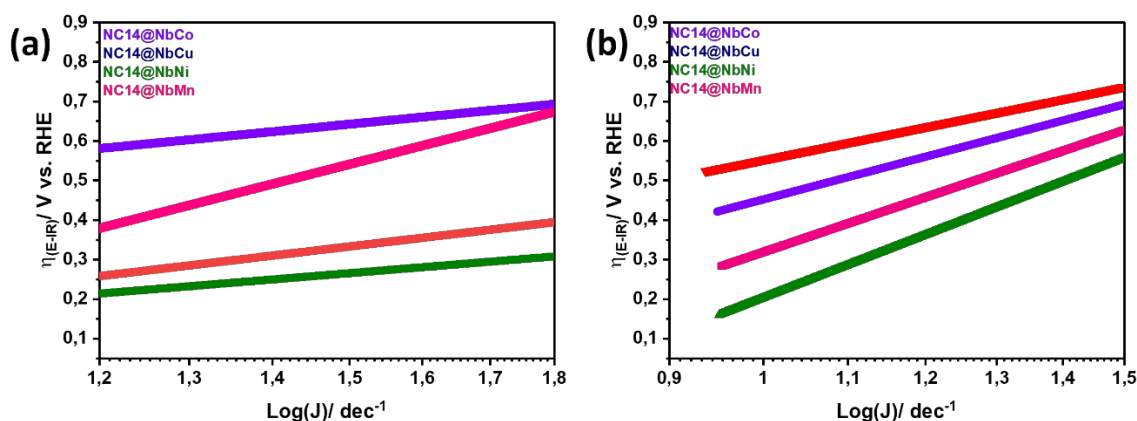


Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos η_{10} , b e J_0 obtidos para HER em ambos os meios para os nanocompósitos NC14@NbX.

Amostra	Meio ácido			Meio Básico		
	$\eta_{10}(\text{mV})$	$b(\text{mV.dec}^{-1})$	$J_0(\text{mA.cm}^{-2})$	$\eta_{10}(\text{mV})$	$b(\text{mV.dec}^{-1})$	$J_0(\text{mA.cm}^{-2})$
NC14@NbCo	237	105	0,7290	176	95	0,7589
NC14@NbCu	108*	79	0,0451	587	110	0,0056
NC14@NbNi	234	59	0,0034	308	65	0,2760
NC14@NbMn	438	98	0,8963	333	102	0,494

Em meio ácido, NC14@NbNi apresentou o menor valor de b , $59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, sugerindo que, uma vez iniciada, sua reação possui a cinética mais favorável entre os materiais testados. Os demais materiais apresentaram inclinações mais elevadas, indicando possíveis limitações cinéticas.¹²⁴

Analisando os valores de J_0 , A amostra NC14@NbMn apresentou o maior valor ($0,8963 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), sugerindo uma atividade intrínseca superior no potencial de equilíbrio. Contudo, essa alta atividade intrínseca parece ser perdida devido a fatores reacionais e operacionais, uma vez que, quando analisamos o seu valor elevado de sobrepotencial.

Essa discrepância pode ser atribuída a fatores como uma baixa condutividade elétrica do material sob polarização, instabilidade da superfície catalítica, ou a formação de uma camada passivante de óxido de manganês que aumenta a resistência ôhmica do sistema, prejudicando a performance em correntes mais elevadas.¹¹⁴

Isso pode ser observado na curva de polarização que apresenta uma natureza mais ruidosa em comparação com as curvas mais suaves das outras amostras.¹¹⁴ Em contraste, NC14@NbCu, possui um valor de J_0 baixo ($0,0451 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), indicando que seu desempenho está mais relacionado a uma combinação favorável de cinética e condutividade sob condições operacionais do que a uma atividade intrínseca excepcional no equilíbrio.¹¹⁴

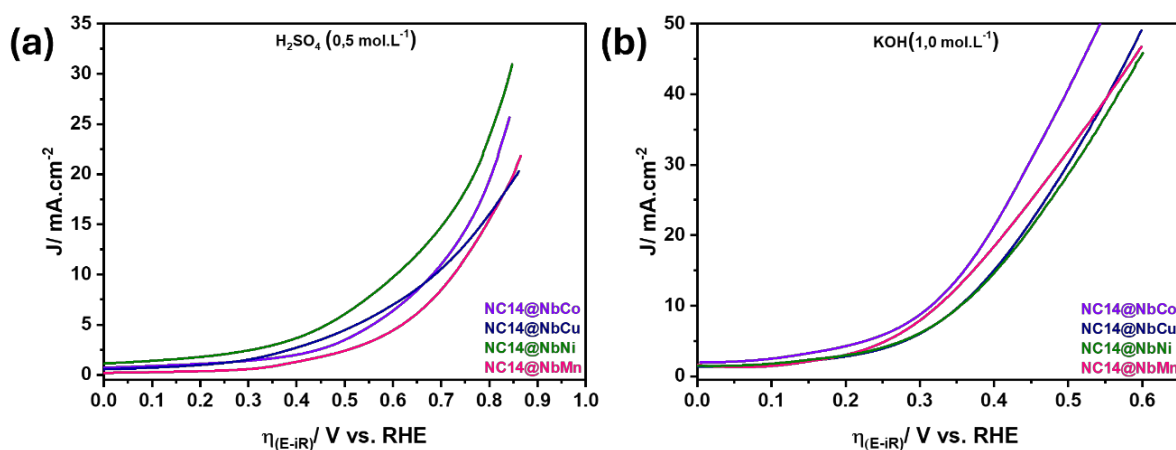
Em meio alcalino, NC14@NbNi também exibiu um valor de b relativamente baixo de $65 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, indicativo de um mecanismo de reação altamente eficiente. O NC14@NbCo também apresentou um valor de β relativamente baixo $95 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, o que, combinado ao seu baixo valor de η_{10} solidifica sua posição como o melhor catalisador para HER em meio alcalino.^{124,170}

Quanto à atividade intrínseca, NC14@NbCo e NC14@NbMn mostraram os maiores valores de J_0 . Similarmente ao observado em meio ácido, a alta atividade intrínseca não foi o único fator determinante para a eficiência operacional, onde a amostra NC14@NbCo apresentou o maior valor de J_0 e demonstrou o melhor desempenho prático.

As curvas de polarização anódica em ambos os meios estão representadas na figura 4.9. Diferentemente da HER, a OER representa uma etapa mais desafiadora em sistemas eletrolíticos, devido a sua alta demanda energética inicial e um mecanismo pouco estudado, além de um número elevado de intermediários. Os valores de η_{10} , J_0 e b obtidos pela análise encontram-se na tabela 4.3.^{53,90,121}

Em meio ácido, figura 4.9(a), pode ser observado que as densidades de corrente máximas foram baixas na faixa de sobrepotencial analisado. Além disso, os valores obtidos para η_{10} foram extremamente elevados, todos acima de 600 mV, o que caracteriza uma cinética extremamente desfavorável. Neste cenário, NC14@NbNi apresentou o melhor valor η_{10} , 606 mV. Enquanto o pior, NC14@NbMn apresentou 727 mV. A análise dos valores b e J_0 obtidos corroboram essa tendência de um processo cineticamente desfavorável, com valores altos de b e valores muito baixos de J_0 , sendo NC14@NbNi exibindo o maior valor de b ($117 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) e maior valor de J_0 ($1,34 \cdot 10^{-8} \text{ mV}$)

Figura 4.9 - Desempenho da OER obtidas pelas Curvas de polarização corrigidas com a compensação ôhmica de 0,90%IR em (a) solução 0,5 M de H₂SO₄ e (b) solução de 1M de KOH.



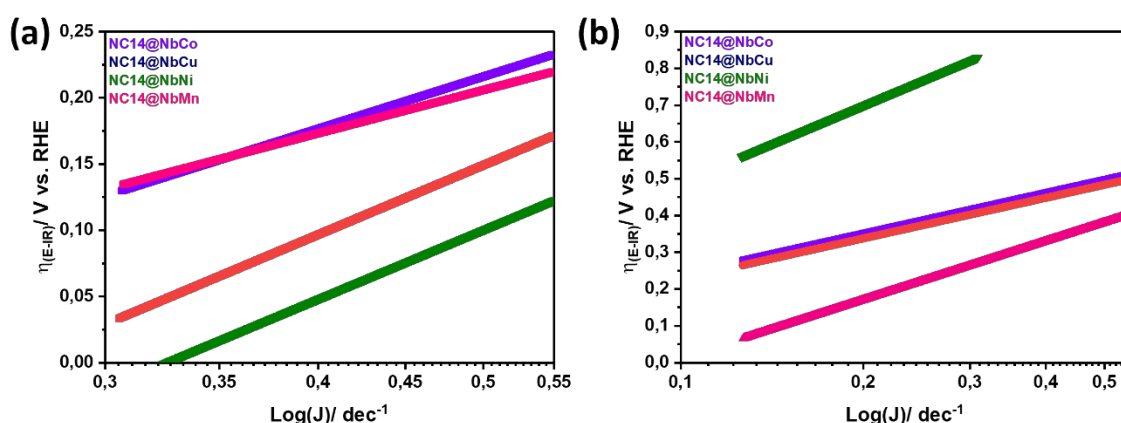
A explicação para este desempenho inferior em meio ácido está diretamente ligada à instabilidade intrínseca de niobatos não nobres sob as condições da OER ácida. Diferente do meio alcalino onde o reagente é o íon hidróxido, em meio ácido a reação OER envolve a oxidação da molécula de água. Conforme destacado em revisões da literatura. Além disso, este processo ocorre em um ambiente fortemente corrosivo combinado com altos potenciais de eletrodo, o que exige alta durabilidade dos materiais.^{85,86,168,171,172}

Os trabalhos apontam que, por essa razão, os catalisadores para OER em meio ácido são restritos a materiais baseados em metais nobres, como óxidos de irídio e rutênio, que são capazes de suportar tais condições. Entretanto, pelo formato e comportamento das curvas de LSV, observa-se que a utilização do suporte melhorou a estabilidade dos materiais. Portanto, a cinética desfavorável e os altos sobrepotenciais observados para os niobatos são uma característica esperada para esta classe de materiais.^{90,121}

Como esperado, todos os materiais apresentaram desempenho significativamente superior em meio alcalino, o que é evidenciado por sobrepotenciais muito menores. Neste meio, as amostras NC14@NbCo (313 mV) e NC14@NbMn (322 mV) destacaram-se como os catalisadores mais eficientes, com desempenhos muito próximos.

Os valores de b , obtidos pelo ajuste linear dos dados da Figura 4.10, foram relativamente baixos para este meio. Especificamente, os compostos NC14@NbCo, NC14@NbCu e NC14@NbMn apresentaram os menores valores, indicando uma cinética de reação favorável.¹⁷⁰ Em contraste com o meio ácido, os valores de J_0 foram significativamente altos em meio básico, com o NC14@NbCo exibindo o maior valor ($0,7116 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Figura 4.10 - Gráficos do sobrepotencial(η) em função do logaritmo da densidade de corrente [$\log(J)$], para os nanocompósitos NC14@NbX avaliados em (a) solução 0,5 M de H_2SO_4 e (b) solução de 1M de KOH.



A inclinação de Tafel está diretamente relacionada ao mecanismo da reação, permitindo inferir qual é a etapa limitante da velocidade. Uma inclinação acima de $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ é tipicamente associada ao mecanismo de Volmer-Heyrovsky, onde a etapa de dessorção eletroquímica é a limitante. No trabalho de Muthuchamy *et al.*(2019) por exemplo, um valor experimental de $37 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para um catalisador de NiPd foi atribuído a este mecanismo. Uma inclinação próxima a $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ sugere que a etapa de recombinação química (etapa de Tafel) é a limitante da velocidade.

Dessa forma, valores na faixa de 30 a $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ indicam mecanismos cineticamente mais rápidos e eficientes, enquanto inclinações de Tafel superiores, próximas ou acima de $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ sugerem uma taxa de reação mais lenta.^{79,124}

Tabela 4.3 Parâmetros cinéticos η_{10} , β e J_0 obtidos para OER em solução 0,5 M de H_2SO_4 e solução de 1M de KOH para os nanocompósitos NC14@NbX.

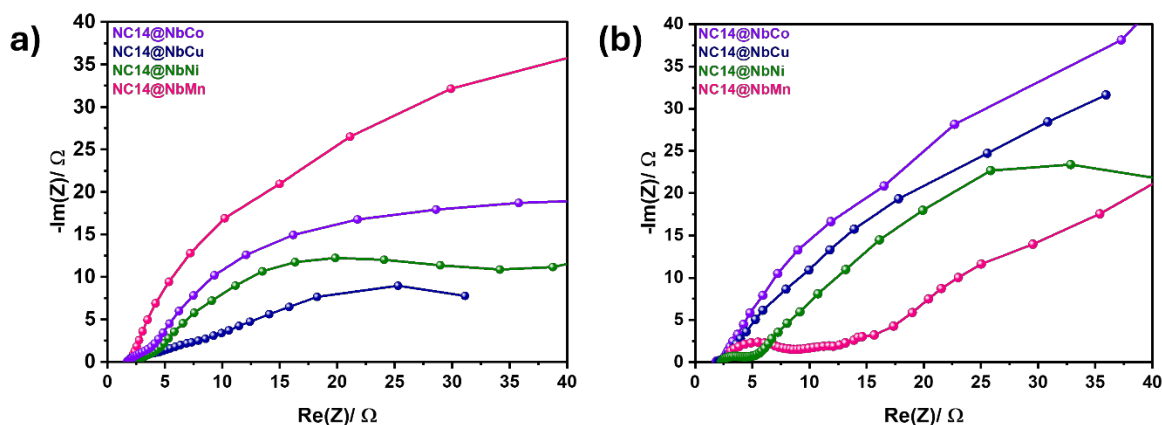
Amostra	Meio ácido			Meio Básico		
	$\eta_{10}(mV)$	$b(mV.dec^{-1})$	$J_0(mA.cm^{-2})$	$\eta_{10}(mV)$	$b(mV.dec^{-1})$	$J_0(mA.cm^{-2})$
NC14@NbCo	680	110	$1,53 \cdot 10^{-8}$	313	73	0,7116
NC14@NbCu	689	104	$1,54 \cdot 10^{-9}$	353	73	0,3792
NC14@NbNi	606	117	$1,34 \cdot 10^{-8}$	355	87	0,4181
NC14@NbMn	727	103	$1,89 \cdot 10^{-16}$	322	67	0,4814

Analisando os valores da tabela 4.3 por exemplo, o catalisador NC14@NbMn apresentou uma inclinação de $67 mV \cdot dec^{-1}$ em meio básico, valor drasticamente inferior aos $103 mV \cdot dec^{-1}$ observados em meio ácido. Da mesma forma, o NC14@NbCo exibiu uma inclinação de $73 mV \cdot dec^{-1}$ em meio básico, muito mais favorável que os $110 mV \cdot dec^{-1}$ em meio ácido. Esta tendência de valores de b consideravelmente mais baixos em meio básico se repete para todas as amostras em ambas as tabelas. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se deduzir que o melhor meio para a atuação desses materiais como eletrocatalisadores é o básico, pois os valores dos parâmetros de Tafel foram significativamente melhores para todos os materiais avaliados para o meio básico.^{124,170}

4.2.2 Resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A técnica EIS foi utilizada para compreender como os elementos resistivos na interface eletrodo-eletrólito influenciam a atividade eletrocatalítica dos materiais. Na figura 4.11 estão representados os gráficos de Nyquist para os materiais aplicados para HER. Pode ser observado que, todos os materiais apresentam uma semicircunferência na região de alta frequência (lado esquerdo). Este elemento é associado ao comportamento resistivo da solução (R_s), que pode ser determinado observando a interseção da curva no eixo real, e da transferência de carga (R_{ct}) na interface eletrodo-eletrólito que corresponde diretamente ao diâmetro deste semicírculo. R_{ct} indica a facilidade com que a reação eletroquímica ocorre, ou seja, quanto menor o raio do semicírculo, melhor será a atividade eletrocatalítica.^{125,126,173}

Figura 4.11 - Gráficos de Nyquist para os NC14@NbXs aplicados para HER em (a) solução 0,5 M de H_2SO_4 e (b) solução de 1M de KOH.



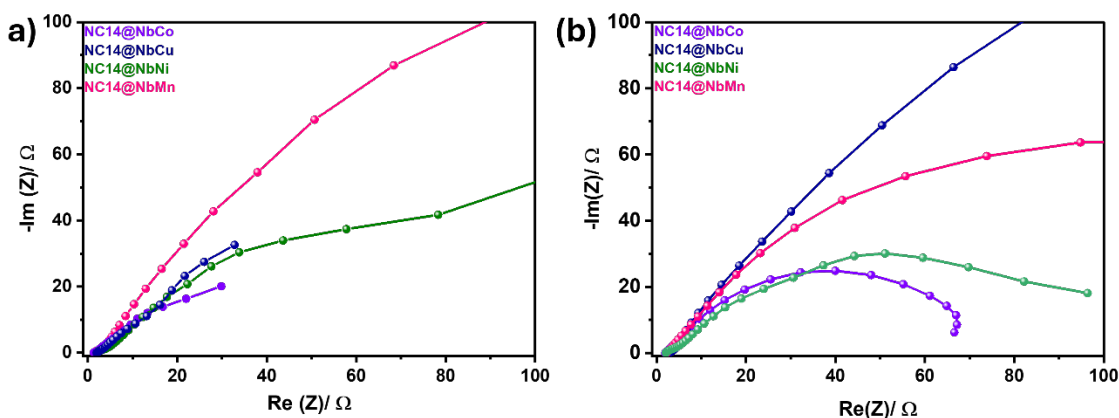
Na figura 4.11(a), pode ser observado que NC14@NbCu apresenta o menor semicírculo, indicando que seu valor de R_{ct} é o menor, fato que corrobora com sua cinética mais rápida e favorável para a HER.¹⁷³ Neste meio, tanto NC14@NbNi e NC14@NbCo possuem semicírculos de tamanho intermediário, indicando uma maior resistência à transferência de carga. Já NC14@NbMn Exibe o maior semicírculo denotando uma R_{ct} extremamente elevada. De fato, a atividade catalítica para HER neste meio pode ser perfeitamente associada a uma componente resistivo. Portanto, a análise de impedância corrobora perfeitamente os dados obtidos pela técnica de LSV para NC14@NbCu, que corrobora com sua baixíssima resistência à transferência de carga. Mais importante, o péssimo desempenho do NC14@NbMn ($\eta_{10}=438$ mV) é agora claramente justificado por uma elevada barreira cinética para a transferência de elétrons.

Em meio básico, figura 4.11(b), NC14@NbNi apresenta o menor semicírculo, indicando a menor R_{ct} e, portanto, a cinética mais favorável. Já o NC14@NbCu apresenta o maior semicírculo, confirmando sua alta resistência e baixa atividade em meio básico. NC14@NbMn também apresenta um pequeno semicírculo, o que sugere uma baixa R_{ct} . Neste caso, os valores observados não estão completamente de acordo com os dados obtidos pela técnica de LSV, uma vez que o composto que apresenta melhor atividade eletrocatalítica é NC14@NbCo possui um valor elevado de R_{ct} .^{126,173}

A figura 4.12 apresenta os gráficos de Nyquist para OER em ambos os meios analisados. Como reportado anteriormente, a OER em meio ácido, figura 4.12(a) é uma reação mais lenta, fato que é imediatamente notado ao olharmos a escala dos eixos. Qualitativamente, pode se inferir que todos os eletrocatalisadores exibem valores elevados de R_{ct} , evidenciada pelos

semicírculos de grande diâmetro nos diagramas de Nyquist corroborando os altos valores de sobrepotenciais obtidos.^{125,174}

Figura 4.12 - Gráfico de Nyquist para os NC14@NbXs aplicados para OER em (a) solução 0,5 M de H₂SO₄ e (b) solução de 1M de KOH.



Em meio básico, Figura 4.12(b), observa-se uma nítida correlação entre a resistência à transferência de carga e a atividade catalítica dos materiais. O composto NC14@NbCo, que apresentou a maior atividade eletrocatalítica (menor sobrepotencial) nos ensaios de polarização, foi o que exibiu o menor semicírculo indicando uma menor R_{ct} , o que justifica sua cinética de reação mais favorável.¹¹⁴

Outro elemento que pode ser observado para alguns compostos nos gráficos é a presença de um pequeno semicírculo na região de altas frequências (lado direito). A sua presença é reportada na literatura como um processo resistivo – capacitivo (RC) inicial mais rápido que a reação principal de transferência de carga e geralmente é associado a presença de poros no eletrodo.^{175,176}

Materiais catalíticos porosos não são superfícies perfeitamente planas. Consequentemente, quando eletrodos feitos a partir desses materiais são imersos em um eletrólito, os íons precisam penetrar nos poros para acessar os sítios catalíticos localizados em seu interior. O movimento dos íons dentro desses canais estreitos enfrenta uma resistência, denominada resistência do eletrólito contido nos poros. Além disso, as paredes internas formam uma dupla camada elétrica com o eletrólito, o que gera uma capacitância.^{175,176}

A combinação desses elementos cria um circuito RC com uma constante de tempo muito rápida, que aparece no gráfico de Nyquist como um primeiro semicírculo pequeno em altas

frequências. O segundo semicírculo, maior e em frequências mais baixas, continua sendo relacionado a R_{ct} da reação principal.^{175,176}

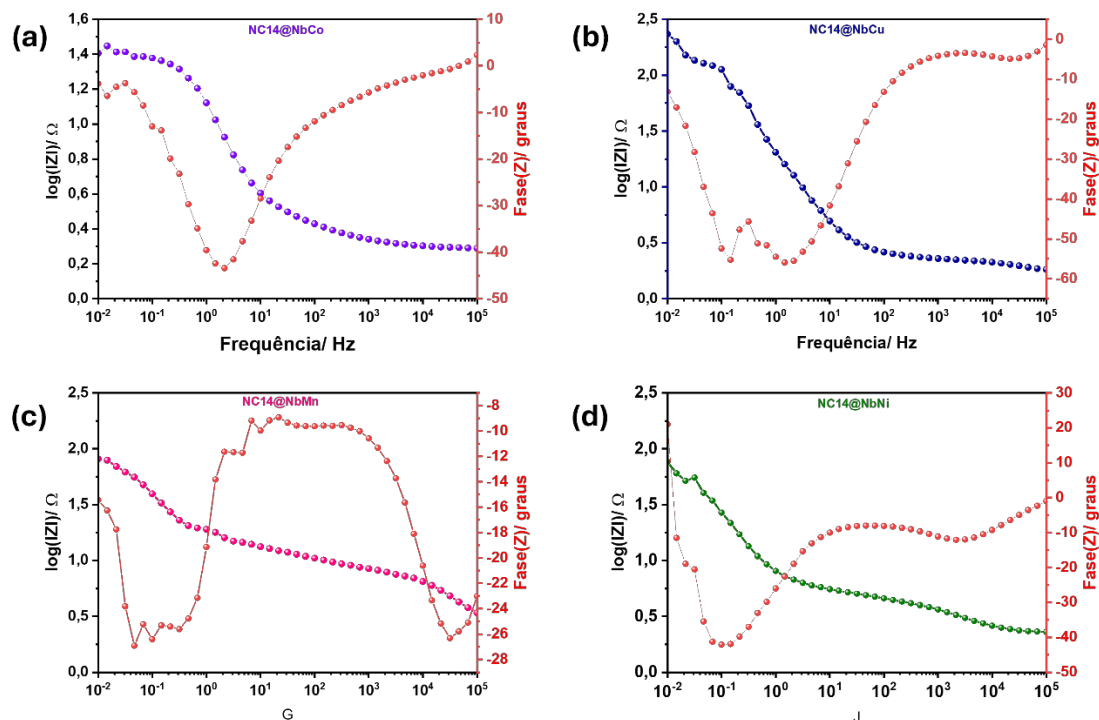
Essa característica pode ser observada de forma mais clara quando olhamos os diagramas de bode para os materiais. O diagrama de Bode é constituído de dois gráficos: O log ($|Z|$ vs. Frequência) onde é observado como a magnitude Z total varia com a frequência. Em altas frequências, geralmente se observa um patamar que corresponde à R_s . Em baixas frequências, outro patamar pode indicar a resistência total do sistema $R_s + R_{ct}$. O outro elemento do diagrama é o ângulo de fase (ϕ vs. Frequência) que fornece informações sobre a natureza da impedância em diferentes frequências. Por exemplo, um ângulo de fase próximo de 0° indica um comportamento predominantemente resistivo, enquanto um ângulo próximo de -90° indica um comportamento capacitivo.^{174,177}

Portanto, o diagrama de Bode é particularmente útil para identificar e separar processos eletroquímicos que ocorrem em diferentes faixas de frequência, ou seja, em diferentes tempos. Essa característica pode ser observada pela presença de múltiplos picos no gráfico do ângulo de fase que pode indicar a existência de mais de uma etapa no mecanismo da reação. Contudo, a análise dos dados experimentais revela um cenário mais complexo e comum na prática.¹⁷⁷

Na figura 4.13 estão representados os diagramas de Bode para HER em meio básico. Observa-se que NC14@NBCu exibe dois picos de fase distintos, indicando a presença de dois processos eletroquímicos com constantes de tempo bem separadas. Em contrapartida, as amostras NC14@NbMn e NC14@NbNi apresentam um único pico de fase, porém visivelmente alargado e assimétrico. Este comportamento é característico de sistemas onde as constantes de tempo de múltiplos processos são próximas, fazendo com que suas respostas em frequência se sobreponham.¹⁷⁸

O NC14@NbCo se destaca por apresentar um pico de fase único e consideravelmente mais simétrico que os demais, o que sugere a predominância de um único processo como etapa limitante da reação. Essa característica pode ser associada a uma maior eficiência no processo catalítico. Portanto, a variação no formato dos picos de fase entre os diferentes materiais reforça a ideia de que o comportamento eletrocatalítico global é influenciado tanto pela atividade intrínseca do catalisador quanto pela contribuição da estrutura física porosa dos eletrodos. Outro aspecto importante que indica um melhor comportamento catalítico para o NC14@NbCo é a baixo valor do $|Z|$ em baixas frequências. Este parâmetro reflete a resistência global do sistema (transferência de carga e limitações difusionais) e indica, deste modo, uma melhor cinética de reação.^{178,179}

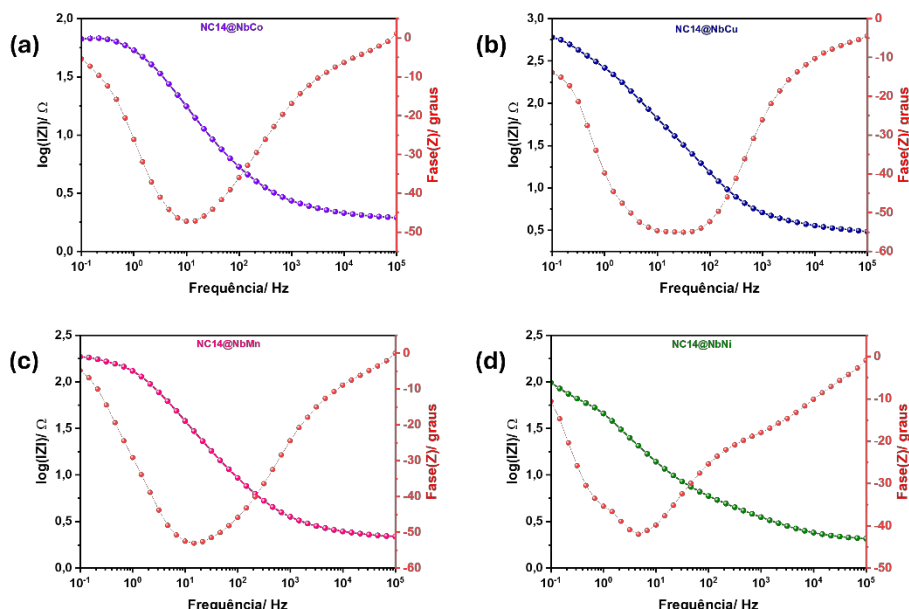
Figura 4.13 - Diagrama de Bode para (a) NC14@NbCo, (b) NC14@NbCu, (c) NC14@NbMn e (d) NC14@NbNi aplicados à HER em meio básico.



Para a OER em meio básico (figura 4.14), observa-se que os picos de fase são, em geral, mais definidos. O comportamento do NC14@NbCo é o mais consistente entre as duas condições, mantendo um perfil de pico único e relativamente simétrico, reforçando sua condição de material com uma cinética mais eficiente em ambos os cenários. Essa melhor cinética é ainda reforçada pelo baixo valor de $|Z|$ em baixas frequências.^{126,180}

A mudança mais drástica ocorre no NC14@NbCu. Na HER, ele exibiu dois picos de fase claramente separados, indicando dois processos com constantes de tempo distintas. Já para a OER, esses dois processos se fundiram em um único pico assimétrico, com apenas uma elevação em alta frequência, o que sugere que suas constantes de tempo se tornaram muito mais próximas.^{174,180} Por fim, os materiais NC14@NbMn e NC14@NbNi continuam apresentando picos largos e assimétricos em ambas as figuras, indicando uma sobreposição de processos lentos. No entanto, na OER seus picos de fase atingem valores mais negativos do que os observados na figura 4.13, o que sugere uma melhora na cinética da reação, ainda que o mecanismo permaneça complexo e pouco definido.^{174,177,178}

Figura 4.14 - Diagramas de Bode para o meio alcalino para (a) NC14@NbCo, (b) NC14@NbCu, (c) NC14@NbMn e (d) NC14@NbNi aplicados à HER em meio básico



A análise da estrutura porosa dos materiais realizada pelas caracterizações estruturais pode oferecer uma justificativa para os resultados observados, conectando a arquitetura superficial ao desempenho catalítico.^{176–178} Como dito acima, A própria forma dos picos de fase, largos e assimétricos, indicam que há a presença de processos resistivos referentes ao transporte de íons dentro da estrutura porosa do eletrodo.

Esse comportamento também é visto para as reações em meio ácido (figura 0.2 e 0.3 do anexo A). O desempenho dos melhores catalisadores está diretamente ligado à sua arquitetura porosa mais aberta. Estes materiais possuem a menor porcentagem de microporos, favorecendo uma estrutura dominada por mesoporos. Essa configuração parece minimizar a resistência ao movimento dos íons, garantindo que o eletrólito alcance rapidamente toda a superfície interna. O resultado é uma menor impedância geral e uma cinética de reação mais rápida, provando que um fácil acesso aos sítios catalíticos é crucial quando a reação já é intrinsecamente eficiente.

179

Já em meio ácido, a relação é um pouco mais complexa, visto que o catalisador de melhor desempenho é justamente um dos mais microporosos. Isso sugere que, embora poros mais estreitos possam dificultar um pouco o transporte de íons, eles geram uma área superficial maior. Neste caso, a enorme quantidade de sítios ativos disponíveis parece compensar a maior resistência difusional, resultando no melhor desempenho geral. Portanto, fica claro que a estrutura porosa modula ativamente a os processos resistivos. O catalisador ideal não é

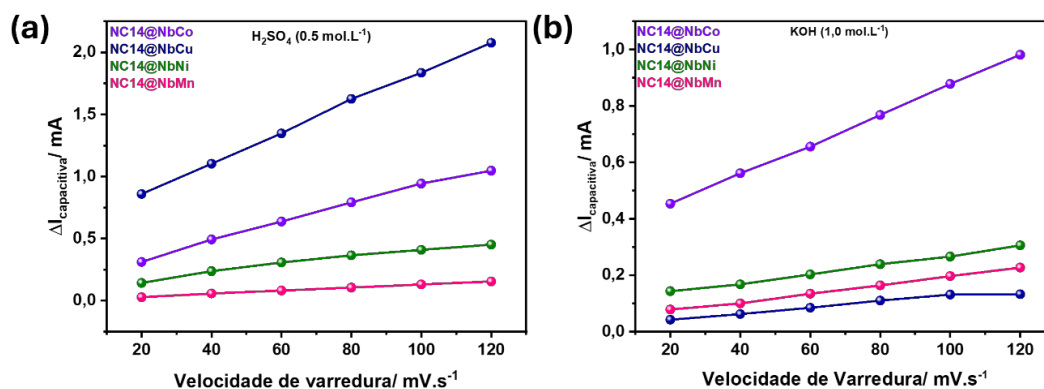
simplesmente o que tem a maior área, mas aquele que apresenta o melhor balanço entre a quantidade de sítios ativos e a eficiência do transporte de massa para acessá-los, uma combinação que muda drasticamente com as condições do meio reacional.^{174,180}

4.2.3 Determinação da área eletroquimicamente ativa (ECSA)

Para tentar compreender a atividade eletrocatalítica em relação aos meios reacionais, a ECSA foi determinada. As figuras 0.3 e 0.4 do anexo apresentam os voltamogramas cíclicos em diferentes taxas de varredura (20 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos para os materiais em meio ácido e alcalino, respectivamente. As curvas exibem um formato aproximadamente losangular, característico de um comportamento predominantemente capacitivo, sem a presença de picos de reações de oxirredução na janela de potencial selecionada. A densidade de corrente aumenta progressivamente com o aumento da taxa de varredura, como esperado para um processo de carregamento e descarregamento da dupla camada.¹⁸¹

Para o cálculo de C_{dl} , a corrente capacitiva, $\Delta I_{capacitiva}$, foi determinada no ponto médio da janela de potencial e plotada em função das velocidades de varredura, conforme ilustrado na Figura 4.16. Os valores de ECSA calculados para todos os materiais estão compilados na Tabela 4.5. A análise destes dados permite uma avaliação quantitativa da influência tanto da composição do catalisador quanto do pH do eletrólito na área superficial ativa.

Figura 4.15 -Diferença entre as densidades de corrente anódica e catódica em função da velocidade de varredura para a determinação da C_{DL} para os nanocompósitos NC14@NbXs em (a)meio básico e em (b)meio ácido.



Em meio ácido, O material com a maior ECSA, o NC14@NbCu (349,71 cm²), de fato apresenta alta atividade. A vasta quantidade de sítios eletroquimicamente ativos favorece a cinética da HER. No entanto, como mencionado, essa alta área pode levar a reações paralelas, impactando a seletividade do processo. Para OER o desempenho não pode ser explicado apenas pela ECSA. O melhor catalisador, NC14@NbNi, possui uma área ativa relativamente baixa (86,29 cm²), muito inferior à do NC14@NbCu e do NC14@NbCo.

A explicação reside na atividade intrínseca do material, uma vez que, os sítios de Níquel parecem possuir uma afinidade e uma cinética muito mais favoráveis para a reação de OER em meio ácido. Isso demonstra que a eficiência de cada sítio ativo do NC14@NbNi supera em muito o benefício de ter uma área superficial maior, como a vista nos outros catalisadores. Em outras palavras, para a OER em ácido, a qualidade do sítio é mais importante que a quantidade.

Em contraste, o NC14@NbCo mantém uma ECSA relativamente mais estável e se torna o material com a maior área ativa em meio alcalino. se destaca com o melhor desempenho geral, o que é diretamente explicado por seu valor de ECSA ser o maior dentre todos os materiais neste meio (132,25 cm²). A grande quantidade de sítios ativos e acessíveis ao eletrólito justifica sua superioridade catalítica. Por outro lado, o bom desempenho do NC14@NbMn para a OER, apesar de sua ECSA modesta (38,00 cm²), reforça que a eficiência química de cada sítio de Manganês é excepcionalmente alta, compensando sua menor área ativa.

Tabela 4.4 - Parâmetros eletroquímicos calculados para os materiais estudados em meios ácido e alcalino.

Amostra	ECSA ácida/ cm ²	ECSA básica/ cm ²
NC14@NbCo	212 ± 7	132,25 ± 1,39
NC14@NbCu	350 ± 5	24,41 ± 2,22
NC14@NbMn	36 ± 0,6	38,00 ± 1,00
NC14@NbNi	86 ± 7	40,75 ± 1,26

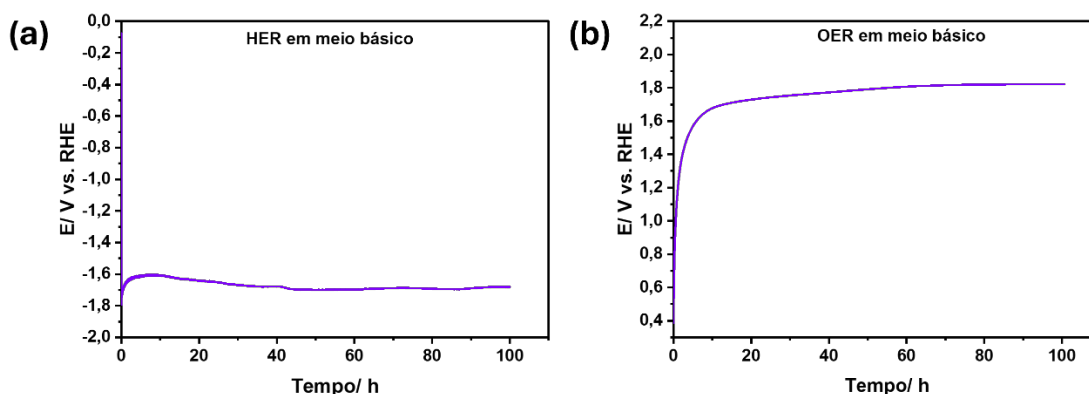
Em meio alcalino, a performance dos catalisadores tem uma justificativa clara. O NC14@NbCo se destaca com o melhor desempenho geral, o que é diretamente explicado por seu maior valor de ECSA ($132,25 \text{ cm}^2$). A grande quantidade de sítios ativos e acessíveis ao eletrólito justifica sua superioridade eletrocatalítica. Por outro lado, o bom desempenho do NC14@NbMn para a OER, apesar de sua baixa ECSA ($38,00 \text{ cm}^2$), reforça que a eficiência química de cada sítio de Manganês é excepcionalmente alta, compensando sua menor área ativa.¹¹⁴

4.2.4 Estudo de estabilidade pela técnica de cronopotenciometria

Outro fator de grande relevância eletrocatalítica a ser analisado é a estabilidade operacional de um determinado composto, uma vez que ela influencia diretamente na eficiência e durabilidade de processos eletroquímicos. Uma técnica fundamental para essa avaliação é a cronopotenciometria (CP), que consiste em aplicar uma densidade de corrente constante e monitorar a variação do potencial do eletrodo ao longo do tempo. A utilização dessa técnica oferece informações valiosas sobre a capacidade de um eletrocatalisador de manter seu desempenho em condições de operação contínua. Neste contexto, a análise da estabilidade do NC14@NbCo foi testada para as duas reações em meio básico empregando uma densidade de corrente constante de $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Para HER (figura 4.16(a)), os resultados obtidos revelaram que o composto manteve uma boa estabilidade ao longo do processo. No entanto, observa-se que há uma fase de instabilidade inicial, possivelmente relacionada ao bloqueio dos sítios ativos devido à formação inicial de bolhas na superfície do eletrodo. Após uma queda inicial, o potencial necessário para manter a reação se estabiliza em aproximadamente $-1,7 \text{ V vs. RHE}$. Mais importante, esse potencial permanece praticamente inalterado durante as 100 horas de operação contínua.

Figura 4.16 - Análise cronopotenciométrica a $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 1 M KOH por um regime de 100 h para NC14@NbCo para (a) HER e (b) OER.



A figura 4.16(b) representa a OER em que se observa uma alta estabilidade, com uma ligeira perda de eficiência inicial até que o material atinja um equilíbrio operacional por volta de 1,8 V. RHE. A excelente estabilidade operacional dos nanocompósitos, confirmada por cronopotenciometria de longa duração, é atribuída principalmente à matriz de suporte MCN14 e ao método de preparo dos eletrodos.

A alta estabilidade operacional demonstrada pelos nanocompósitos, evidenciada pelos testes de cronopotenciometria de longa duração, pode ser diretamente atribuída à utilização do MCN14 como matriz de suporte.

O suporte MCN14 oferece múltiplos benefícios. Primeiramente, seus sítios nitrogenados criam pontos de ancoragem que interagem fortemente com as nanopartículas, prevenindo sua migração e agregação, uma das principais causas de desativação catalítica.^{93,114,168,182} Em segundo lugar, a estrutura porosa gera um efeito de confinamento, e as camadas de carbono podem encapsular as partículas, protegendo-as contra corrosão e lixiviação em meio alcalino, como discutido por Stelmachowski *et al.* (2020). Por fim, os sítios de nitrogênio auxiliam na dispersão inicial das nanopartículas, um fator crucial para manter a estabilidade a longo prazo.¹⁶⁸

Adicionalmente, a estabilidade é reforçada pelo uso do Náfion como aglutinante na montagem dos eletrodos. Conforme demonstrado por Zappia *et al.* (2022) que observaram o desprendimento do catalisador em eletrodos com baixa ($\leq 10 \text{ \% m/m}$) ou nenhuma concentração

de Náfon, enquanto a retenção total do catalisador só foi confirmada para teores acima de 25 % m/m.¹¹⁷

Essa observação é reforçada no estudo de Kakati *et al.* (2023), onde foi verificado que eletrodos sem Náfon perderam quase 50% de sua atividade após testes de estabilidade, enquanto aqueles com Náfon tiveram uma perda inferior a 5%. Além da estabilidade, demonstraram que a sua utilização melhora significativamente a dispersão das partículas no papel de carbono, evitando a formação de grandes agregados e garantindo uma camada mais uniforme.¹¹⁸

Dessa forma, a combinação de um suporte com arquitetura e química de superfície favoráveis com um método de montagem de eletrodo robusto resulta em um sistema catalítico com a notável durabilidade observada nos ensaios.

4.3 Conclusões parciais

Neste capítulo, uma série de nanocompósitos(NC14@NbX) baseados em niobatos de metais de transição (Co, Cu, Ni, Mn) suportados no carbono poroso modificado com nitrogênio MCN14 foi sintetizada de forma inédita na literatura com sucesso e avaliada como eletrocatalisadores para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER). A incorporação da fase de niobato demonstrou ter um impacto significativo nas propriedades texturais do suporte, resultando em uma diminuição da área superficial BET e, notavelmente, em uma perda acentuada da microporosidade, atribuída principalmente ao bloqueio dos poros pela incorporação superficial dos niobatos.

A avaliação eletrocatalítica revelou que os materiais são altamente ativos e eficientes, porém com um desempenho superior em meio básico. Nessas condições o eletrocatalisador NC14@NbCo destacou-se em ambas as semirreações. Além disso, um dos resultados mais significativos deste trabalho foi a sua excepcional estabilidade operacional dos catalisadores que mantiveram um potencial relativamente constante por 100 horas de aplicação demonstrando alta durabilidade.

Para contextualizar a performance do NC14@NbCo é essencial compará-la com os materiais de referência como Os catalisadores como IrO₂ e o RuO₂ que exibem valores η_{10} tipicamente na faixa de 300-350 mV e 280-330 mV, respectivamente. Com um sobrepotencial de 313 mV, o NC14@NbCo se posiciona de forma extremamente competitiva, superando a

atividade de muitos catalisadores de IrO_2 e se equiparando à de catalisadores de RuO_2 . Essa performance, alcançada com metais abundantes na Terra em vez de metais nobres destaca o grande potencial do material como uma alternativa de baixo custo aos sistemas convencionais.^{85,89,90,121,171}

A performance do NC14@NbCo é notavelmente superior a diversos catalisadores baseados em óxido de cobalto suportado em carbono. Por exemplo, o material de Xu *et al.*(2018), que consiste em Co_3O_4 em carbonos mesoporosos ordenados e foi obtido por impregnação clássica, apresentou um sobrepotencial maior, de 350 mV.¹⁸³ Da mesma forma, o catalisador de Lofek *et al.*(2024), preparado por deposição sonoquímica de Co_3O_4 em carbono modificado com nitrogênio, registrou um sobrepotencial de 360 mV e uma cinética mais lenta.¹⁸⁴ A superioridade do NC14@NbCo sobre esses sistemas sugere que a síntese mecanoquímica do suporte, seguida pela incorporação *in situ* via reação solvotérmica, promove uma dispersão mais eficaz e uma interação metal-suporte eletronicamente mais favorável do que os métodos de impregnação e sonoquímica.

Contudo, quando comparado aos catalisadores bimetálicos de ponta, o NC14@NbCo , embora muito eficiente, é superado em termos de sobrepotencial. Materiais como o $\text{FeNi}_3@\text{NC-800}$ ¹⁸⁵ e o $\text{Co}_3\text{FeS}_8/\text{Fe}_7\text{S}_8@\text{NC-0.8}$ ¹⁸⁶ exibem barreiras de energia iniciais menores e cinéticas mais rápidas. Essa performance superior é frequentemente atribuída aos efeitos sinérgicos entre dois metais de transição e a rotas de síntese que utilizam precursores mais sofisticados, como os MOFs ou complexos de quelação.

A principal vantagem do catalisador NC14@NbCo é o balanço entre sua alta performance eletrocatalítica e a viabilidade de sua rota de síntese. Embora alguns materiais da tabela apresentem sobrepotenciais e inclinações de Tafel inferiores, o método de produção do NC14@NbCo oferece vantagens ambientais e econômicas significativas. Sínteses que utilizam precursores como MOFs ou múltiplos passos sintéticos, embora eficazes, são geralmente mais caras, complexas e de difícil escalonamento. Em contraste, a produção do NC14@NbCo utiliza a síntese mecanoquímica, uma técnica de química verde que minimiza o uso de solventes, combinada com a reação solvotérmica, um método robusto e escalável para a fabricação de nanomateriais. Tais características o posicionam como um material promissor para aplicações comerciais, onde o custo de produção e o impacto ambiental são tão cruciais quanto a atividade catalítica.

Eletrrocatalisador	suporte	η_{10} (mV)	β (mV·dec ⁻¹)	Método de síntese	Eletrólito	Ref.
NC14@NbCo	Carbano poroso modificado com nitrogênio	313	73	Incorporação em situ/tratamento térmico a 700 °C	1,0 M KOH	Este trabalho
FeNi ₃ @NC-800	Carbano poroso modificado com nitrogênio	242	34.7	Calcinação em duas etapas de precursores metálicos quelados com EDTA.	1,0 M KOH	Wang et al.(2023) ¹⁸⁵
CoNb0.6	Óxido misto (não suportado)	260	72	Rota hidrotérmica seguida de recozimento.	1,0 M KOH	Ibrahim et al.(2025) ¹⁷²
Co ₃ FeS ₈ /Fe ₇ S ₈ @N C-0.8	Carbano poroso modificado com nitrogênio (NC)	255	59.5	Pirólise em duas etapas de um precursor Fe/Co-MOF com tio-ureia como fonte de enxofre.	1,0 M KOH	Yu et al.(2022) ¹⁸⁶
N-PGC@Fe ₃ C-3	Carbano poroso grafitico modificado com N (N-PGC)	143.8	109.8	Ativação com KOH de carbono derivado de biomassa (pinha) decorado com Fe(NO ₃) ₃ .	1,0 M KOH	Murugan et al. (2025) ¹⁸⁷
NRPC/NiMn	Carbano poroso modificado com nitrogênio (NRPC)	370	64	Síntese de NRPC a partir de polibenzoxazina, seguida pela inserção de metais por processo hidrotérmico.	1,0 M KOH	Periyasamy et al.(2023) ¹⁷²
Co ₃ O ₄ /CSa-Co	Carbano mesoporoso modificado com nitrogênio	360	90	Deposição sonoquímica de Co ₃ O ₄ sobre suporte de carbono obtido pelo método hard-template.	0,1 M KOH	Lofek et al.(2024) ¹⁸⁴
Co-NpC-12%	Carbano poroso 3D modificado com nitrogênio (NpC)	400	109	Pirólise in situ de precursores (glicose, ureia, Co(NO ₃) ₂) assistida por um molde solúvel em água (NaCl).	1,0 M KOH	Wang et al. (2020) ¹⁸⁸
Co ₃ O ₄ /OMC	Carbano mesoporoso ordenado	350	-	Incorporação classica	1,0 M KOH	Xu et al.(2018) ¹⁸³

Tabela 4.5 - Análise Comparativa dos Parâmetros Eletrocatalíticos para a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) de Diferentes Nanocompósitos Suportados em Carbono e Outros materiais.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Nesse trabalho, foram sintetizados, com sucesso, uma série de carbonos porosos modificados com nitrogênio por uma rota de síntese mecanoquímica, livre de solventes e alinhada aos princípios da química verde, que ainda é pouco explorada, para a produção de carbonos. A versatilidade e o potencial desses materiais foram validados em duas aplicações distintas e de grande relevância ambiental e energética: A captura de CO₂ e a produção eletrocatalítica de H₂.

Na aplicação como adsorventes, foi comprovado que a incorporação com nitrogênio é fundamental para aumentar a captura de CO₂ em baixas pressões, onde a afinidade química com os sítios básicos de nitrogênio é o mecanismo predominante. O material MCN14 atingiu uma capacidade de 2,3 mmol·g⁻¹ a 1 bar, superando o carbono não modificado, MC. Embora o desempenho seja moderado, a principal contribuição reside na validação de uma metodologia de síntese sustentável e escalonável, que evita o uso de ativadores corrosivos e a geração de efluentes.

O MCN14 provou ser um suporte excepcional para nanopartículas de niobatos metálicos do tipo MNb₂O₆. Os nanocompósitos resultantes (NC14@NbX) exibiram notável atividade para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER), em meio básico. Os catalisadores destacaram-se com cinéticas de reação favoráveis, refletidas em suas baixas inclinações de Tafel e baixos valores de sobrepotencial com destaque para NC14@NbCo que se apresentou como o melhor eletrocatalisador. Este material também apresentou estabilidade operacional excepcional por 100 horas de operação contínua. Essa durabilidade foi atribuída ao papel do suporte de carbono modificado com nitrogênio, cujos heteroátomos atuam como sítios de ancoragem que estabilizam a fase ativa, prevenindo a agregação e a lixiviação das nanopartículas.

Em suma, este trabalho estabelece uma rota de síntese verde como uma plataforma viável para a produção de materiais de carbono multifuncionais. Foi demonstrado que a incorporação com nitrogênio desempenha um papel crucial e versátil: na adsorção, atua como sítio ativo químico para o CO₂, e na eletrocatalise, funciona como um estabilizador estrutural e eletrônico para a fase catalítica, abrindo caminho para o desenvolvimento de sistemas de baixo custo e alta durabilidade para aplicações ambientais e de energia.

Com base nos resultados promissores obtidos, as seguintes direções de pesquisa são propostas:

1. **Otimização dos Adsorventes de CO₂** : Focar na otimização da rota de síntese sustentável para aumentar a densidade e a acessibilidade dos sítios de nitrogênio, visando maximizar a captura de CO₂ em baixas pressões. A exploração da co-incorporação com outros heteroátomos, como enxofre e fósforo, pode criar um efeito sinérgico e aumentar ainda mais a afinidade com o CO₂
2. **Expansão do Uso em Eletrocatalise:** Uma vez que o suporte de carbono modificado² demonstrou conferir excelente estabilidade, ele deve ser explorado com outras fases catalíticas ativas de baixo custo, como óxidos, sulfetos ou fosfetos de metais de transição, que são amplamente discutidos na literatura. Isso permitiria avaliar se a alta estabilidade observada é uma propriedade geral conferida pelo suporte.
3. **Validação em Dispositivos Reais:** O excelente desempenho dos catalisadores em meio básico para HER e OER os torna candidatos ideais para testes em um dispositivo de eletrólise real, como um eletrolisador alcalino ou com membrana de troca aniônica (AEM). Essa etapa é crucial para validar o desempenho do material além da célula de três eletrodos e avaliar sua viabilidade em uma aplicação prática.
4. **CO₂ e Eletrocatalise:** Uma perspectiva inovadora seria investigar a aplicação desses materiais na Eletrorredução do CO₂. A comprovada afinidade dos sítios de nitrogênio com o CO₂ (adsorção) poderia ser sinergicamente aproveitada para pré-concentrar as moléculas de CO₂ perto dos sítios catalíticos, potencialmente aumentando a eficiência de sua conversão em produtos de valor agregado.

REFERÊNCIAS

1. Marques Farias L, Sellitto MA. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato* 2011; 12: 07–16.
2. Cangussú CR, Costa EM. Energia ao Longo do tempo. <https://www.matrizenergia.com/post/energia-ao-longo-do-tempo> 2021; 1–1.
3. Tiradentes L. COP 26: expectativas para um mundo melhor? *Revista ponto de vista* 2021; 10: 1.
4. Miranda JL; MLC de F de HBP; ATP. O Antropoceno e o CO₂ Processos de Captura e Conversão. *Revista Virtual de Química* 2019; 10: 1915–1946.
5. Musitano M. O homem e o fogo. *Fundação Fiocruz* 2021; 1.
6. Márcia A, Bizerra C, Aquino De Queiroz JL. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: As Concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. *Revista Brasileira de educação ambiental* 2018; 13: 299–315.
7. Marques Farias L, Sellitto MA. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato* 2011; 12: 07–16.
8. Bertolo AJ, Kopplin BW, Bertolo JP, et al. combustíveis fósseis: panorama de produção e consumo no brasil. *Gestão e Desenvolvimento em Revista* 2022; 102–123.
9. Guedes MJ. História das Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas. *Politize!*, <https://www.politize.com.br/historia-das-conferencia-das-nacoes-unidas-sobre-mudancas-climaticas/> (2021, accessed 3 October 2023).
10. Lan X, Trans P, K.W. Thoning. Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Epub ahead of print 8 July 2025. DOI: <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>.
11. Calvin K, Dasgupta D, Krinner G, et al. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland*. Epub ahead of print 25 July 2023. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
12. Peixoto R. IPCC: ações urgentes contra mudanças climáticas ainda podem garantir ‘futuro habitável’ na Terra. *GI*, <https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2023/03/20/ipcc-acoes-urgentes-contramudancas-climaticas-ainda-podem-garantir-futuro-habitavel-na-terra.ghtml> (2023, accessed 9 August 2023).
13. Silva RCF, Filho RL de F, Santos KS dos, et al. Effect of CO₂ activation on ordered mesoporous carbons obtained from tannin biomass for cathode support on stable lithium-sulfur batteries. *Mater Today Commun*; 47. Epub ahead of print 1 July 2025. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.113108.

14. de Freitas Filho RL, Santos KS, Ferreira Silva RC, et al. Influence of the amount of sulfur supported on sustainable ordered mesoporous carbons from tannin for high-performance electrodes in lithium–sulfur batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*; 387. Epub ahead of print 1 April 2025. DOI: 10.1016/j.micromeso.2025.113530.
15. Silva RCF, Bazan SF, Pereira SD, et al. The role of Vorasurf 504 surfactant in the production of large mesoporous carbon using solvent-free method and its application in the removal of emergent contaminants. *Microporous and Mesoporous Materials*; 376. Epub ahead of print 1 August 2024. DOI: 10.1016/j.micromeso.2024.113195.
16. Tigges S, Wöhrle N, Hagemann U, et al. The effect of metal-oxide incorporation on the morphology of carbon nanostructures. *J Phys D Appl Phys*; 53. Epub ahead of print 3 February 2020. DOI: 10.1088/1361-6463/ab6946.
17. Zhao J, Shan W, Zhang P, et al. Solvent-free and mechanochemical synthesis of N-doped mesoporous carbon from tannin and related gas sorption property. *Chemical Engineering Journal*; 381. Epub ahead of print 1 February 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122579.
18. Zarbin A. Carbono: essencial e versátil. *Ciência Hoje*, <https://cienciahoje.org.br/artigo/carbono-essencial-e-versatil> (2019, accessed 1 March 2021).
19. Sales F. Grafeno e suas aplicações. *Jornal PET NEWS*, http://www.dsc.ufcg.edu.br/~pet/jornal/outubro2013/materias/inovacoes_tecnologicas.html (2013, accessed 30 September 2023).
20. Jasper I, Valério TL, Klobukowski V, et al. Electrocatalytic and Photoelectrocatalytic Sensors Based on Organic, Inorganic, and Hybrid Materials: A Review. *Chemosensors*; 11. Epub ahead of print 1 May 2023. DOI: 10.3390/chemosensors11050261.
21. Ryoo R, Joo SH, Kruk M, et al. Ordered Mesoporous Carbons**. *Advanced Materials* 2001; 13: 631–686.
22. Enterría M, Figueiredo JL. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon* 2016; 108: 79–102.
23. Hou Y, Jiang CJ, Wang Y, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon supported CuSb for electroreduction of CO₂. *RSC Adv* 2022; 12: 12997–13002.
24. Eftekhari A, Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Chemistry Frontiers* 2017; 1: 1001–1027.
25. Pérez-Rodríguez S, Pastor E, Lázaro MJ. Ordered mesoporous carbon as a support of Pd catalysts for CO₂ electrochemical reduction. *Catalysts*; 10. Epub ahead of print 1 August 2020. DOI: 10.3390/catal10080912.
26. Jedynak K, Szczepanik B, Rędzia N, et al. Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: Ibuprofen and naproxen

- from aqueous solutions. *Water (Switzerland)*; 11. Epub ahead of print 1 May 2019. DOI: 10.3390/w11051099.
27. Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal of Physical Chemistry B* 1999; 103: 7743–7746.
 28. A Kirschhock CE, Buschmann V, B Kremer SP, et al. *Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysts*. American Chemical Society, 1986.
 29. Silva R. *Carbonos mesoporosos a partir do método solvent-free: avaliação dos parâmetros sintéticos e o efeito da porosidade na adsorção de contaminantes emergente*. Tese (Doutorado Em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, 2022.
 30. Lopes C, Rigoti E, Araújo MJG, et al. *Carbonos Porosos: O que são e para que servem?* 1st ed. Natal: EDUFRN, 2020.
 31. Libbrecht W, Verberckmoes A, Thybaut JW, et al. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. *Carbon* 2017; 116: 528–546.
 32. Ulfa M, Prasetyoko D, Mahadi AH, et al. Size tunable mesoporous carbon microspheres using Pluronic F127 and gelatin as co-template for removal of ibuprofen. *Science of The Total Environment* 2020; 711: 135066.
 33. Mitome T, Hirota Y, Uchida Y, et al. Porous structure and pore size control of mesoporous carbons using a combination of a soft-templating method and a solvent evaporation technique. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2016; 494: 180–185.
 34. Jin J, Mitome T, Egashira Y, et al. Phase control of ordered mesoporous carbon synthesized by a soft-templating method. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects - COLLOID SURFACE A* 2011; 384: 58–61.
 35. Tanaka S, Nishiyama N, Egashira Y, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chemical Communications* 2005; 2125–2127.
 36. Liang C, Dai S. Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction. *J Am Chem Soc* 2006; 128: 5316–5317.
 37. Wang Q, Mu Y, Zhang W, et al. A facile solvent-free route to synthesize ordered mesoporous carbons. *RSC Adv* 2014; 4: 32113–32116.
 38. Yoshida N, Hirota Y, Uchida Y, et al. Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/Pluronic F127/hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC. *Microporous and Mesoporous Materials*; 272. Epub ahead of print 1 June 2018. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.06.028.

39. Cristian Ferreira Silva R, Sevenini Pinto P, de Carvalho Teixeira AP. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 α -ethinylestradiol removal. *Chemical Engineering Journal*; 407. Epub ahead of print 1 March 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127219.
40. Cristian Ferreira Silva R, Sevenini Pinto P, de Carvalho Teixeira AP. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 α -ethinylestradiol removal. *Chemical Engineering Journal*; 407. Epub ahead of print 1 March 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127219.
41. Wang Q, Mu Y, Zhang W, et al. A facile solvent-free route to synthesize ordered mesoporous carbons. *RSC Adv* 2014; 4: 32113–32116.
42. Zhao J, Shan W, Zhang P, et al. Solvent-free and mechanochemical synthesis of N-doped mesoporous carbon from tannin and related gas sorption property. *Chemical Engineering Journal*; 381. Epub ahead of print 1 February 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122579.
43. Toyama Y, Miyake K, Shu Y, et al. Solvent-free synthesis of Fe/N doped hierarchical porous carbon as an ideal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Mater Today Energy*; 17. Epub ahead of print 1 September 2020. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100444.
44. Li T, An X, Fu D. Review on Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials for CO₂ Adsorption and Separation: Recent Advances and Outlook. *Energy and Fuels* 2023; 37: 8160–8179.
45. Li T, An X, Fu D. Review on Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials for CO₂ Adsorption and Separation: Recent Advances and Outlook. *Energy and Fuels* 2023; 37: 8160–8179.
46. Thommes M, Cychosz KA. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption* 2014; 20: 233–250.
47. Shao J, Wang J, Yu Q, et al. Unlocking the potential of N-doped porous Carbon: Facile synthesis and superior CO₂ adsorption performance. *Sep Purif Technol*; 333. Epub ahead of print 1 April 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125891.
48. Qian C, Wang S, Liu C, et al. Polyethyleneimine inducing the N-doped porous carbon skeleton to boost Na₃V₂(PO₄)₃ with excellent sodium storage and thermal safety properties. *Chemical Engineering Journal* 2024; 498: 155536.
49. Shao J, Wang Y, Liu C, et al. Advanced microporous carbon adsorbents for selective CO₂ capture: Insights into heteroatom doping and pore structure optimization. *J Anal Appl Pyrolysis*; 186. Epub ahead of print 1 March 2025. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106946.
50. Casco ME, Kirchhoff S, Leistenschneider D, et al. Mechanochemical synthesis of N-doped porous carbon at room temperature. *Nanoscale* 2019; 11: 4712–4718.

51. Han S, Chen W-T, Gao Z-T, et al. Mechanochemical-Assisted Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Supported Cobalt Catalysts for Efficient and Selective Hydrogenation of Furfural. *Catal Letters* 2023; 153: 956–964.
52. Fang J, Wu K, Liu Q, et al. Synthesis of N-doped mesoporous carbons under different carbonization temperature and their application in supercapacitors. *Journal of Porous Materials*; 25. Epub ahead of print 1 April 2018. DOI: 10.1007/s10934-017-0462-6.
53. Chen L, Xu X, Yang W, et al. Recent advances in carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Chemical Letters* 2020; 31: 626–634.
54. Li M, Xu F, Li H, et al. Nitrogen-doped porous carbon materials: Promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation. *Catalysis Science and Technology* 2016; 6: 3670–3693.
55. International Energy Agency. *World Energy Outlook Executive summary 2024*, www.iea.org (2024).
56. Bastos de Santana M, Carvalho Menezes G, Victor Rocha Brandão P, et al. Captura de carbono: avanços e desafios das tecnologias no contexto energético. *Latin American Journal of Energy Research* 2024; 11: 264–282.
57. Wu C, Huang Q, Xu Z, et al. A comprehensive review of carbon capture science and technologies. *Carbon Capture Science and Technology*; 11. Epub ahead of print 1 June 2024. DOI: 10.1016/j.ccst.2023.100178.
58. Zhi Y, Shao J, Liu C, et al. High-performance CO₂ adsorption with P-doped porous carbons from lotus petiole biomass. *Sep Purif Technol*; 361. Epub ahead of print 19 July 2025. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.131253.
59. Shao J, Wang Y, Che M, et al. Sustainable CO₂ Capture: N,S-Codoped Porous Carbons Derived from Petroleum Coke with High Selectivity and Stability. *Molecules*; 30. Epub ahead of print 1 January 2025. DOI: 10.3390/molecules30020426.
60. Zhi Y, Shao J, Liu C, et al. High-performance CO₂ adsorption with P-doped porous carbons from lotus petiole biomass. *Sep Purif Technol*; 361. Epub ahead of print 19 July 2025. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.131253.
61. Xiao J, Yuan X, Zhang TC, et al. Nitrogen-doped porous carbon for excellent CO₂ capture: A novel method for preparation and performance evaluation. *Sep Purif Technol*; 298. Epub ahead of print 1 October 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121602.
62. Li S, Yuan X, Deng S, et al. A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021; 152: 111708.
63. Dziejarski B, Serafin J, Andersson K, et al. CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges. *Materials Today Sustainability*; 24. Epub ahead of print 1 December 2023. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100483.

64. Zhang Z, Wang B, Zhu C, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous carbon and N-doped carbon for CO₂ capture by a novel melting-assisted solvent-free method. *J Mater Chem A Mater* 2015; 3: 23990–23999.
65. Liang Z, Hong Z, Xie M, et al. Recent progress of mesoporous carbons applied in electrochemical catalysis. *New Carbon Materials* 2022; 37: 152–179.
66. Deng QF, Liu L, Lin XZ, et al. Synthesis and CO₂ capture properties of mesoporous carbon nitride materials. *Chemical Engineering Journal* 2012; 203: 63–70.
67. Babarao R, Dai S, Jiang DE. Nitrogen-doped mesoporous carbon for carbon capture - A molecular simulation study. *Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116: 7106–7110.
68. Xu Q, Wang J, Feng J, et al. D-glucose-derived S-doped porous carbon: Sustainable and effective CO₂ adsorption. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*; 709. Epub ahead of print 20 March 2025. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.136054.
69. Zentou H, Hoque B, Abdalla MA, et al. Recent advances and challenges in solid sorbents for CO₂ capture. *Carbon Capture Science and Technology*; 15. Epub ahead of print 1 June 2025. DOI: 10.1016/j.ccst.2025.100386.
70. Yang J, Cao N, Liu Y, et al. CO₂ capture with adsorption strategies: Achievements, challenges, and prospects. *Journal of Cleaner Production*; 515. Epub ahead of print 15 July 2025. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.145798.
71. Filahi I, Assen AH, Chaouki J, et al. Solid physisorbent-based direct air capture: A regeneration-focused review of processes, sorbent suitability, and energy trade-offs. *Chemical Engineering Journal*; 522. Epub ahead of print 15 October 2025. DOI: 10.1016/j.cej.2025.167384.
72. Raveendran A, Chandran M, Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Advances* 2023; 13: 3843–3876.
73. Confederação Nacional da Indústria. *Hidrogênio sustentável: perspectivas e potencial para a indústria brasileira*. Brasília, 2022.
74. dos Santos KG, Eckert CT, De Rossi E, et al. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 68: 563–571.
75. Praveen Kumar. *Studies on water splitting reaction via electrochemical and photoelectrochemical methods*. Thesis, Madurai Kamaraj University, 2022.
76. Gomes J. Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio. *Revista de Ciência Elementar*; 10. Epub ahead of print 30 June 2022. DOI: 10.24927/rce2022.025.
77. Ticianelli EA. *Eletroquímica : Princípios e Aplicações*. 1st ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

78. Grigoriev SA, Fateev VN, Bessarabov DG, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *Int J Hydrogen Energy* 2020; 45: 26036–26058.
79. Raveendran A, Chandran M, Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Advances* 2023; 13: 3843–3876.
80. Anantharaj S, Ede SR, Karthick K, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environ Sci* 2018; 11: 744–771.
81. Yu L, Ren Z. Systematic study of the influence of iR compensation on water electrolysis. *Materials Today Physics*; 14. Epub ahead of print 1 August 2020. DOI: 10.1016/j.mtphys.2020.100253.
82. Anantharaj S, Ede SR, Karthick K, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environ Sci* 2018; 11: 744–771.
83. Anantharaj S, Kundu S. Do the Evaluation Parameters Reflect Intrinsic Activity of Electrocatalysts in Electrochemical Water Splitting? *ACS Energy Letters* 2019; 4: 1260–1264.
84. Ooka H, Huang J, Exner KS. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. *Frontiers in Energy Research*; 9. Epub ahead of print 4 May 2021. DOI: 10.3389/fenrg.2021.654460.
85. Tahir M, Pan L, Idrees F, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy* 2017; 37: 136–157.
86. Yuan N, Jiang Q, Li J, et al. A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction. *Arabian Journal of Chemistry* 2020; 13: 4294–4309.
87. Govind Rajan A, Martinez JMP, Carter EA. Why Do We Use the Materials and Operating Conditions We Use for Heterogeneous (Photo)Electrochemical Water Splitting? *ACS Catal*; 10. Epub ahead of print 2 October 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c01862.
88. Oh HS, Nong HN, Reier T, et al. Electrochemical Catalyst-Support Effects and Their Stabilizing Role for IrO_x Nanoparticle Catalysts during the Oxygen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc* 2016; 138: 12552–12563.
89. McCrory CCL, Jung S, Ferrer IM, et al. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *J Am Chem Soc* 2015; 137: 4347–4357.
90. Fabbri E, Schmidt TJ. Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis. *ACS Catalysis* 2018; 8: 9765–9774.

91. Hansen JN, Prats H, Toudahl KK, et al. Is There Anything Better than Pt for HER? *ACS Energy Letters* 2021; 6: 1175–1180.
92. Chalgin A, Song C, Tao P, et al. Effect of supporting materials on the electrocatalytic activity, stability and selectivity of noble metal-based catalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Progress in Natural Science: Materials International* 2020; 30: 289–297.
93. Liu Z, Du Y, Zhang P, et al. Bringing catalytic order out of chaos with nitrogen-doped ordered mesoporous carbon. *Matter* 2021; 4: 3161–3194.
94. Thalthodi MS, Sasikumar R, Padmanathan N. Anion intercalation-type pseudocapacitance in trirutile CoNb₂O₆ microspheres and their electrocatalytic activity for water splitting reactions. *Inorg Chem Commun*; 178. Epub ahead of print 1 August 2025. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114602.
95. Xia R, Zhao K, Kuo LY, et al. Nickel Niobate Anodes for High Rate Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*; 12. Epub ahead of print 1 January 2022. DOI: 10.1002/aenm.202102972.
96. Pandiyan R, Rameshkumar P, Chen SM. Hydrothermal synthesis of pure phase doughnut-like NiNb₂O₆ nanostructures decorated reduced graphene oxide for sensitive electrochemical detection of azathioprine in water samples. *Process Safety and Environmental Protection*; 201. Epub ahead of print 1 September 2025. DOI: 10.1016/j.psep.2025.107446.
97. de Araújo KFG, Lourenço CS, Souza VMSF, et al. CuNb₂O₆ Particles Obtained via Solid-State Reaction and Application as Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Ceramics* 2025; 8: 55.
98. De A, Rambaran MA, Ohlin CA. Fabrication and Electrocatalytic Evolution of Alkali-Free CoNb₂O₆ Thin Films for Water Oxidation via Polyoxoniobates. *ACS Appl Energy Mater* 2024; 7: 8333–8341.
99. Ravi P, Noh J-S. Recent Progress and Future Perspectives of MNb₂O₆ Nanomaterials for Photocatalytic Water Splitting. *Materials* 2025; 18: 3516.
100. Lam E, Luong JHT. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. *ACS Catalysis* 2014; 4: 3393–3410.
101. Davodi F, Cilpa-Karhu G, Sainio J, et al. Designing of low Pt electrocatalyst through immobilization on metal@C support for efficient hydrogen evolution reaction in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 896. Epub ahead of print 1 September 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115076.
102. Gao JL, Gao S, Liu CL, et al. Synthesis, characterization, and catalytic application of ordered mesoporous carbon-niobium oxide composites. *Mater Res Bull* 2014; 59: 131–136.
103. Xu M, Huang L, Fang Y, et al. The unified ordered mesoporous carbons supported Co-based electrocatalysts for full water splitting. *Electrochim Acta* 2018; 261: 412–420.

104. Zhang C, Sun L, Ouyang Y, et al. Improved electrochemical water splitting by RuNi nanoparticles supported on rGO@mesoporous N-doped carbon nanosheets. *J Alloys Compd*; 937. Epub ahead of print 15 March 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168334.
105. Zhang Z, Wang B, Zhu C, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous carbon and N-doped carbon for CO₂ capture by a novel melting-assisted solvent-free method. *J Mater Chem A Mater* 2015; 3: 23990–23999.
106. Lee SY, Lim AS, Kwon YM, et al. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb₂O₆, ZnNb₂O₆, and MnNb₂O₆): Structural characteristics, Li+storage properties, and working mechanisms. *Inorg Chem Front* 2020; 7: 3176–3183.
107. Lee SY, Lim AS, Kwon YM, et al. Copper, zinc, and manganese niobates (CuNb₂O₆, ZnNb₂O₆, and MnNb₂O₆): Structural characteristics, Li+storage properties, and working mechanisms. *Inorg Chem Front* 2020; 7: 3176–3183.
108. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015; 87: 1051–1069.
109. Galarneau A, Villemot F, Rodriguez J, et al. Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir* 2014; 30: 13266–13274.
110. Lu T, Bai J, Huang J, et al. Self-Activating Approach for Synthesis of 2,6-Naphthalene Disulfonate Acid Disodium Salt-Derived Porous Carbon and CO₂ Capture Performance. *Energy and Fuels* 2023; 37: 3886–3893.
111. Nuhnen A, Janiak C. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption: Via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs. *Dalton Transactions* 2020; 49: 10295–10307.
112. Mozaffari Majd M, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of the Total Environment*; 812. Epub ahead of print 15 March 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.
113. Toth J. Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption. *Adv Colloid Interface Sci* 1995; 55: 1–239.
114. Thakur VK. *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials Series Editor*.
115. Joshi KK, Pataniya PM, Bhadu GR, et al. Cu₂CoSnS₄ electrocatalyst embedded paper working electrodes for efficient, stable, pH universal, and large-current-density hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2024; 49: 829–842.
116. Singh AK, Yasri N, Karan K, et al. Electrocatalytic Activity of Functionalized Carbon Paper Electrodes and Their Correlation to the Fermi Level Derived from Raman Spectra. *ACS Appl Energy Mater* 2019; 2: 2324–2336.

117. Zappia MI, Bellani S, Zuo Y, et al. High-current density alkaline electrolyzers: The role of Nafion binder content in the catalyst coatings and techno-economic analysis. *Front Chem*; 10. Epub ahead of print 28 October 2022. DOI: 10.3389/fchem.2022.1045212.
118. Kakati N, Anderson L, Li G, et al. Indispensable Nafion Ionomer for High-Efficiency and Stable Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ACS Appl Mater Interfaces* 2023; 15: 55559–55569.
119. Pacheco WF, Semaan FS, De Almeida VGK, et al. Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Quimica* 2013; 5: 516–537.
120. Chauhan M, Reddy KP, Gopinath CS, et al. Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal* 2017; 7: 5871–5879.
121. McCrory CCL, Jung S, Peters JC, et al. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc* 2013; 135: 16977–16987.
122. Coridan RH, Nielander AC, Francis SA, et al. Methods for comparing the performance of energy-conversion systems for use in solar fuels and solar electricity generation. *Energy Environ Sci* 2015; 8: 2886–2901.
123. Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep*; 5. Epub ahead of print 8 September 2015. DOI: 10.1038/srep13801.
124. Anantharaj S, Noda S. How properly are we interpreting the Tafel lines in energy conversion electrocatalysis? *Mater Today Energy*; 29. Epub ahead of print 1 October 2022. DOI: 10.1016/j.mtener.2022.101123.
125. Lazanas AC, Prodromidis MI. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au* 2023; 3: 162–193.
126. Niklasson GA, Qiu Z, Bayrak Pehlivan I, et al. Impedance spectroscopy of water splitting reactions on nanostructured metal-based catalysts. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing, 2019. Epub ahead of print 25 March 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/503/1/012005.
127. Suryavanshi UB, Ijima T, Hayashi A, et al. Simple methods for tuning the pore diameter of mesoporous carbon. *Chemical Communications* 2011; 47: 10758–10760.
128. Cychosz KA, Thommes M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering* 2018; 4: 559–566.
129. Thommes M, Cychosz KA. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption* 2014; 20: 233–250.
130. Shi J, Cui H, Xu J, et al. Synthesis of N-doped hierarchically ordered micro-mesoporous carbons for CO₂ adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*; 62. Epub ahead of print 1 August 2022. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102081.

131. Groen J, Peffer L, Pérez-Ramírez J. Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003; 60: 1–17.
132. Wang Y, Hu X, Guo T, et al. Efficient CO₂ adsorption and mechanism on nitrogen-doped porous carbons. *Front Chem Sci Eng* 2021; 15: 493–504.
133. Silva RCF, Ardisson JD, Cotta AAC, et al. Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environmental Pollution*; 260. Epub ahead of print 1 May 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114099.
134. A. W. Musumeci, G. G. Silva, W. N. Martens, et al. Thermal decomposition and electron microscopy studies of single-walled carbon nanotubes. *J Therm Anal Calorim* 2007; 88: 885–891.
135. Müller JO, Su DS, Jentoft RE, et al. Morphology-controlled reactivity of carbonaceous materials towards oxidation. In: *Catalysis Today*. 2005, pp. 259–265.
136. Da Silva WM, Ribeiro H, Neves JC, et al. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. *J Therm Anal Calorim* 2014; 115: 1021–1027.
137. Lima AMF, Musumeci AW, Liu HW, et al. Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009, pp. 257–263.
138. Jun S, Sang Hoon Joo, Ryoo R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [5]. *Journal of the American Chemical Society* 2000; 122: 10712–10713.
139. Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials* 1990; 2: 557–563.
140. Beyssac O, Goffé B, Petitet J-P, et al. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2003; 59: 2267–2276.
141. Zhi Y, Yin Y, Ciren Q, et al. One-step synthesis of K₃PO₄-activated phosphorus-enriched carbons for enhanced carbon capture. *J Environ Chem Eng*; 13. Epub ahead of print 1 June 2025. DOI: 10.1016/j.jece.2025.116694.
142. Zhang H, Xu L, Liu G. Synthesis of benzoxazine-based N-doped mesoporous carbons as high-performance electrode materials. *Applied Sciences (Switzerland)*; 10. Epub ahead of print 1 January 2020. DOI: 10.3390/app10010422.
143. He Z, Que W, Chen J, et al. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2013; 74: 924–928.

144. Xiao J, Yuan X, Zhang TC, et al. Nitrogen-doped porous carbon for excellent CO₂ capture: A novel method for preparation and performance evaluation. *Sep Purif Technol*; 298. Epub ahead of print 1 October 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121602.
145. Xu J, Xue B, Liu C, et al. Efficient utilization of crude bio-oil: the synthesis of nitrogen-doped hierarchically porous carbon as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Sustain Energy Fuels* 2021; 5: 3884–3894.
146. Sreethawong T, Ngamsinlapasathian S, Lim SH, et al. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H₂ production properties of mesoporous-assembled Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel method. *Chemical Engineering Journal* 2013; 215–216: 322–330.
147. Libbrecht W, Verberckmoes A, Thybaut JW, et al. *Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants*. Elsevier Ltd, 1 May 2017. Epub ahead of print 1 May 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.016.
148. Nascimento RF do, Lima ACA de, Vidal CB, et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2nd ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.
149. Hsieh C-T, Teng H. Influence of Mesopore Volume and Adsorbate Size on Adsorption Capacities of Activated Carbons in Aqueous Solutions. *Carbon N Y* 2000; 38: 863–869.
150. Liu Y, Wilcox J. Molecular simulation of CO₂ adsorption in micro- and mesoporous carbons with surface heterogeneity. *Int J Coal Geol* 2012; 104: 83–95.
151. Goel C, Bhunia H, Bajpai PK. Synthesis of nitrogen doped mesoporous carbons for carbon dioxide capture. *RSC Adv* 2015; 5: 46568–46582.
152. Wang S, Zhang Z, Dai S, et al. Insights into CO₂/N₂ Selectivity in Porous Carbons from Deep Learning. *ACS Mater Lett* 2019; 1: 558–563.
153. Rahimi V, Ferreira-Salgado A, Gómez-Díaz D, et al. Evaluating the performance of carbon-based adsorbents fabricated from renewable biomass precursors for post-combustion CO₂ capture. *Sep Purif Technol*; 344. Epub ahead of print 20 September 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127110.
154. Zanco SE, Pérez-Calvo J-F, Gasós A, et al. Postcombustion CO₂ Capture: A Comparative Techno-Economic Assessment of Three Technologies Using a Solvent, an Adsorbent, and a Membrane. *ACS Engineering Au* 2021; 1: 50–72.
155. Serafin J, Dziejarski B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*; 354. Epub ahead of print 15 April 2023. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112513.
156. Azhagapillai P, Reddy KSK, Guerrero Pena GDJ, et al. Synthesis of Mesoporous Carbon Adsorbents Using Biowaste Crude Glycerol as a Carbon Source via a Hard Template Method for Efficient CO₂ Capture. *ACS Omega* 2023; 8: 21664–21676.

157. Souto MVM, Lima MJS, Barbosa CM, et al. Synthesis and characterization of CuNb₂O₆ from an oxalic precursor via solid state reaction. *Materials Research* 2016; 19: 865–869.
158. Khamman O, Yimmirun R, Laosiritaworn Y, et al. *Preparation and Characterization of Nickel Niobate (NiNb₂O₆) Nanopowders*. 2005.
159. Dravecz G, Kolonits T, Péter L. Formation of LiNbO₃ Nanocrystals Using the Solvothermal Method. *Crystals (Basel)*; 13. Epub ahead of print 1 January 2023. DOI: 10.3390/cryst13010077.
160. Jia L, Lloyd MD, Lees MR, et al. Limits of Solid Solution and Evolution of Crystal Morphology in (La_{1-x}REx)FeO₃ Perovskites by Low Temperature Hydrothermal Crystallization. *Inorg Chem* 2023; 62: 4503–4513.
161. Lopes OF, De Mendonça VR, Silva FBF, et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quimica Nova* 2015; 38: 106–117.
162. Bom D, Andrews R, Jacques D, et al. Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Lett* 2002; 2: 615–619.
163. Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* 2003; 253: 337–358.
164. Lu X, He H, Qiu H, et al. Ethylene glycol solvothermal synthesis of LiMnPO₄ nanoparticles with high (2 0 0) crystal face exposure for high performance lithium-ion batteries. *Materials Science and Engineering: B*; 299. Epub ahead of print 1 January 2024. DOI: 10.1016/j.mseb.2023.117032.
165. Muthuchamy N, Jang S, Park JC, et al. Bimetallic NiPd Nanoparticle-Incorporated Ordered Mesoporous Carbon as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Production via Overall Urea Electrolysis. *ACS Sustain Chem Eng* 2019; 7: 15526–15536.
166. Li M, Xu F, Li H, et al. Nitrogen-doped porous carbon materials: Promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation. *Catalysis Science and Technology* 2016; 6: 3670–3693.
167. Gebremariam GK, Jovanović AZ, Dobrota AS, et al. Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions. *Catalysts*; 12. Epub ahead of print 1 December 2022. DOI: 10.3390/catal12121541.
168. Stelmachowski P, Duch J, Sebastián D, et al. Carbon-based composites as electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media. *Materials*; 14. Epub ahead of print 1 September 2021. DOI: 10.3390/ma14174984.
169. Anantharaj S, Noda S, Driess M, et al. The Pitfalls of Using Potentiodynamic Polarization Curves for Tafel Analysis in Electrocatalytic Water Splitting. *ACS Energy Letters* 2021; 6: 1607–1611.

170. van der Heijden O, Park S, Vos RE, et al. Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. *ACS Energy Lett* 2024; 9: 1871–1879.
171. Plevová M, Hnát J, Bouzek K. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *Journal of Power Sources*; 507. Epub ahead of print 30 September 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230072.
172. Ibrahim KB, Darshan GP, Benetti G, et al. Enhanced Oxygen Evolution Reaction Performance of Niobium–Cobalt Oxide Catalysts in Acidic and Alkaline Media. *Adv Sustain Syst*. Epub ahead of print 2025. DOI: 10.1002/adsu.202500385.
173. Anantharaj S, Noda S. Appropriate Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Water Splitting Electrocatalysis. *ChemElectroChem* 2020; 7: 2297–2308.
174. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Kluwer Academic Publishers, 2005, pp. 143–248.
175. Xu L, Xiao Y, Yu Z-X, et al. Revisiting the Electrochemical Impedance Spectroscopy of Porous Electrodes in Li-ion Batteries by Employing Reference Electrode. *Angewandte Chemie International Edition* 2024; 63: e202406054.
176. Lasia A. Impedance of Porous Electrodes. In: Lasia A (ed) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer New York, pp. 203–250.
177. Orazem ME, Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, <http://w.electrochem.org> (2008).
178. Lasia A. Impedance of Porous Electrodes. In: Lasia A (ed) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer New York, pp. 203–250.
179. Song H-K, Jung Y-H, Lee K-H, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. *Electrochim Acta* 1992; 44: 3513–3519.
180. Al-Mutaz I. The application of the electrochemical impedance spectroscopy in Hydrogen Evolution Reaction. In: *The 11th World Hydrogen Energy Conference*. Stuttgart, <https://www.researchgate.net/publication/303688718> (1996).
181. Souza LL, Forbicin A. uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados à base de carbono. *Eclética Química* 2014; 39: 49–67.
182. Collins G, Kasturi PR, Karthik R, et al. Mesoporous carbon-based materials and their applications as non-precious metal electrocatalysts in the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*; 439. Epub ahead of print 20 January 2023. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141678.
183. Xu M, Huang L, Fang Y, et al. The unified ordered mesoporous carbons supported Co-based electrocatalysts for full water splitting. *Electrochim Acta* 2018; 261: 412–420.

184. Lofek M, Ryłko A, Grzybek G, et al. Electrocatalytic activity in the oxygen evolution reaction of nitrogen-doped mesoporous carbon-supported cobalt oxide nanoparticles. *Catalysis Today*; 441. Epub ahead of print 1 November 2024. DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114878.
185. Wang J, Zhang J, Zhang P, et al. Uniformly dispersed NiO/FeNi₃ alloy nanoparticles embedded in N-doped porous carbon as electrocatalysts for enhanced oxygen evolution reaction. *J Alloys Compd*; 968. Epub ahead of print 15 December 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172161.
186. Yu H, Yin J, Tan W, et al. Co₈FeS₈/Fe₇S₈@N-doped porous carbons as highly efficient and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J Solid State Chem*; 310. Epub ahead of print 1 June 2022. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123033.
187. Periyasamy T, Asrafali SP, Kim SC, et al. Facile Synthesis of Nitrogen-Rich Porous Carbon/NiMn Hybrids Using Efficient Water-Splitting Reaction. *Polymers (Basel)*; 15. Epub ahead of print 1 July 2023. DOI: 10.3390/polym15143116.
188. Wang ZY, Jiang S Da, Duan CQ, et al. In situ synthesis of Co₃O₄ nanoparticles confined in 3D nitrogen-doped porous carbon as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst. *Rare Metals* 2020; 39: 1383–1394.

APÊNDICE

APÊNDICE A: Artigos publicados durante o doutorado

DOI: <https://doi.org/10.1039/d5nj02150b>

Madalena, T.H.S *et al.* Solvent-free mechanochemical synthesis of N-doped mesoporous carbons for CO₂ capture. New Journal of Chemistry.

APÊNDICE B: Artigos em desenvolvimento

- Artigo referente a aplicação eletrocatalítica presente nesta tese.

Previsão de submissão: novembro de 2025

- Artigo em parceria com a professora Rita de Cassia de Oliveira Sebastião (UFMG) sobre a aplicação de redes neurais no estudo de captura de CO₂.

Previsão de submissão: janeiro de 2026

- Colaboração em artigo referente a síntese de carbonos porosos modificados com enxofre para aplicação de CO₂.

Previsão de submissão: Dezembro de 2025

APÊNDICE D: RESULTADOS COMPLEMENTARES

Tabela 0.1 - Resultados de ajuste do método BET para todos os materiais. Faixa de seleção: 0,05 a 0,25 p/p_0 .

	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Intercepto/ g^{-1}	Inclinação/ g^{-1}	R^2	Constante C
MC	611,850	$6,655 \times 10^{-3}$	5,685	0,999	855,201
MCN12	502,192	$8,023 \times 10^{-3}$	6,927	0,999	864,397
MCN14	437,859	$8,358 \times 10^{-3}$	7,945	0,999	951,603
MCN16	374,029	$1,199 \times 10^{-2}$	9,299	0,999	776,502

Tabela 0.2 - Resultados de ajuste do método t-plot para todos os materiais. Faixa de seleção: 0,07 a 0,30 p/p_0 .

	Inclinação	Intercepto	R^2	$A_{\text{micro}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{Ext}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
MC	15,265	97,716	0,998	375,722	236,128	0,151
MCN12	10,045	84,927	0,999	346,821	155,370	0,131
MCN14	9,748	74,062	0,999	287,077	150,782	0,115
MCN16	8,941	60,288	0,996	235,720	138,308	0,093

Figura 0.1 - Diagrama de Bode para HER em meio ácido H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

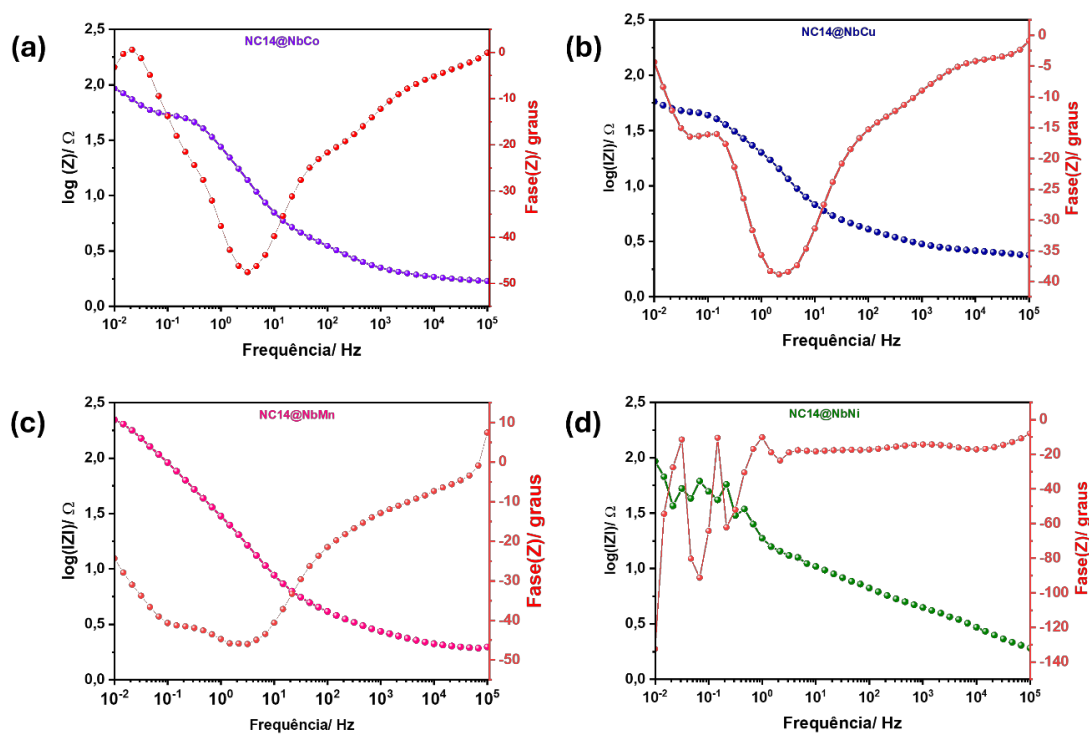


Figura 0.2 - Diagrama de bode para OER em meio ácido H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

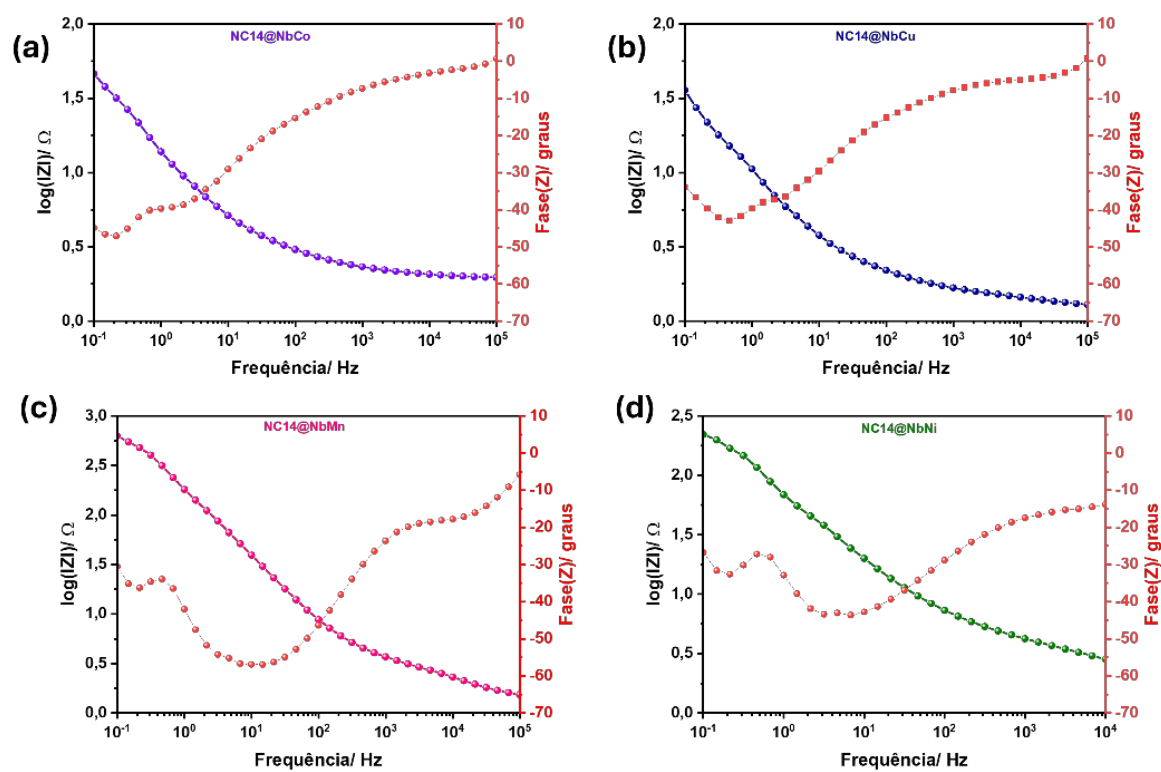


Figura 0.3 - Voltamogramas obtidos em um intervalo de velocidade de varredura de 20-120 mV.s^{-1} para os compostos (a) NC14@NbCu, (b) NC14@NbNi, (c) NC14@NbMn (d) NC14@NbCo para a obtenção da capacitância de dupla camada em meio ácido

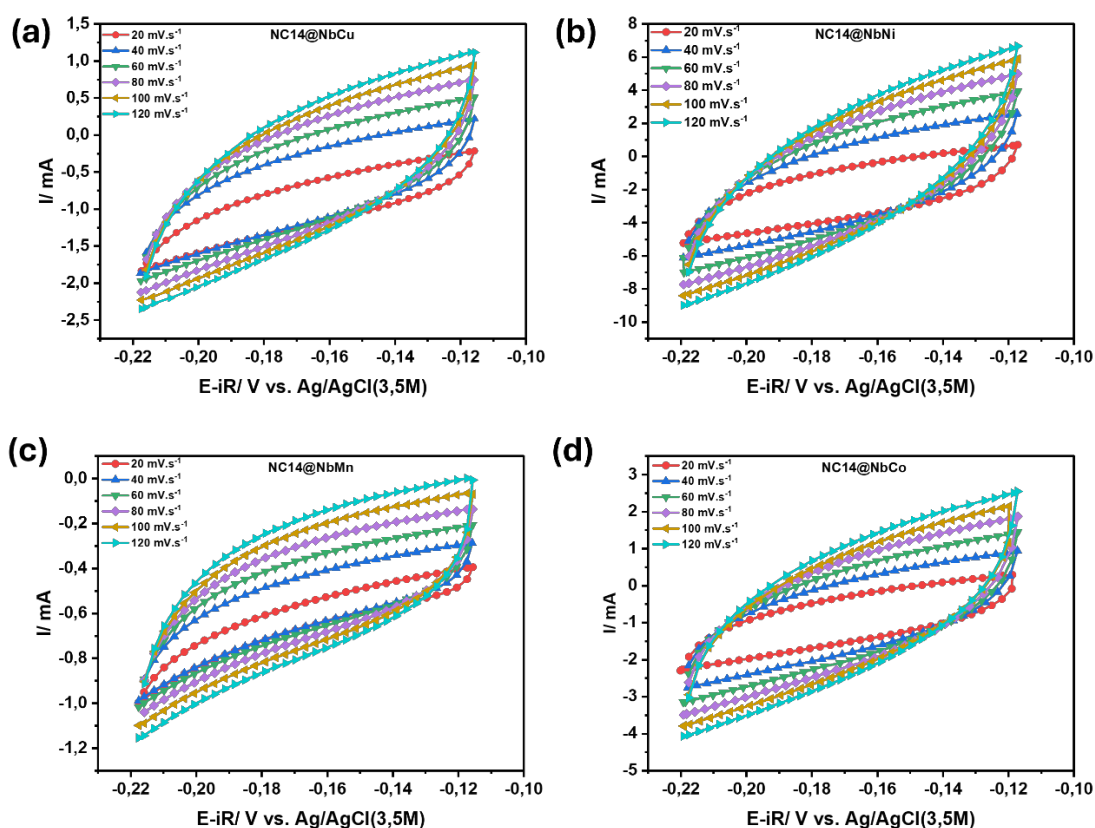


Tabela 0.3 - Parâmetros obtidos a partir da regressão linear das curvas obtidas da corrente capacitiva em relação a velocidade de varredura em meio ácido

	NC14@NbCu	NC14@NbCo	NC14@NbNi	NC14@NbMn
Intercepto	$0,18547 \pm 0,02025$	$0,61818 \pm 0,01452$	$0,00512 \pm 0,00155$	$0,1075 \pm 0,01897$
Inclinação	$0,00741 \pm 2,60001\text{E-}4$	$0,01224 \pm 1,86469\text{E-}4$	$0,00125 \pm 1,98856\text{E-}5$	$0,00302 \pm 2,43609\text{E-}4$
R^2	0,99754	0,99907	0,999	0,97471
χ^2	0,00189	$9,73581\text{E-}40,99907$	$1,10722\text{E-}5$	00,97471

Figura 0.4 - Voltamogramas obtidos em um intervalo de velocidade de varredura de 20-120 mV.s^{-1} para os compostos (a) NC14@NbCu, (b) NC14@NbNi, (c) NC14@NbMn (d) NC14@NbCo para a obtenção da capacitância de dupla camada em meio básico.

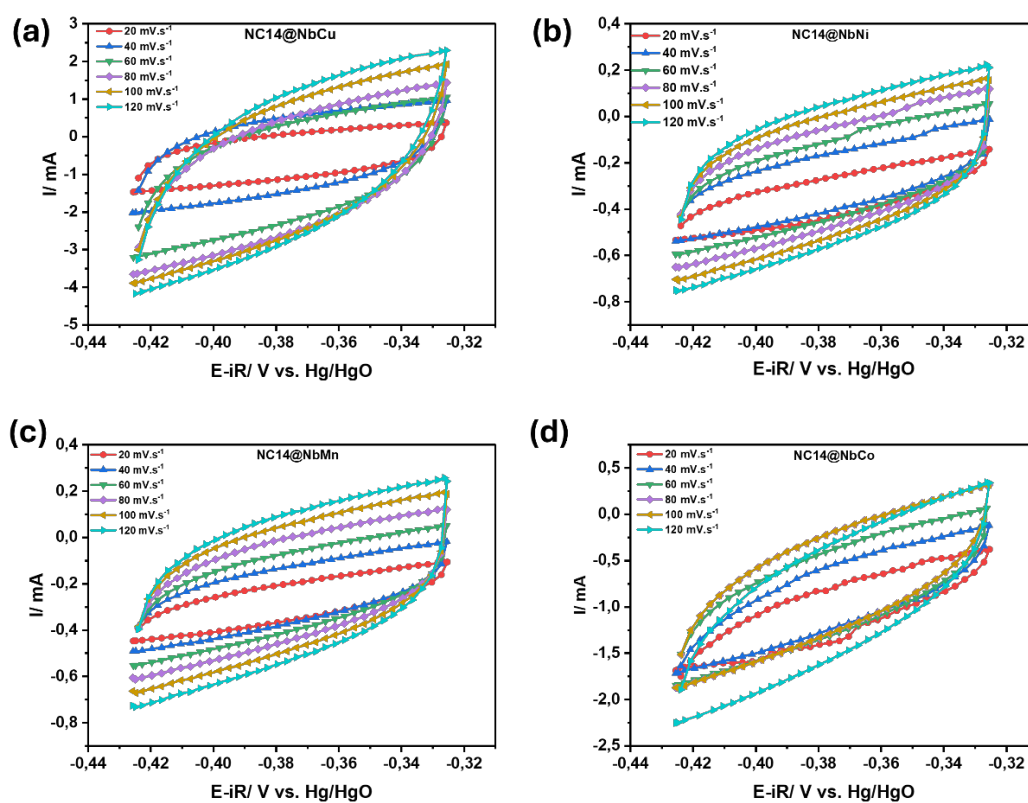


Tabela 0.4 - Parâmetros obtidos a partir da regressão linear das curvas obtidas da corrente capacitiva vs. velocidade de varredura em meio básico

	NC14@NbCu	NC14@NbCo	NC14@NbNi	NC14@NbMn
Intercepto (a)	0,10667 ± 0,00393	0,02581 ± 0,00691	0,04415 ± 0,00312	0,34656 ± 0,00433
Inclinação (b)	0,00163 ± 5,04E-5	9,76E-4 ± 8,87E-5	0,00152 ± 4,01E-5	0,00529 ± 5,56E- 5
R²	0,9962	0,96803	0,99721	0,99956
χ²	7,13E-05	2,20E-04	4,51E-05	8,66E-05