



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fernanda Uczay

**Otimização da síntese hidrotermal de nanoestruturas de dióxido
de titânio para aplicação em eletrocatalisadores de células a
combustível de líquido direto**

Florianópolis – SC

2024

Fernanda Uczay

Otimização da síntese hidrotermal de nanoestruturas de dióxido de titânio para aplicação em eletrocatalisadores de células a combustível de líquido direto

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito final para a obtenção do Título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Daniela Z. Mezalira

Florianópolis - SC

2024

Uczay, Fernanda

Otimização da síntese hidrotermal de nanoestruturas de dióxido de titânio para aplicação em eletrocatalisadores de células a combustível de líquido direto / Fernanda Uczay ; orientadora, Daniela Zambelli Mezalira, coorientadora, Daniela Zambelli Mezalira, 2024.
155 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanotubos de dióxido de titânio. 3. Eletrocatalisadores de ouro. 4. Células a combustível. 5. Eletro-oxidação do glicerol. I. Mezalira, Daniela Zambelli. II. Mezalira, Daniela Zambelli. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Fernanda Uczay

Otimização da síntese hidrotermal de nanoestruturas de dióxido de titânio para aplicação em eletrocatalisadores de células a combustível de líquido direto

O presente Trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Diego Galvan
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues De Souza
Universidade Federal da Grande Dourados

Dra. Jéssica Eliza Silva Fonsaca
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dra. Daniela Z. Mezalira – Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar agradecendo aos meus pais e ao meu namorado pelo apoio incondicional durante todo o percurso do doutorado. O suporte deles foi fundamental para que eu chegasse até o fim. Obrigada por acreditarem em mim e por sempre me incentivarem.

À minha orientadora, Daniela Mezalira, um exemplo de mulher, professora e pesquisadora, sou profundamente grata pela oportunidade de fazer parte do LaSiNC. Agradeço pelo incentivo nos momentos mais difíceis e por ser mais do que uma orientadora, mas uma mãe científica para todos no grupo de pesquisa, sempre disposta a nos ajudar e ouvir. Durante os anos no LaSiNC, aprendi a fazer ciência, a resolver problemas e tive inúmeras oportunidades que só foram possíveis graças a este ambiente.

Agradeço à professora Cristiane Jost, que iniciou minha jornada no programa de pós-graduação, e à professora Tatiane Maranhão, por toda a ajuda fornecida ao longo dos anos, tirando dúvidas relacionadas à estatística e se tornando uma parceira no meu primeiro artigo publicado. Sou imensamente grata por conhecer professoras e pesquisadoras que se tornaram exemplos para mim.

Também quero expressar minha gratidão ao professor Carlos Maduro pelo auxílio na pesquisa e nas análises realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais pela disponibilização de seus equipamentos para as análises desse trabalho.

Agradeço a todos os colegas do LaSiNC que estiveram comigo durante o período do doutorado, permitindo trocas de experiências, colaborações e formando amizades que foram essenciais para o enriquecimento deste trabalho.

Por fim, não posso deixar de agradecer ao CNPq, cujo suporte financeiro foi vital para a realização deste trabalho e para o alcance dos resultados aqui apresentados.

RESUMO

Os nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) destacam-se pela sua alta área superficial, capacidade de troca de íons e propriedades fotocatalíticas. Além disso, possuem diversas aplicações, incluindo o uso como suporte catalítico em células a combustível, que são consideradas uma alternativa viável às fontes fósseis de energia. Catalisadores de metais nobres, como ouro, paládio e platina, são normalmente empregados nessas células a combustível por serem eficazes, contudo, são caros e escassos. Diante disso, materiais carbonáceos como nanotubos de carbono e grafeno começaram a ser utilizados como suportes catalíticos para esses metais nobres devido à alta condutividade e área superficial, embora sejam suscetíveis à corrosão. Os nanotubos de TiO_2 , com sua alta estabilidade química e eletroquímica, tornaram-se uma alternativa promissora, mas sua baixa condutividade representa um desafio. Portanto, híbridos de carbono e óxidos metálicos, assim como TiO_2 com vacâncias de oxigênio, estão sendo estudados para melhorar a condutividade. Neste cenário, este trabalho teve como objetivo desenvolver um eletrocatalisador de ouro suportado em híbridos de nanotubos de TiO_2 e materiais carbonáceos, além de nanotubos de TiO_2 modificados com molibdênio, para aplicação em células a combustível de líquido direto, visando a eletro-oxidação do glicerol. O estudo iniciou com a otimização da síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotérmico, utilizando um planejamento de experimentos para obter nanotubos com alta área superficial, seguido da caracterização das nanoestruturas obtidas. Na sequência, os eletrocatalisadores de Au suportados em nanotubos de TiO_2 , com e sem modificação com Mo, e híbridos formados por TiO_2 e grafeno foram sintetizados e caracterizados. Além disso, medidas eletroquímicas foram realizadas para avaliar sua eficiência na eletro-oxidação do glicerol. O estudo inicial revelou que a formação de nanoestruturas tubulares de TiO_2 é influenciada pela temperatura e pelo tempo de tratamento. Utilizando o método Doehlert, foi identificado que $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 horas resulta em nanotubos com área superficial específica superior a $350\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A análise de difração de raios X (XRD) confirmou que a fase anatase é crucial para a formação de estruturas nanotubulares. A deposição de ouro foi realizada em todos os materiais de suporte. Híbridos com TiO_2 e grafeno mostraram uma área superficial eletroquímica (ECSA) melhorada, especialmente os dopados com molibdênio. Resultados eletroquímicos confirmaram a robustez das técnicas analíticas eletroquímicas, revelando melhorias na resistência à transferência de carga e capacitância dos eletrocatalisadores. Os resultados destacam a importância de otimizar o tamanho, morfologia e estrutura das nanopartículas para maximizar o desempenho na eletro-oxidação do glicerol. Nanotubos de TiO_2 , especialmente quando combinados com outros elementos, são promissores para o desenvolvimento de catalisadores eficientes, contribuindo para sistemas energéticos mais sustentáveis e eficientes.

Palavras-chave: nanotubos de dióxido de titânio, síntese hidrotérmica, eletrocatalisadores de ouro, suporte catalítico, células a combustível, eletro-oxidação do glicerol

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) nanotubes stand out for their high surface area, ion exchange capacity, and photocatalytic properties. Additionally, they have various applications, including use as catalytic supports in fuel cells, which are considered a viable alternative to fossil fuel sources. Noble metal catalysts, such as gold, palladium, and platinum, are commonly used in these fuel cells due to their effectiveness; however, they are expensive and scarce. As a result, carbonaceous materials like carbon nanotubes and graphene have begun to be used as catalytic supports for these noble metals because of their high conductivity and surface area, though they are susceptible to corrosion. TiO₂ nanotubes, with their high chemical and electrochemical stability, have become a promising alternative, but their low conductivity presents a challenge. Therefore, hybrids of carbon and metal oxides, as well as TiO₂ with oxygen vacancies, are being studied to improve conductivity. In this context, this work aimed to develop a gold electrocatalyst supported on hybrids of TiO₂ nanotubes and carbonaceous materials, as well as TiO₂ nanotubes modified with molybdenum, for application in direct liquid fuel cells, targeting the electro-oxidation of glycerol. The study began with the optimization of TiO₂ nanotube synthesis using the hydrothermal method, employing experimental design to obtain nanotubes with a high surface area, followed by the characterization of the resulting nanostructures. Subsequently, Au electrocatalysts supported on TiO₂ nanotubes, with and without Mo modification, and hybrids formed by TiO₂ and graphene were synthesized and characterized. Additionally, electrochemical measurements were performed to evaluate their efficiency in the electro-oxidation of glycerol. The initial study revealed that the formation of TiO₂ tubular nanostructures is influenced by temperature and treatment time. Using the Doehlert method, it was identified that 120 °C for 36 hours results in nanotubes with a specific surface area greater than 350 m² g⁻¹. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the anatase phase is crucial for the formation of tubular structures. Gold deposition was carried out on all support materials. Hybrids with TiO₂ and graphene showed improved electrochemical surface area (ECSA), especially those doped with molybdenum. Electrochemical results confirmed the robustness of electrochemical analytical techniques, revealing improvements in charge transfer resistance and capacitance of the electrocatalysts. The results highlight the importance of optimizing the size, morphology, and structure of nanoparticles to maximize performance in glycerol electro-oxidation. TiO₂ nanotubes, especially when combined with other elements, are promising for the development of efficient catalysts, contributing to more sustainable and efficient energy systems.

Keywords: Titanium dioxide nanotubes, hydrothermal synthesis, gold electrocatalysts, catalytic support, fuel cells, glycerol electro-oxidation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural das diferentes fases cristalinas do tio_2 , anatase, rutilo e brookita.....	21
Figura 2. Esquema das aplicações de diferentes nanoestruturas de tio_2	22
Figura 3. Linha do tempo dos métodos propostos para a síntese de nanotubos de tio_2	24
Figura 4. Esquema geral do processo de síntese de nanotubos de tio_2 via método hidrotérmico baseado no trabalho de Kasuga e colaboradores.	25
Figura 5. Representação esquemática dos componentes básicos de uma célula a combustível.....	32
Figura 6 Representação esquemática dos produtos parciais obtidos na eletro-oxidação do glicerol.....	35
Figura 7. Representação da estrutura do eletrocatalisador Pt-Ru/ tio_2 -C-N sintetizado via método hidrotérmico.....	42
Figura 8. Representação da síntese do eletrocatalisador Pt/ tio_2 -C.....	45
Figura 9. Representação esquemática da síntese do eletrocatalisador Pt/ tio_2 -rgo para o emprego na eletro-oxidação do metanol.....	47
Figura 10. Representação esquemática de um sistema de três eletrodos utilizados para estudos das reações anódicas ou catódicas de uma célula a combustível.	61
Figura 11. Gráfico de Pareto de efeito padronizado obtido para o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central realizado em triplicata.....	67
Figura 12. Superfície de resposta obtida pelo planejamento Doehlert para os efeitos da temperatura e tempo na morfologia das nanoestruturas de tio_2 e área superficial específica com desejabilidade. A) Superfície 3D B) Curva de contorno.	71
Figura 13. Imagens de FESEM das sínteses hidrotérmicas de nanoestruturas de tio_2 empregando temperaturas de 100 a 120 °c e seus respectivos histogramas: a) Degussa P25; b) $\text{tio}_2(100-36)$; c) $\text{tio}_2(110-12)$; d) $\text{tio}_2(110-24)$; e) $\text{tio}_2(110-48)$ e e) $\text{tio}_2(120-36)$	74
Figura 14. Imagens de FESEM das sínteses hidrotérmicas de nanoestruturas de tio_2 empregando temperaturas de 130 a 150 °c e seus respectivos histogramas: a) $\text{tio}_2(130-18)$; b) Histograma do material $\text{tio}_2(130-18)$ h; c) $\text{tio}_2(130-24)$; d) Histograma do material $\text{tio}_2(130-24)$; e) $\text{tio}_2(130-48)$; f) Histograma do material $\text{tio}_2(130-48)$; g) $\text{tio}_2(140-36)$; h) Histograma do material $\text{tio}_2(140-36)$; i) $\text{tio}_2(150-12)$; j) Histograma do material $\text{tio}_2(150-12)$; k) $\text{tio}_2(150-24)$ e l) Histograma do material $\text{tio}_2(150-24)$	76

Figura 15. Imagens de TEM de a) precursor de tio_2 Degussa P25; e as nanoestruturas de tio_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico sob diferentes temperaturas e tempos: c) 120 °c por 36 h; e) 110 °c por 24 horas; f) 150 °c por 24 horas. Histograma de distribuição de tamanho do b) precursor tio_2 Degussa P25; d) diâmetros dos nanotubos de tio_2 .	77
Figura 16. Representação do mecanismo de formação de nanotubos de tio_2	80
Figura 17. Difratoograma de nanoestruturas de tio_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas e tempos de tratamento. Os símbolos representam a posição de pico das fases anatase (barras vermelhas), brookita (barras verdes) e rutilo (barras azuis).	82
Figura 18. Imagem de a) Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para (a) $\text{Mo-tio}_2(120-36)400$; (b) $\text{Mo-tio}_2(120-36)$ e (c) $\text{tio}_2(120-36)$ e b) XRD de (a) $\text{tio}_2(120-36)$; (b) $\text{Mo-tio}_2(120-36)$ e (c) $\text{Mo-tio}_2(120-36)400$	89
Figura 19. Gráfico de Nyquist de a) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das nanoestruturas de tio_2 sintetizadas entre 100 e 120 °c e b) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das nanoestruturas de tio_2 sintetizadas entre 130 e 150 °c	92
Figura 20. Gráficos de Nyquist para a) comparação das três proporções em massa do híbrido $\text{tio}_2(120-36)$ -NTC; b) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre o NTC, $\text{tio}_2(120-36)$ e $\text{tio}_2(120-36)$ -NTC (1:1, m/m); c) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre NTC e GN e d) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre $\text{tio}_2(120-36)$ -NTC e $\text{tio}_2(120-36)$ -GN para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas em solução 5 mmol L ⁻¹ do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em kcl 0,1 mol L ⁻¹ empregando como eletrodo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt	96
Figura 21. Imagem fotográfica do (a) sistema de refluxo utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro; (b) coloração avermelhada obtida após a síntese de nanopartículas de ouro sobre os suportes catalíticos de tio_2	99
Figura 22. Imagens de TEM e seus respectivos histogramas para os eletrocatalisadores: (a) $\text{Au/tio}_2(120-36)$ -GN; (b) $\text{Au/tio}_2(150-24)$ -GN; (c) Au/GN ; (d) $\text{Au/tio}_2(120-36)$; (e) $\text{Au/Mo-tio}_2(120-36)400$; (f) $\text{Au/Mo-tio}_2(120-36)400$ -GN	101
Figura 23. Voltamogramas cíclicos exibindo características redox de Au para a) $\text{Au/Mo-tio}_2(120-36)400$ -GN, b) $\text{Au/tio}_2(120-36)$ -GN, c) $\text{Au/tio}_2(150-24)$ -GN e d) Au/GN para	

obter o pico de redução de óxido metálico integrado. Um fio de Pt foi usado como contra-eletródo, Ag/agcl (kcl saturado) como eletródo de referência e solução de KOH 0,5 mol L ⁻¹ como eletrólito.	104
Figura 24. Voltamogramas para avaliação de diferentes proporções de KOH:GLY empregando como eletródo de trabalho o carbono vítreo modificado com Au/tio ₂ (120-36)-GN, o eletródo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e o contra-eletródo um fio de Pt.....	107
Figura 25. Voltamogramas obtidos da reação de eletro-oxidação do glicerol frente aos eletrocatalisadores de ouro sem grafeno em sua composição. Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH:glicerol e utilizou-se como eletródo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e como contra-eletródo um fio de Pt	109
Figura 26. Voltamogramas obtidos da reação de eletro-oxidação do glicerol frente aos eletrocatalisadores de ouro contendo grafeno em sua composição. Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH:glicerol e utilizou-se como eletródo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e como contra-eletródo um fio de Pt.....	111
Figura 27. Gráfico de Nyquist para os eletrocatalisadores de ouro, empregando solução com o par redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺ 5 mmol L ⁻¹ em kcl 0,1 mol L ⁻¹ e utilizando como eletródo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e como contra-eletródo fio de Pt.....	112
Figura 28. Cronoamperometria para os a) eletrocatalisadores de ouro estudados e b) aproximação dos eletrocatalisadores Au/tio ₂ (150-24)-GN e Au/GN. Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH:glicerol e utilizou-se como eletródo de referência Ag/agcl (kcl saturado) e como contra-eletródo um fio de Pt	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Literatura relacionada ao emprego de nanoestruturas de tio ₂ como suporte catalítico em células a combustível de líquido direto.....	41
Tabela 2. Estudos realizados com eletrocatalisadores na eletro-oxidação de glicerol em células a combustível de líquido direto.....	51
Tabela 3. Planejamento fatorial completo 2 ² com triplicata do ponto central utilizado para triagem da etapa hidrotérmica da síntese.	55
Tabela 4. Matriz do planejamento Doehlert referente à etapa de otimização da temperatura e do tempo empregados na fase hidrotérmica da síntese de nanotubos de tio ₂	56
Tabela 5. Massas de nanotubos de tio ₂ , NTC e GN utilizadas para o preparo dos suportes catalíticos nas proporções 1:1, 1:3 e 1:6 (m/m).....	57
Tabela 6. Valores de área superficial específica, em m ² g ⁻¹ , para os níveis investigados de temperatura e tempo na síntese de nanotubos de tio ₂ via método hidrotérmico.....	66
Tabela 7. Resultados da ANOVA para um nível de confiança de 95% para as variáveis temperaturas e tempos das nanoestruturas de tio ₂ sintetizadas na etapa de triagem	68
Tabela 8. Valores de área superficial específica, morfologia e desejabilidade global para os nanomateriais de tio ₂ sintetizados em diferentes temperaturas e tempos....	70
Tabela 9. Resultados da ANOVA para um nível de confiança de 95% para as variáveis temperaturas e tempos das nanoestruturas de tio ₂ sintetizadas na etapa de otimização	72
Tabela 10. Resultados de espectroscopia de absorção atômica para concentrações de Na e Cl nos materiais tio ₂ (110-12), tio ₂ (120-36), tio ₂ (130-24) e tio ₂ (150-24) sintetizados pelo método hidrotérmico.....	85
Tabela 11. Análise quantitativa de Rietveld para as nanoestruturas de tio ₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes condições de temperatura e tempo.	87
Tabela 12. Valores de resistência de transferência de carga (R _{ct}), capacitância da camada dupla (C _{dl}) e valores de chi-square obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrodos de trabalho modificados com nanoestruturas de tio ₂	93

Tabela 13. Valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}), capacitância da dupla camada (C_{dl}), e chi-square obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrodos de trabalho modificado.....	94
Tabela 14. Valores de área superficial específica, volume de poros e percentual de ouro nos dos eletrocatalisadores.....	102
Tabela 15. Valores de potencial de pico e densidade de corrente para os eletrocatalisadores Au/GN, Au/tio ₂ (150-24)-GN, Au/tio ₂ (120-36)-GN e Au/Mo-tio ₂ (120-36)400-GN.....	110
Tabela 16. Valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}), capacitância da dupla camada (C_{dl}), e Chi-square obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrocatalisadores de ouro	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS: Espectroscopia de absorção atômica, do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*
- ANOVA: Análise de Variância, do inglês, *Analysis Of Variance*
- BC: Banda de condução
- BET: Brunauer, Emmett e Teller
- BJH: Barret, Joyner e Hallenda
- BV: Banda de valência
- CA: Cronoamperometria
- CNT: Nanotubos de carbono, do inglês, *Carbon nanotubes*
- CP: Papel carbono, do inglês, *Carbon paper*
- CV: Voltametria cíclica, do inglês, *Cyclic voltammetry*
- D: Desejabilidade global
- di: desejabilidade individual
- DLFC: Célula a combustível de líquido direto, do inglês, *Direct liquid fuel cell*
- XRD: Difração de raios X, do inglês, *X-ray diffraction*;
- ECSA: Área superficial eletroquímica, do inglês, *Electrochemical Surface Area*
- FESEM: Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, do inglês, *Field emission scanning electron microscopy*
- FTIR: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês, *Fourier transform-infra red spectroscopy*
- GN: Nanofolhas de grafeno
- GOF: do inglês, *Goodness of Fit*
- LaSINC: Laboratório de Sistemas Nanoestruturados e Catalíticos
- LCME: Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- NPAu: Nanopartículas de ouro
- PANI: Polianilina
- rGO: Nanofolhas de óxido de grafeno reduzido
- R_{wp} : do inglês, *R-weighted profile*
- SEM: Microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *Scanning electron microscope*
- SEI: Imagem de elétrons secundários, do inglês, *Secondary Electron Imaging*
- SSA: Área superficial específica, do inglês, *Surface Specific Area*

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês, *Transmission electron microscope*

UV: Sob vácuo, do inglês, *Under vacuum*

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios X, do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA... ..	20
2.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO	23
2.2.1 Mecanismos de formação dos nanotubos de dióxido de titânio	25
2.2.2 Fatores que influenciam na formação de nanotubos de dióxido de titânio	27
2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE LÍQUIDO DIRETO COM USO DE GLICEROL COMO COMBUSTÍVEL	31
2.3.1 Fatores que afetam a eletro-oxidação do glicerol	35
2.4 CATALISADORES EMPREGADOS EM REAÇÕES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE LÍQUIDO DIRETO	38
3 OBJETIVOS	52
3.1. OBJETIVO GERAL.....	52
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1 MATERIAIS.....	53
4.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	54
4.2.1 Otimização da etapa hidrotérmica da síntese de nanotubos de dióxido de titânio	54
4.3 PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS: NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO-NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAL E NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO-NANOFOLHAS DE GRAFENO COMERCIAL	56
4.4 DOPAGEM DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM MOLIBDÊNIO	57
4.5 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES DE OURO	58
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	58
4.6.1 Espectroscopia de absorção atômica	58
4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura	59
4.6.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio	59

4.6.4	Difração de raios X.....	60
4.6.5	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier	60
4.7	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	61
4.7.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	62
4.7.2	Voltametria cíclica	63
4.7.3	Cronoamperometria	63
4.7.4	Cálculo da área superficial eletroquímica.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DA ETAPA HIDROTÉRMICA DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	65
5.2.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOESTRUTURAS DE TiO ₂ SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	73
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DAS NANOESTRUTURAS DE TiO ₂ SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	82
5.4	DOPAGEM DO TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ COM MOLIBDÊNIO	88
5.4.1	Caracterização do TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ dopado com molibdênio	88
5.5	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	91
5.5.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica para as nanoestruturas de TiO ₂	91
5.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica para os suportes catalíticos.....	94
5.6	PREPARO DOS ELETRO-CATALISADORES DE OURO	98
5.6.1	Caracterização dos eletrocatalisadores	99
5.7	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	105
6.	CONCLUSÃO.....	115
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	APÊNDICE	145

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais em escala nanométrica tem despertado um interesse crescente entre grupos de pesquisa focados em processos de síntese, modificação e aplicação nas mais diversas áreas. A primeira identificação dos nanotubos de carbono por Iijima¹, no final do século XX, impulsionou significativamente as pesquisas das nanoestruturas unidimensionais, devido às suas diferentes propriedades quando comparadas a sua forma no estado *bulk*. Desde então, diversos estudos têm mostrado que os materiais com estruturas nanotubulares apresentam propriedades químicas e físicas únicas que podem contribuir para melhorar a reação e interação entre um dispositivo e o meio circundante, tornando os sistemas mais eficazes e possibilitando novas vias de reação.

Entre as nanoestruturas unidimensionais, os nanotubos baseados em dióxido de titânio (TiO₂) têm recebido destaque tecnológico por sua alta área superficial específica², capacidade de troca de íons³ e capacidade fotocatalítica⁴. Além disso, a síntese de nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico é atraente por sua simplicidade e por não exigir uma grande quantidade de equipamentos. O TiO₂ é um óxido metálico estável termicamente, semicondutor, não inflamável, apresenta baixa toxicidade, tornando-o seguro para manuseio. Além disso, é pouco solúvel e altamente resistente à corrosão^{5,6}. As suas principais fases cristalinas incluem rutilo, anatase e brookita⁵. As diversas aplicações das nanoestruturas de TiO₂ incluem o uso em diferentes sistemas como células a combustível⁷⁻¹⁰, sistemas fotocatalíticos¹¹, armazenamento de energia¹², sensores de gás¹³ e células solares¹⁴, devido à sua estabilidade química e não toxicidade¹⁵.

Dentro da problemática de energia renovável, as células a combustível surgem como uma alternativa viável para substituir as fontes provenientes de combustível fóssil. Essa tecnologia em desenvolvimento oferece vantagens ao empregar reações eletroquímicas para gerar energia elétrica, sem a necessidade de combustão, além da flexibilidade de combustíveis, alta durabilidade, robustez e operação silenciosa¹⁶. Dentre os combustíveis estudados e avaliados para o emprego nesses sistemas eletroquímicos, o glicerol se mostra potencialmente promissor por ser um composto de baixa toxicidade, não volátil e biorrenovável,

sendo obtido como subproduto da reação de transesterificação para produção de biodiesel^{16,17}.

Os catalisadores de metais nobres, como ouro, paládio e platina, são amplamente estudados em reações em células a combustível devido ao seu excelente desempenho catalítico. No entanto, a escassez e o alto custo desses metais limitam seu uso. Diante disso, materiais carbonáceos, como os nanotubos de carbono e grafeno, têm sido empregados como suportes catalíticos por serem altamente condutores e apresentarem elevada área superficial, sendo as nanopartículas metálicas dispersas em sua superfície. Um inconveniente dos materiais a base de carbono está relacionado às modificações em sua estrutura ao longo da sua aplicação, devido sua facilidade de corrosão. Portanto, suportes não carbonáceos estão sendo investigados¹⁸, com o TiO_2 destacando-se por sua alta estabilidade química e eletroquímica, além da sua forte interação com nanopartículas metálicas. Apesar de apresentar um grande potencial para aplicação como suporte catalítico em reações anódicas e catódicas, a baixa condutividade desse óxido torna-se um empecilho para a eficiência geral desses dispositivos.

Para contornar esses problemas, híbridos de carbono e óxidos metálicos estão sendo desenvolvidos, assim como, a geração de vacâncias de oxigênio no TiO_2 para melhorar sua condutividade elétrica através da funcionalização com metais com raios atômicos semelhantes ao titânio. Estas modificações podem alterar as propriedades eletrônicas e morfológicas do TiO_2 , impactando positivamente a atividade catalítica e a dispersão das partículas metálicas.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver um eletrocatalisador à base de ouro, suportado em híbridos de nanotubos de TiO_2 e materiais carbonáceos, além de nanotubos de TiO_2 modificados com molibdênio, para aplicação em células a combustível de líquido direto, visando a eletro-oxidação do glicerol. O estudo iniciou com a otimização da síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotérmico, utilizando um planejamento de experimentos para obter nanotubos com alta área superficial. As nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (FESEM) e transmissão (TEM), difração de raios X (XRD) e adsorção-dessorção de nitrogênio (BET).

Em seguida, os nanotubos de TiO_2 sintetizados foram utilizados como suporte catalítico para nanopartículas de ouro em reações anódicas de células a combustível

de líquido direto. Para produzir eletrocatalisadores com boa condutividade, maior resistência e eficiência na eletrocatalise, foi avaliada a combinação dos nanotubos de TiO_2 com nanotubos de carbono e grafeno, ambos comerciais, além de sua modificação com átomos de molibdênio. Os diferentes eletrocatalisadores sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, absorção atômica, adsorção-dessorção de nitrogênio e difração de raios X para compreender a estrutura do material. Medidas eletroquímicas como voltametria cíclica (CV), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas para avaliar a eficiência dos diferentes eletrocatalisadores na eletro-oxidação do glicerol.

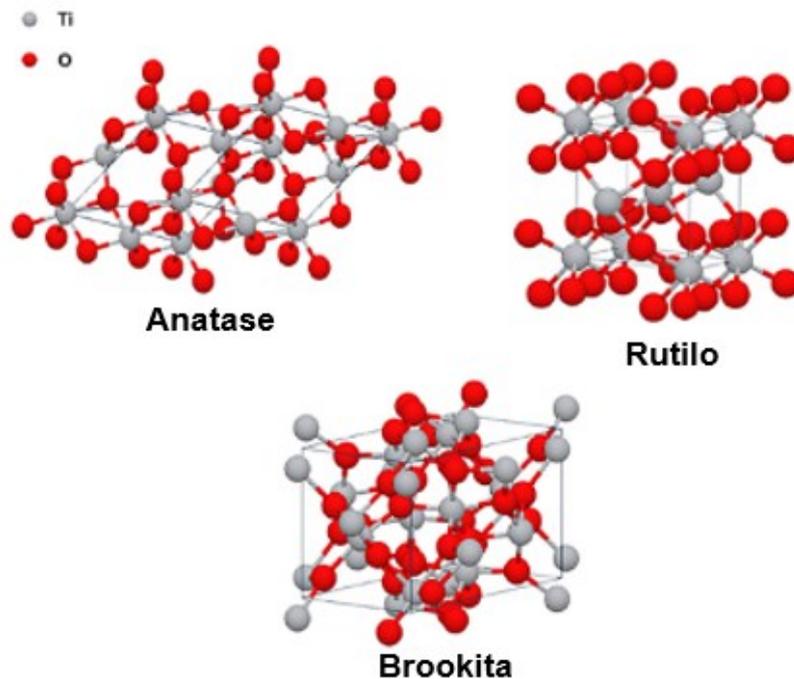
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

O TiO_2 possui uma geometria octaédrica, onde os íons de titânio (IV) são coordenados a seis íons de oxigênio. Este material pode existir em três fases cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita, conforme demonstrado na Figura 1. Estas fases surgem a partir da distorção dos octaedros, e cada uma delas apresenta propriedades físicas e químicas distintas¹⁹. A formação dessas fases depende significativamente dos parâmetros de síntese, sendo a temperatura de calcinação a principal responsável pela mudança da cristalinidade da estrutura^{20,21}.

Em relação às propriedades eletrônicas, o TiO_2 é considerado um semicondutor do tipo n , que, ao ser dopado, recebe elétrons e perde oxigênio de rede. Como semicondutor, a lacuna de energia (*bandgap*) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é pequena, permitindo que, quando irradiado com energia maior do que seu *bandgap*^{22,23} ($\geq 3,2$ eV para anatase, 3,02 eV para rutilo e 2,96 eV para brookita)²⁴, o TiO_2 absorva fótons e excite um elétron (e^-) da BV para a BC. Permanecendo um buraco (h^+) na banda de valência, ocorre a formação do par elétron-buraco (e^-/h^+) também denominado como *exciton*^{22,23}. Os elétrons excitados para a BC podem recombinar-se com os buracos da BV, fenômeno denominado de recombinação de cargas, inibindo reações subsequentes.

Figura 1. Representação estrutural das diferentes fases cristalinas do TiO₂, anatase, rutilo e brookita



Fonte: Adaptado de Reghunath e colaboradores²⁷

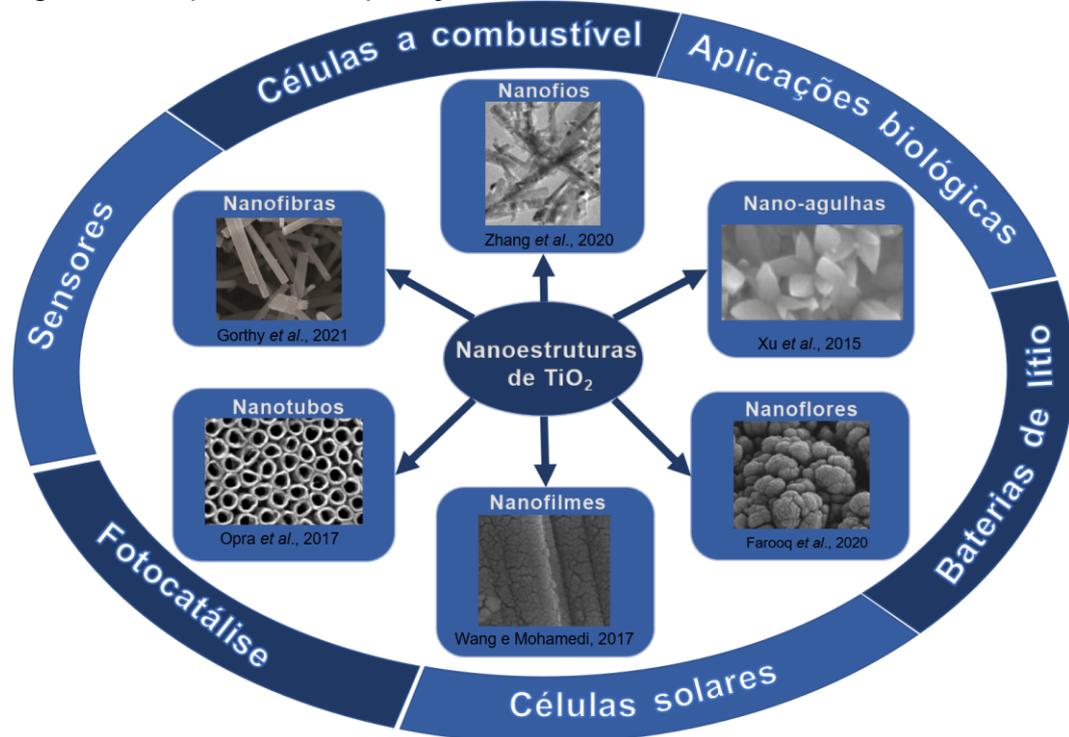
O rutilo é considerado a fase estável, enquanto anatase e brookita são metaestáveis, sendo a brookita a mais difícil de sintetizar e, portanto, raramente estudada^{25,26}. A fase anatase do TiO₂ é amplamente explorada na fotocatalise devido às suas propriedades eletrônicas em meio aquoso. A absorção de fótons nesta estrutura promove a geração de pares elétron-buraco (e^-/h^+), resultando em uma interação significativa com o meio aquoso. Isso facilita a transferência de elétrons de grupos hidroxila (^-OH) para os buracos na banda de valência (BV) do TiO₂. A maior densidade eletrônica na BV da anatase, resultante dessa transferência de carga interfacial de ^-OH , impede a recombinação de cargas, melhorando assim o desempenho do fotocatalisador. Nas dimensões em nanoescala, a fase anatase é considerada mais estável e é empregada também em aplicações de eletrocatalise^{27,28}.

As nanopartículas de TiO₂ são bem conhecidas e comumente empregadas em fotocatalise para degradação de corantes^{29,30}. Embora a importância e seu uso estejam bem estabelecidos, nanoestruturas de TiO₂ com diferentes morfologias têm atraído a atenção de pesquisadores. Reghunath e colaboradores²⁷ demonstraram que nanobastões e nanotubos de TiO₂ apresentaram maior atividade fotocatalítica

comparados às nanopartículas comerciais P25 (Evonik), devido à melhor deslocalização do par e^-/h^+ e redução da recombinação de carga. Desse modo, diferentes morfologias de TiO_2 começaram a ser estudadas para emprego nas mais diversas áreas^{31–35}.

Na catálise heterogênea, as nanoestruturas de TiO_2 têm ocupado um lugar de destaque devido à sua elevada atividade, propriedades eletroquímicas significativas³⁶, estabilidade química promissora³⁷, natureza atóxica⁵ e viabilidade comercial²⁷. Com isso, nanomateriais de TiO_2 em diferentes formas têm sido amplamente utilizados em várias aplicações além da fotocatálise. Por exemplo, nanofios³⁸, nanofilmes³⁹ e nano-agulhas⁴⁰ de TiO_2 têm sido empregados em estudos de células a combustível; nanoflores de TiO_2 podem ser aplicados em células solares⁴¹ e sensores eletroquímicos⁴²; nanofibras de TiO_2 em aplicações biológicas⁴³; e nanotubos de TiO_2 em baterias de íon de lítio³⁶. A Figura 2 resume as principais morfologias de nanoestruturas de TiO_2 encontradas na literatura e alguns dos seus usos.

Figura 2. Esquema das aplicações de diferentes nanoestruturas de TiO_2



Fonte: Elaborado pela autora

Para aplicação em células a combustível, o TiO_2 vem sendo estudado como suporte catalítico, visando substituir materiais carbonáceos que podem sofrer corrosão devido aos altos potenciais de trabalho. Além disso, o alto custo e a escassez dos metais comumente empregados nesses dispositivos elevam o custo da tecnologia, dificultando sua comercialização. Logo, a busca por materiais economicamente mais viáveis levou a um aumento no estudo de diferentes nanoestruturas de TiO_2 para serem aplicadas nos catalisadores utilizados em células a combustível.

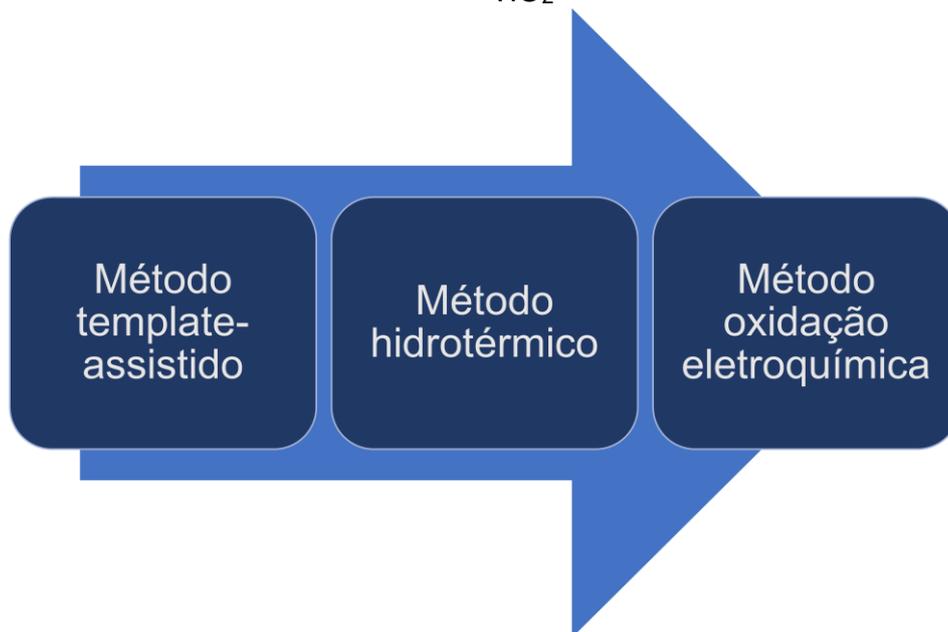
As estruturas cristalinas rutilo e anatase do TiO_2 são as mais empregadas em células a combustível devido à sua estabilidade térmica e eletroquímica⁴⁴. Além disso, a forma em nanoescala de TiO_2 proporciona uma maior área superficial, influenciando o desempenho eletroquímico do sistema ao favorecer a adsorção de uma maior quantidade de moléculas alvo na superfície do catalisador⁴⁵, aumentando a área ativa por reação⁴⁶. Estudos^{47,27} indicam que, dentre as nanoestruturas de TiO_2 , o formato tubular é o mais favorável para pesquisa e aplicação em células a combustível devido à sua alta área superficial específica², alta estabilidade química³⁷, forte interação metal-suporte⁴⁸, alta capacidade de troca iônica⁴⁹, resistência à corrosão e excelente desempenho em ambientes alcalinos e ácidos⁴⁷. A elevada área superficial dos nanotubos melhora a transferência de elétrons, aumentando sua eficiência em diferentes aplicações. Características como alta pureza, cristalinidade e estabilidade em altas temperaturas são requeridas para tais aplicações⁴⁹. No entanto, a baixa condutividade do TiO_2 , deve ser levada em conta para seu uso em aplicações eletroquímicas.

2.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO

A primeira síntese de nanotubos de TiO_2 foi relatada por Hoyer⁵⁰ em 1996, posteriormente denominado de método *template*-assistido, que envolvia a deposição eletroquímica do TiO_2 em um molde de óxido de alumínio poroso. Em 1998, Kasuga e colaboradores⁵¹ introduziram o método hidrotérmico para a produção dos nanotubos de TiO_2 . Seguindo essa linha do tempo, mostrada na Figura 3, em 1999, nanotubos de TiO_2 foram sintetizados via oxidação eletroquímica por Zwilling e colaboradores⁵². No entanto, as técnicas de *template*-assistido e oxidação

eletroquímica não conseguem produzir nanotubos de TiO_2 com alta cristalinidade e área superficial específica. Resultados mais satisfatórios têm sido obtidos com o emprego do método hidrotérmico, que consiste em um método de síntese simples, barato e seguro, cujas propriedades dos produtos dependem do mecanismo de formação e dos parâmetros hidrotérmicos⁴⁹.

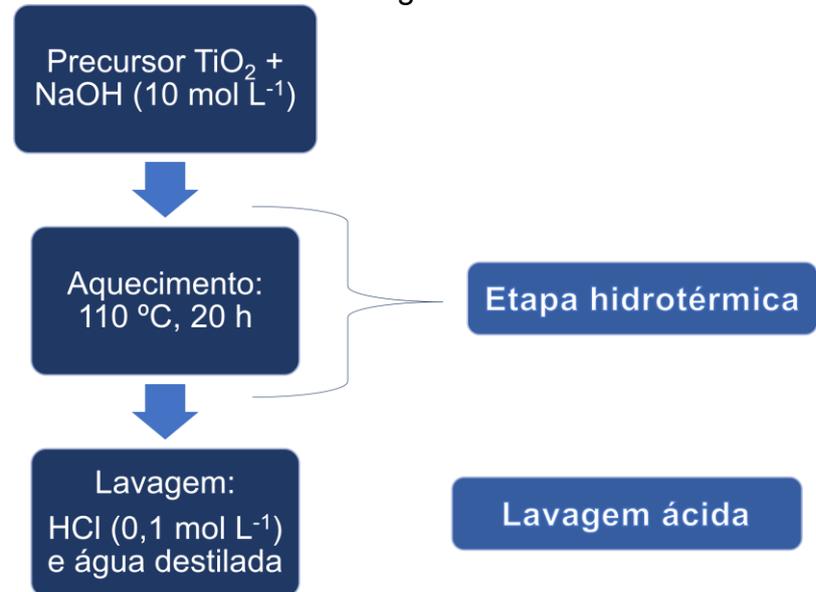
Figura 3. Linha do tempo dos métodos propostos para a síntese de nanotubos de TiO_2



Fonte: Elaborado pela autora

O método hidrotérmico (ou hidrotermal) foi introduzido com o objetivo de sintetizar nanotubos de TiO_2 com alta pureza. A síntese inicial utilizou nanopartículas cristalinas de TiO_2 dispersas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) altamente concentrada. A Figura 4 esquematiza o processo de síntese de nanotubos de TiO_2 via método hidrotérmico, conforme idealizado por Kasuga e colaboradores⁵³. A síntese hidrotérmica é realizada em soluções aquosas básicas, nas quais o precursor de TiO_2 está presente. A reação é conduzida em uma autoclave de aço ou em uma mufla, utilizando um tubo de teflon para a reação, sob temperatura controlada e alta pressão. Nesse ambiente, ocorre o tratamento hidrotérmico, que resulta na formação da nanoestrutura de interesse.

Figura 4. Esquema geral do processo de síntese de nanotubos de TiO₂ via método hidrotérmico baseado no trabalho de Kasuga e colaboradores



Fonte: Adaptado de Kasuga e colaboradores⁵¹

Desde a primeira síntese em 1998, que utilizou TiO₂-SiO₂ como precursor, foi possível obter nanotubos de TiO₂ com área superficial específica de 400 m² g⁻¹ e tubos de 8 nm de diâmetro⁵¹. Subsequentemente, os pesquisadores empregaram TiO₂ rutilo como precursor e destacaram a importância do tratamento por meio de lavagem com uma solução de ácido clorídrico (HCl) após o processo hidrotérmico. Foi observado que os íons sódio (Na⁺) intercalados na estrutura em camadas afetavam negativamente a atividade fotocatalítica do material, devido à baixa cristalinidade gerada, tornando necessária a remoção desses íons⁵³. Logo, concluiu-se que a formação de nanotubos de TiO₂ depende diretamente do tratamento hidrotérmico e do processo de lavagem. No entanto, o mecanismo de formação das nanoestruturas ainda estava sob investigação, sendo o processo de lavagem considerado por outros pesquisadores apenas como um pós-tratamento.

2.2.1 Mecanismos de formação dos nanotubos de dióxido de titânio

Estudos abrangentes foram realizados para entender o mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico, a fim de compreender como as condições de síntese afetam as propriedades desses materiais. Dois

mecanismos principais são citados na literatura, sendo eles, a lavagem ácida e o mecanismo de *peeling-scrolling*.

O processo de lavagem ácida foi o mecanismo proposto inicialmente por Kasuga e colaboradores⁵³ e descrito posteriormente por outros autores⁵⁴, sendo considerado como a etapa crucial para a produção de estruturas nanotubulares. Os autores propuseram que o tratamento com NaOH quebrava algumas ligações de superfície Ti-O-Ti, formando ligações Ti-O-Na e Ti-OH. Durante o tratamento hidrotérmico, ocorria a mudança de morfologia para folhas por rearranjo de Na⁺ e H⁺. A lavagem subsequente com água eliminava íons Na⁺, gerando mais ligações Ti-OH, e a lavagem com ácido destruía a ativação da superfície levando à desidratação das ligações Ti-OH e formação de ligações Ti-Ti que tendiam a se dobrar. Acreditava-se ainda que uma repulsão eletrostática residual das ligações de Ti-O-Na induzia as extremidades da folha formada a se conectar, formando a estrutura tubular.

Arruda e colaboradores⁶ propuseram que a formação dos nanotubos de TiO₂ ocorre durante o processo de lavagem com ácido e não durante o tratamento alcalino inicial. Segundo os autores, estudos por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que a formação dos nanotubos de TiO₂ ocorreu a partir de lâminas inicialmente ligadas aos núcleos de partículas arredondadas formadas na síntese alcalina. Ainda nesse contexto, Zavala e colaboradores⁴⁹ consideraram o processo de lavagem com ácido fundamental para a formação dos nanotubos de TiO₂, promovendo a formação de nanotubos de alta pureza devido a troca dos íons Na⁺ por íons H⁺.

Pesquisas seguintes sugeriram que a lavagem com ácido serve apenas para o processo de troca iônica e não para enrolar a folha do precursor de titanato⁵⁵. Os titanatos são formados por uma fase hidratada em que há a presença de íons sódio e hidrogênio⁵⁶. Com isso, o mecanismo de formação de nanotubos de TiO₂ denominado *peeling-scrolling* tornou-se amplamente aceito, onde o termo pode ser encontrado em diversos trabalhos relacionados ao estudo do mecanismo de formação de nanotubos de TiO₂⁵⁷⁻⁶⁰. De acordo com diversos autores^{61,62} que explicam esse mecanismo, inicialmente ocorre a dissolução do precursor de TiO₂ e quebra das ligações Ti-O-Ti na solução concentrada de NaOH, seguida pela formação e crescimento de nanofolhas em camadas de titanatos de sódio e hidrogênio. Durante a etapa hidrotérmica, o íon Na⁺ é liberado gradualmente com

moléculas de água intercaladas no espaço intercamadas das nanofolhas. Sendo a molécula de água maior do que os íons de sódio, a distância entre as camadas se expande durante a liberação de íons Na^+ , enfraquecendo a força de interação estática, consistindo na descamação (*peeling*) de nanofolhas. Por fim, ocorre o crescimento de nanofolhas com uma tendência de ondulação (*scrolling*), induzindo à formação de nanotubos devido ao excesso de energia superficial nas nanofolhas que leva a uma tensão superficial intrínseca⁶³. Por meio desse mecanismo *peeling-scrolling* foi relatado que o processo hidrotérmico é crucial no controle da formação de nanotubos de TiO_2 , e que o procedimento de lavagem ácida é considerado apenas como um pós-tratamento⁶⁴.

Estudos de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM)⁶⁵ indicaram que nanotubos cristalinos de TiO_2 podem ser formados antes da lavagem com ácido, sugerindo que o tratamento com ácido tem como principal função a remoção de impurezas, como íons Na^+ residuais. Resultados experimentais mostraram que a morfologia geral dos nanotubos não é influenciada significativamente após o procedimento de lavagem⁶⁶. Assim, os autores^{61,62} concluíram que o tratamento hidrotérmico é um passo fundamental para a formação dos nanotubos de TiO_2 , enquanto o processo de lavagem com ácido resulta na formação de titanatos protonados por troca iônica de Na^+ por H^+ .

Embora o processo de síntese dos nanotubos de TiO_2 pareça simples, cada etapa, incluindo a escolha dos precursores de TiO_2 , a condição hidrotérmica (temperatura, concentração de reagentes e a duração hidrotérmica) e o procedimento pós-lavagem subsequente, desempenha um papel crucial no controle da estrutura, em termos de cristalografia, morfologia e propriedades físico-químicas dos produtos dos nanotubos de TiO_2 .

2.2.2 Fatores que influenciam na formação de nanotubos de dióxido de titânio

A formação de nanotubos de TiO_2 via método hidrotérmico pode ser influenciada por diversos parâmetros. Na etapa de síntese, fatores como o precursor de TiO_2 ⁶⁷, a temperatura⁶⁸, a concentração alcalina⁶⁹ e o tempo de reação⁵⁵ são condições que podem ser otimizadas para o controle da morfologia do material. Além disso, os pós-tratamentos da síntese hidrotérmica, tais como, lavagem ácida⁴⁹ e calcinação^{49,65} também podem afetar a formação e as propriedades dos nanotubos

de TiO₂. Com isso, os pesquisadores têm se concentrado na identificação desses efeitos na formação e na morfologia do material.

Ao empregar o método de síntese hidrotérmico, podem ser utilizados diferentes precursores para preparar os nanotubos de TiO₂ e com isso alterar a estabilidade térmica e estrutural do material⁷⁰. Além disso, a morfologia do produto final também depende fortemente da microestrutura do material inicial⁷¹, sendo considerado a fase anatase mais suscetível a organizar-se em nanotubos⁷². É possível encontrar na literatura diversos trabalhos que utilizam o dióxido de titânio nas fases cristalinas rutilo e anatase como precursores para formação dos nanotubos. Também são empregadas nanopartículas de TiO₂ comercial como a Degussa P25, que consiste em uma mistura de 75% da fase anatase e 25% da fase rutilo. Yao e colaboradores⁷³ sugeriram que a morfologia dos nanotubos de TiO₂ depende fortemente da fase cristalina, não sendo observado pelos autores a formação de nanotubos de TiO₂ ao empregar material amorfo de TiO₂. Segundo o estudo, quando o precursor cristalino é tratado em solução de NaOH, os cristalitos são delaminados em camadas cristalinas, mantendo um nível de organização para a formação de nanofolhas. Em contrapartida não é possível obter essa periodicidade para a formação de nanofolhas com o material amorfo. Yuan e colaboradores⁷⁴ obtiveram nanotubos de TiO₂ ao empregar como precursor TiO₂ rutilo e anatase, usando solução de NaOH nas temperaturas entre 100 e 160 °C; contudo nanofibras foram formadas quando TiO₂ amorfo foi usado nas mesmas condições de síntese. Desse modo, o emprego de um material precursor que possua estrutura cristalina, como a Degussa P25, pode trazer vantagens no controle de propriedades dos nanotubos, uma vez que ao sofrer o tratamento hidrotérmico é capaz de mudar sua morfologia para nanofolhas.

O tipo de solução alcalina e a concentração empregada também desempenham um papel importante no processo de síntese hidrotérmica. De modo geral, a reação hidrotérmica pode ser acelerada com o aumento da concentração de NaOH devido ao aumento da dissolução do Ti (IV)⁶⁰. Estudos demonstraram que nanoestruturas de titanato sintetizadas com soluções de NaOH menos concentradas (entre 3 e 8 mol L⁻¹) apresentaram muitas agregações do precursor que não reagiram e não formaram a estrutura tubular, enquanto nanotubos de TiO₂ foram observados com a concentração de NaOH de 10 mol L⁻¹ ⁷⁵. Verificou-se ainda que, quando o precursor de TiO₂ é tratado hidrotermicamente por hidróxido de potássio

(KOH), em vez de NaOH na mesma faixa de concentração, produtos não tubulares, mas semelhantes a fios, são formados⁷⁶. Isso se deve ao fato de os íons Na⁺ apresentarem um raio menor e hidratarem mais facilmente o material, facilitando a descamação das nanofolhas e a posterior tendência à ondulação. A partir desses dados, considera-se que o NaOH desempenha um papel importante na formação da estrutura tubular, onde durante o processo de reação, o titânio reage com o NaOH formando titanato alcalino em camadas⁷⁷.

A temperatura hidrotérmica é outro fator essencial e deve ser considerada juntamente com o tempo de síntese. De acordo com a literatura, uma temperatura ótima existe na faixa de 100 a 200 °C²⁸. Em um estudo realizado por Sreekantan e Wei⁵⁵, nanopartículas comerciais de TiO₂, consistindo de uma mistura de 86% anatase e 14% rutilo, foram utilizadas na síntese de nanotubos de TiO₂. As temperaturas empregadas para avaliação da formação de nanotubos de TiO₂ foram 90, 110, 130 e 150 °C, sendo observado que, a 90 °C, havia apenas a formação da estrutura em folhas, enquanto acima de 110 °C a formação completa da estrutura nanotubular era obtida, e a 150 °C os nanotubos de TiO₂ eram formados com a prevalência da fase anatase. O mecanismo de formação foi monitorado variando-se o tempo de reação e verificou-se que um mínimo de 15 h era necessário para a transformação completa de nanopartículas em estrutura nanotubular de TiO₂. Morgan e colaboradores⁷⁸ mencionam que a síntese de nanotubos de TiO₂ geralmente tem predominância da fase anatase, assim como foi observado o mesmo no trabalho de Sreekantan e Wei. No trabalho de Dong e colaboradores⁷⁹, avaliou-se o tempo de reação hidrotérmica na temperatura de 130 °C, onde descobriram que, se o tempo de reação hidrotérmica for estendido para 12 h, muitas folhas finas e alguns nanotubos coexistem; em 24 h, muitos nanotubos e algumas folhas finas foram observados; e após 36 horas de reação hidrotérmica, quase todos os produtos eram nanotubos de TiO₂. Já ao empregar a temperatura de 150 °C, 15 h foram suficientes para a conversão completa do precursor em nanotubos de TiO₂⁵⁵, demonstrando que a medida que a temperatura aumenta, o tempo de reação é menor. Ranjitha e colaboradores⁷⁷ também avaliaram dois tempos de reação, 10 e 16 h, empregando um tratamento hidrotérmico a 150 °C. A partir disso obtiveram a formação de nanotubos de TiO₂ com 16 h de reação, sendo que ao empregar apenas 10 h de reação, obteve-se apenas partículas alongadas em forma de fragmentos lamelares que foram considerados como a fase intermediária no

processo de formação do material. Ambos os trabalhos consideram a temperatura de 150 °C e um tempo mínimo de 15 h satisfatórios para que se obtenha os nanotubos de TiO₂, além do que, em temperaturas menores que 150 °C, maiores tempos de reação são necessários. Uma explicação para esses fatos é que, em temperaturas mais baixas (em torno de 100 e 110 °C), a etapa de descamação do material é incompleta, necessitando de tempos mais prolongados de reação^{77,80} para a remoção de íons Na⁺ e geração de tensão superficial para o processo de formação da estrutura nanotubular. Outros trabalhos complementam que é possível obter um alto rendimento de nanotubos com área superficial específica maior que 200 m² g⁻¹ utilizando precursores cristalinos como anatase, rutilo ou a mistura desses (Degussa P25 comercial), ao empregar a concentração de NaOH na faixa de 10 a 15 mol L⁻¹ com temperaturas entre 110 e 180 °C^{74,81}. De modo geral, uma temperatura superior a 90 °C fornece força motriz suficiente para enrolar as folhas do material e, portanto, resulta em uma estrutura tubular⁷³. A obtenção de nanotubos de TiO₂ com alta área superficial é de grande interesse, pois favorece a dispersão de nanopartículas de catalisadores de metal nobre sob a superfície e fornece elevada área superficial eletroquímica (ECSA)²⁸, importante para as reações eletroquímicas em células a combustível, pois está relacionada com os sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador.

Em relação ao pós-tratamento dos nanotubos de TiO₂ sintetizados, a lavagem ácida se mostra necessária influenciando significativamente a cristalinidade e a área superficial dos produtos^{49,82}. Poudel e colaboradores⁸³ estabeleceram que a lavagem com ácido foi necessária para obter alto rendimento e pureza nos nanotubos produzidos. A calcinação dos nanotubos de TiO₂ sintetizados é outra etapa pós-tratamento muito empregada para obter uma fase cristalina específica e as propriedades desejadas para uma determinada aplicação⁸⁴, além de influenciar as dimensões e a morfologia da estrutura dos nanotubos. Zavala e colaboradores⁴⁹ consideraram temperaturas de calcinação na faixa de 400 a 600 °C ótimas para manter uma morfologia tubular altamente estável dos nanotubos de TiO₂. Em temperaturas superiores a 600 °C ocorre a alteração da morfologia nanotubular para uma estrutura irregular de nanopartículas, maiores do que as do material precursor, e a cristalinidade muda da fase anatase para a fase rutilo, causando o colapso dos nanotubos. Poudel e colaboradores⁸³ indicaram que uma mudança de morfologia de nanotubos para nanofios de TiO₂ foi observada na temperatura de calcinação de 650

°C. Vijayan e colaboradores⁸⁵ observaram que os nanotubos de TiO₂ mantiveram sua integridade estrutural até 400 °C, transformando-se em nanobastões acima dessa temperatura, e nanopós de TiO₂ em temperaturas de calcinação acima de 600 °C. Segundo Ou e Lo⁸⁶, as diferentes temperaturas de calcinação para a transformação de nanotubos em outras nanoestruturas de TiO₂ dependem da prevalência de íons Na⁺ ou H⁺ nas camadas do material. Ao mesmo tempo em que a morfologia do material é alterada, a cristalinidade também sofre mudanças.

Neste trabalho, foram avaliados fatores da síntese hidrotérmica, como a temperatura e o tempo de tratamento, para analisar as morfologias dos materiais e compreender o mecanismo de formação das nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas.

2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE LÍQUIDO DIRETO COM USO DE GLICEROL COMO COMBUSTÍVEL

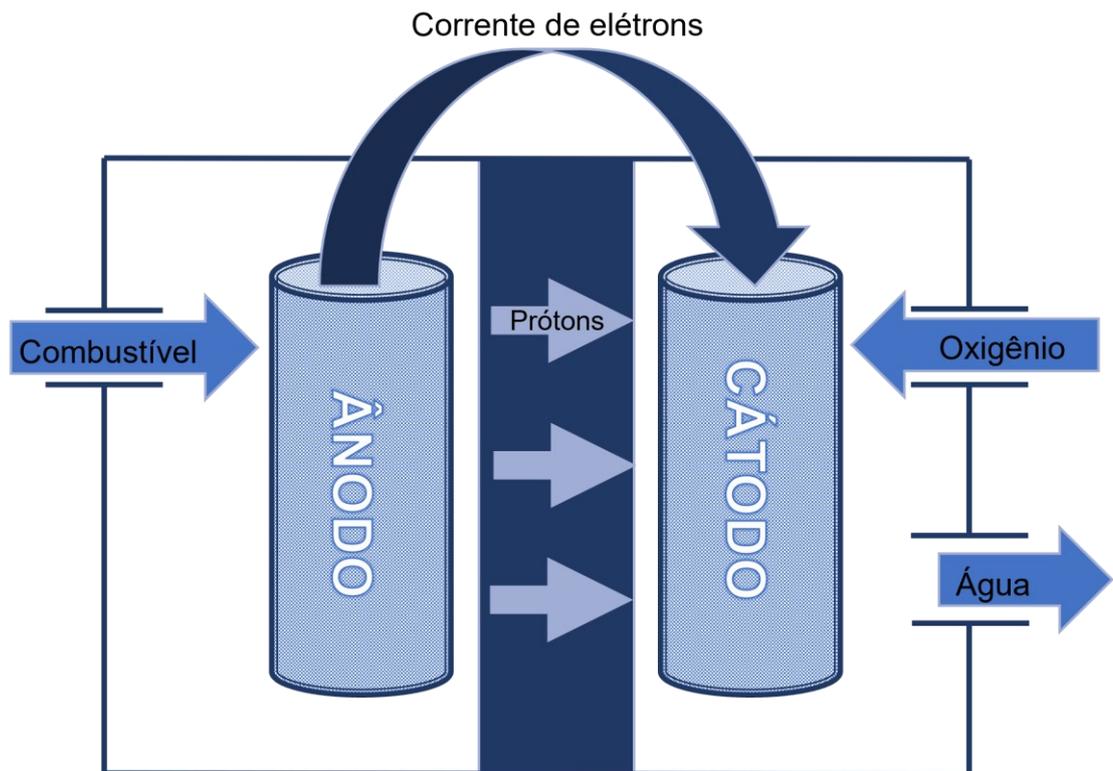
A busca por fontes renováveis para geração de energia limpa para substituir os combustíveis fósseis tem aumentado devido ao crescimento da demanda energética e ao agravamento dos problemas ambientais⁸⁷. Nesse contexto, as células a combustível mostram-se como uma alternativa promissora, convertendo energia química diretamente em energia elétrica sem a necessidade de passar por um processo de combustão⁸⁸. Estudos demonstram a eficiência e a economia na geração de energia⁸⁹ pelo uso desses dispositivos, além da possibilidade de obter produtos secundários de alto valor agregado a partir da oxidação do combustível.

O hidrogênio molecular (H₂) é considerado um candidato para alimentar as células a combustível pois possui uma densidade energética de 1,3 kWh L⁻¹ ⁹⁰ e sua oxidação produz unicamente água como produto. No entanto, aspectos relacionados à produção, armazenamento e distribuição do H₂ ainda apresentam uma complexidade significativa^{87,91}. Diante disso, estudos utilizando outros combustíveis como metanol e etanol, que são de mais fácil manuseio, passaram a ser empregados^{92,93}, apresentando densidades energéticas maiores (4,3 e 5,4 kWh L⁻¹, respectivamente)⁹⁰, embora apresentem desvantagens como toxicidade e volatilidade^{92,93}. Recentemente, estudos envolvendo o emprego do glicerol, com densidade energética de 6,3 kWh L⁻¹, têm ganhado destaque.

Existem diversos tipos de células a combustível disponíveis no mercado, sendo categorizadas conforme seu material eletrolítico. Além disso, há diferenças

em suas saídas de energia, temperaturas operacionais, eficiência elétrica e aplicações típicas⁸⁸. Em células a combustível de líquido direto (DLFC), o combustível líquido é alimentado diretamente no ânodo, onde ocorre a reação de oxidação. Os íons carregados passam pelo eletrólito e os elétrons viajam através de um circuito externo. No cátodo é feita a adição de ar ou oxigênio ocorrendo então reação de redução. O eletrólito, que pode ser KOH para meios alcalinos ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) para meios ácidos, fornece íons para aumentar a condutividade da solução. A reação no ânodo pode produzir subprodutos devido à oxidação incompleta do combustível, enquanto no cátodo o produto residual será principalmente água. Quando a oxidação do combustível é completa ocorre a formação de CO_2 ^{94,95}. A Figura 5(a) esquematiza uma célula a combustível.

Figura 5. Representação esquemática dos componentes básicos de uma célula a combustível

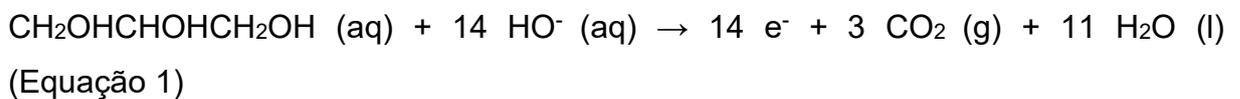


Fonte: Elaborado pela autora

Estudos mostram que o glicerol pode ser um combustível adequado em DLFC, especialmente em sistemas que utilizam o meio alcalino, onde sua eletro-oxidação é acelerada⁹⁶. Desde 2008, a adição de biodiesel ao óleo diesel puro passou a ser obrigatória no Brasil. No ano de 2022, segundo a Agência Nacional de

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis⁹⁷, a produção de biodiesel no Brasil chegou a cerca de 13,7 milhões de metros cúbicos (m³), além disso, em 2023 houve um aumento no percentual de biodiesel ao óleo diesel de 10 para 12%. Vale ressaltar que, do volume total de biodiesel produzido, cerca de 10% correspondem a formação de glicerol residual. Logo, em 2022 foram gerados 551.900 m³ de glicerol como subproduto da produção de biodiesel, 10% a mais que em 2021. Com a produção de glicerol projetada para superar a demanda, é essencial encontrar aplicações de maior valor agregado para esse subproduto. Seu uso em células a combustível para gerar energia elétrica é promissor, especialmente pelo baixo custo do glicerol comparado a outros álcoois, que pode reduzir o custo dessa tecnologia, tornando-a mais viável economicamente e competitiva no mercado^{94,96}.

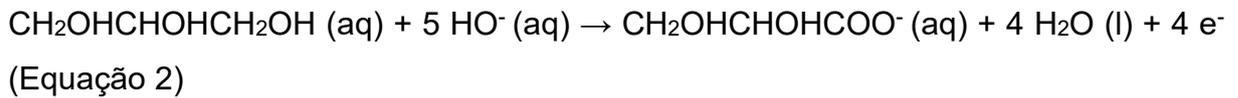
No entanto, o processo de eletro-oxidação do glicerol é considerado complexo sendo difícil obter a oxidação completa em dióxido de carbono (CO₂) à temperatura ambiente, devido à cinética lenta e à alta barreira de energia da quebra de ligações C-C⁹⁸. A oxidação total do glicerol em CO₂ na presença de um catalisador de metal nobre é representada pela Equação 1⁹⁹.



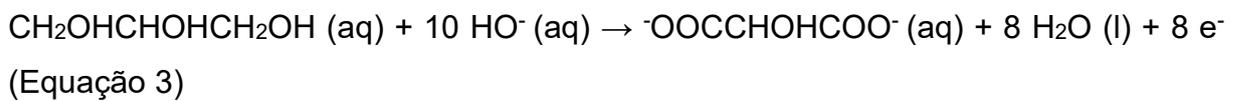
A molécula do glicerol contém dois grupos -OH primários e um grupo -OH secundário¹⁰⁰, que tornam a oxidação parcial do glicerol facilitada, devido a interação eletrônica favorável desses grupos com o catalisador de metal nobre¹⁰¹. A formação de dipolos negativos nos grupos -OH da molécula de glicerol permite sua adsorção na superfície do catalisador de metal nobre, que tende a se reduzir à sua forma metálica, como forma de aumentar a estabilidade. Devido a interação eletrônica favorável, a ligação O-H do grupo hidroxila torna-se mais alongada e enfraquecida do que uma ligação C-H ou C-C, iniciando a reação¹⁰². A oxidação parcial do glicerol produz uma variedade de intermediários e produtos químicos oxigenados de alto valor, com muitas aplicações comerciais^{17,98,103}. Entre os intermediários da eletro-oxidação do glicerol estão: ácido glicérico¹⁰⁴, utilizado em tratamentos de doença de pele^{105,106}; ácido tartrônico¹⁰⁴, empregado no tratamento de obesidade e osteoporose¹⁰⁷; ácido fórmico¹⁰⁴, também usado como combustível em células a combustível¹⁰⁸; e ácido mesoxálico¹⁰⁴, utilizado como agente anti-HIV⁸¹. As

Equações 2 a 5⁹⁶ apresentam os produtos resultantes da eletro-oxidação parcial do glicerol na presença de um catalisador de metal nobre e em meio alcalino, onde a reação é acelerada.

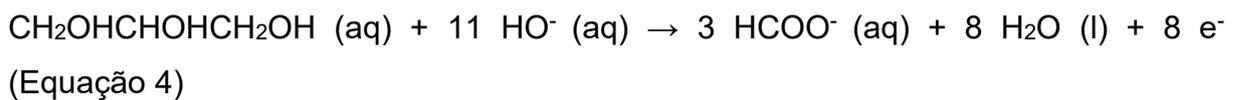
Ácido glicérico:



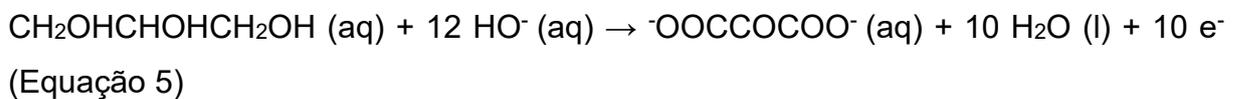
Ácido tartrônico:



Ácido fórmico:

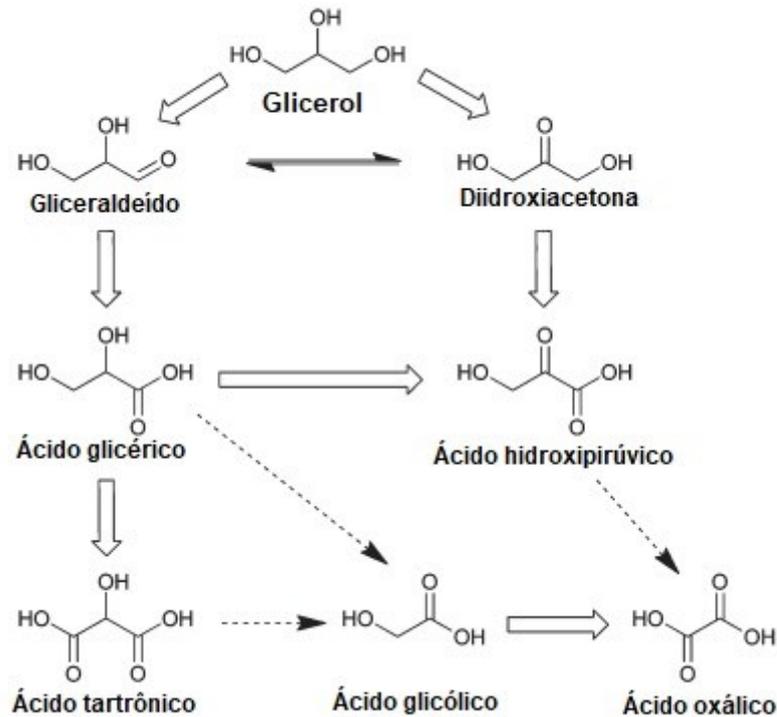


Ácido mesoxálico:



A oxidação de um álcool primário ou secundário de glicerol produz gliceraldeído ou dihidroxiacetona, respectivamente. Esses dois produtos frequentemente estão em equilíbrio em solução aquosa, dependendo do pH do meio. O gliceraldeído pode ser sequencialmente oxidado a ácido glicérico, enquanto tanto o gliceraldeído quanto a dihidroxiacetona podem ser oxidados a ácido hidroxipirúvico. A oxidação sequencial do álcool primário de ácido glicérico leva normalmente a produção de ácido tartrônico. Também é observado que os produtos da oxidação do glicerol podem sofrer clivagem do carbono para formar dois ácidos carboxílicos, como o ácido glicólico e o ácido oxálico, indicando que um produto de carbono adicional também pode ser formado¹¹⁰. Para uma melhor compreensão, o esquema da reação para a formação dos subprodutos da eletro-oxidação do glicerol está representado na Figura 6.

Figura 6 Representação esquemática dos produtos parciais obtidos na eletro-oxidação do glicerol



Fonte: Adaptado de Davis e colaboradores¹¹⁰

A conversão eletroquímica do glicerol em produtos de valor agregado pode ser controlada e conduzida na corrente por meio do potencial aplicado, empregando um potenciostato. Esse parâmetro apresenta alto impacto, especialmente na seletividade dos compostos formados durante o processo. Em um modo potenciostático, as transformações moleculares desejadas podem ser determinadas com precisão ajustando o potencial aplicado¹⁰³.

2.3.1 Fatores que afetam a eletro-oxidação do glicerol

A eficiência na oxidação do glicerol é dependente da interação entre a superfície do eletrodo, que contém o catalisador, e a molécula de glicerol¹¹¹. Contudo, o eletrólito também desempenha um papel significativo no transporte e difusão do reagente para a superfície do catalisador, afetando a cinética geral da reação¹¹². Devido a essa influência no mecanismo de reação, a estrutura do catalisador¹¹³, o material do suporte catalítico¹⁰⁰, a concentração de glicerol¹¹⁴ e o pH do meio eletrolítico¹¹⁵ são fatores amplamente estudados para alcançar alta

seletividade e rendimento dos produtos desejados. Esses fatores podem alterar parâmetros de reação, como a barreira de energia de ativação, para estimular a colisão molecular rápida e superar as energias de ligação dos reagentes¹⁰³.

A eletro-oxidação do glicerol é uma reação endotérmica que requer eletricidade e uma quantidade moderada de calor para ocorrer. Isso explica por que a conversão de glicerol é baixa à temperatura ambiente, já que o glicerol não é completamente eletro-oxidado a CO₂ em presença de um catalisador e em meio alcalino ou ácido, devido à cinética de eletro-oxidação lenta e à alta energia necessária para a dissociação da ligação C-C⁹².

Os metais nobres como platina (Pt), ouro (Au) e paládio (Pd) são os catalisadores mais utilizados no processo eletrocatalítico de oxidação de álcoois. Enquanto a Pt foi extensivamente estudada, sua rápida inativação pelo CO a torna menos atrativa. Por outro lado, catalisadores à base de Au têm demonstrado elevada atividade catalítica devido ao menor envenenamento durante a oxidação, tornando um potencial substituto para a Pt^{16,116}. No entanto, a durabilidade de ambos os catalisadores é uma limitação importante para a viabilidade comercial do processo¹⁰³. Além disso, a Pt é o único material ativo tanto em meio ácido quanto básico¹¹¹ enquanto, o Pd¹¹⁷ e o Au¹¹⁵ são ativos apenas em meio básico. Diante disso, o pH do eletrólito¹¹⁶, assim como, sua concentração podem influenciar o produto final da reação¹¹⁸.

A escolha do eletrólito é crucial para produzir seletivamente os intermediários ou produto desejados, e a concentração deve ser cuidadosamente avaliada para evitar problemas de polarizações na célula eletroquímica. Em um estudo conduzido por Velázquez-Hernández e colaboradores¹¹⁹, uma meia célula eletroquímica foi empregada com Au/C como eletrocatalisador no eletrodo de trabalho para investigar o efeito de diferentes concentrações de KOH e obter condições ideais de eletro-oxidação do glicerol. Durante as medidas de voltametria cíclica em uma solução de glicerol 0,5 mol L⁻¹, variando a concentração de KOH, foi observado que a densidade de corrente de pico e o potencial de início foram significativamente influenciados pelo aumento da concentração de KOH. Constatou-se que a densidade de corrente de pico aumentou ao empregar KOH 1 mol L⁻¹, mas diminuiu quando a concentração foi elevada para 1,5 mol L⁻¹. Esse declínio foi associado à polarização do eletrodo, resultante do aumento da quantidade de grupos -OH adsorvidos nos sítios ativos do eletrodo de trabalho, o que bloqueou as reações de eletro-oxidação de glicerol. Além

disso, observou-se que o potencial de início da reação de oxidação do glicerol tornou-se mais favorável com o aumento da concentração de KOH. Isso sugere que quanto maior a condutividade iônica da solução de KOH, menor a resistência à transferência de carga, impactando positivamente nos valores de potencial de início.

A concentração de glicerol é outro parâmetro crítico para a reação de oxidação, podendo causar problemas como a polarização do eletrodo. Em um estudo de Zhang e colaboradores¹¹², um reator de fluxo com potencial controlado foi utilizado, empregando Au/C como eletrocatalisador no eletrodo de trabalho do ânodo e Pt/C no cátodo, para investigar a eletro-oxidação de glicerol a glicolato com diferentes concentrações iniciais do poliálcool, enquanto a concentração de KOH era fixada em 2,0 mol L⁻¹. Ao empregar o potencial anódico de 0,4 V, uma seletividade de 7% ao glicolato foi observada após 1 h empregando glicerol 0,1 mol L⁻¹. No entanto, quando foi empregado glicerol 1,0 mol L⁻¹, menos de 1% de glicolato foi detectado mesmo após 18 h de reação. Aumentando o potencial para 1,6 V, a seletividade ao glicolato aumentou de 78 para 87%, quando a concentração inicial de glicerol diminuiu de 2,0 para 0,5 mol L⁻¹. Isso sugere que uma concentração inicial de glicerol mais baixa facilitou a oxidação a glicolato. Em outro estudo realizado por Velázquez-Hernández¹¹⁹, o efeito da concentração de glicerol na atividade eletrocatalítica foi investigado, utilizando Au/C como eletrocatalisador em uma meia célula eletroquímica. Descobriu-se que a concentração ideal foi de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol, pois houve um aumento na densidade de corrente da reação de oxidação, de 0,1 a 0,5 mol L⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹, exibindo uma densidade de corrente de 230,25 mA mg⁻¹. No entanto, ao aumentar a concentração de glicerol de 1,0 para 1,5 mol L⁻¹, houve uma diminuição na densidade de corrente em 3,1 vezes, atribuída à saturação de sítios ativos no eletrodo de trabalho por moléculas de glicerol, resultando no fenômeno da polarização do eletrodo.

Holm e colaboradores⁹⁰ empregaram um sistema em autoclave de meia célula eletroquímica utilizando um fio de Pt como eletrodo de trabalho em meio ácido para estudar os efeitos de diferentes temperaturas. Observou-se que temperaturas mais baixas e potenciais entre 0,3 a 0,8 V produziram principalmente gliceraldeído e ácido glicérico, com dihidroxiacetona como um produto secundário. Em potenciais mais elevados (0,8 a 1,4 V), o ácido fórmico e o dióxido de carbono foram detectados.

Por sua vez, Lee e colaboradores¹²⁰ indicaram que um aumento na temperatura de 27 para 80 °C poderia acelerar a quebra da ligação C–C, portanto,

convertendo o glicerol em ácido glicólico. Medidas de voltametria cíclica realizadas por Zhang e colaboradores¹²¹ mostraram que aumentar a temperatura de reação de 25 para 50 °C deslocou negativamente os potenciais de início de catalisadores de Pd, Pt e Au suportados em carbono, indicando uma menor resistência à transferência de carga e um aumento no tempo de vida do sistema. Essas observações indicam que o mecanismo de eletro-oxidação do glicerol muda em função da faixa de temperatura trabalhada.

Em estudos, Zhang e colaboradores¹¹² demonstraram que em testes em reator de fluxo eletrocatalítico, cada produto gerado na eletro-oxidação do glicerol, empregando Au como catalisador, era fortemente regulado pelo potencial anódico aplicado a uma temperatura de 50 °C e em um eletrólito básico de pH 14. Em potenciais menores que 0,45 V, o produto principal foi o tartronato, enquanto a geração de mesoxalato foi observada em potenciais iguais ou maiores que 0,45 V, com sua seletividade aumentando gradualmente com o aumento dos potenciais aplicados.

Neste trabalho, utilizando uma DLFC de bancada, foi empregado o KOH como eletrólito e então, avaliado diferentes concentrações dessa base para determinar a proporção ideal para a eletro-oxidação do glicerol.

2.4 CATALISADORES EMPREGADOS EM REAÇÕES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE LÍQUIDO DIRETO

Catalisadores contendo metais nobres têm sido frequentemente utilizado nas reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) das células a combustível devido ao seu excelente desempenho catalítico¹²². Metais como Pt, o Au e o rutênio (Ru) apresentam elevada atividade catalítica, porém são limitados pela escassez e pelo alto custo, dificultando a aplicação em larga escala. Uma solução para reduzir os custos consiste em dispersar esses metais, na forma de nanopartículas, sobre um suporte catalítico de elevada área superficial¹²³.

A Pt suportada em nanotubos de carbono (CNT) é um catalisador típico para DLFC, devido à sua grande área superficial, alta condutividade elétrica e estrutura de poros bem desenvolvida^{124–126}. No entanto, mesmo com uma melhora na atividade catalítica, um grande problema operacional é que, durante os ciclos da célula, o potencial pode atingir até 1,5 V, causando severa corrosão ao carbono¹²⁷. A

corrosão eletroquímica desse suporte provoca aglomeração e sinterização das nanopartículas metálicas do catalisador por meio do amadurecimento de Ostwald e da coalescência¹²⁸. Do mesmo modo, os nanotubos tendem a se agregar devido às forças de van der Waals, dificultando a deposição homogênea do metal nobre sobre ele. Além disso, devido à estabilidade de suas ligações, os CNT possuem uma baixa reatividade, o que dificulta a interação metal-suporte, e conseqüentemente afeta sua aplicação como suporte catalítico e diminuindo a vida útil do dispositivo^{127,128}.

Uma forma de minimizar esse problema é realizando a funcionalização desses materiais com heteroátomos, como nitrogênio (N)¹²⁹ e enxofre (S)¹⁰⁸. A partir de uma boa funcionalização, é possível suportar as nanopartículas metálicas de maneira mais uniforme sobre os CNT, melhorando a atividade catalítica¹³⁰⁻¹³². Assim, a funcionalização é um passo crucial para facilitar a ligação, incorporação ou carregamento de partículas na superfície dos nanomateriais, conferindo aos suportes propriedades particulares de superfície e características eletrônicas, melhorando a dispersão e a estrutura eletrônica do metal nobre carregado¹⁰⁸.

Além dos nanotubos de carbono, o grafeno (GN) tem se tornado uma escolha como suporte catalítico, oferecendo alta condutividade e uma das capacidades de transferência de elétrons mais rápidas disponíveis. A estrutura planar 2D da folha do grafeno permite que os planos de borda e de base interajam com as nanopartículas do catalisador. A estrutura de folha também fornece uma área superficial elevada para a ligação das nanopartículas catalíticas¹³³.

Estudos mostram ainda que materiais nanoestruturados à base de óxidos metálicos também podem ser adotados como suporte dos catalisadores de metais nobres. É desejável que esses óxidos metálicos possuam alta área superficial, boa transferência de carga e transporte de massa, além de sítios específicos para a adsorção e fixação dos metais⁹⁸. Pesquisas destacam o emprego de diferentes nanoestruturas de TiO₂ como suporte catalítico em células a combustível, principalmente atuando na eletro-oxidação do etanol e do metanol em meio ácido, sendo a Pt o catalisador mais frequentemente utilizado.

Embora o TiO₂ seja um material barato e estável que pode sofrer reações redox, ele apresenta uma condutividade relativamente baixa, considerada uma desvantagem para aplicações em células a combustível¹³⁴. Diversas modificações podem ser adotadas para se beneficiar das propriedades exclusivas do TiO₂ como suporte catalítico. As estratégias mais comuns para aumentar a condutividade

incluem a incorporação de metais com raios atômicos semelhantes ao do Ti (IV), como molibdênio (Mo) (VI) e nióbio (Nb) (V). Essa incorporação provoca uma redistribuição de carga na rede de titânia e cria vacâncias, resultando em uma melhoria da condutividade do material³⁶, ou misturar nanoestruturas de TiO₂ com materiais eletronicamente condutores, como o GN e CNT¹³⁸.

A Tabela 1 resume alguns estudos encontrados na literatura que mostram que as nanoestruturas de TiO₂ são frequentemente modificadas por meio da incorporação de materiais ou mistura com materiais carbonáceos para serem utilizadas como suportes catalíticos.

Tabela 1 Literatura relacionada ao emprego de nanoestruturas de TiO₂ como suporte catalítico em células a combustível de líquido direto

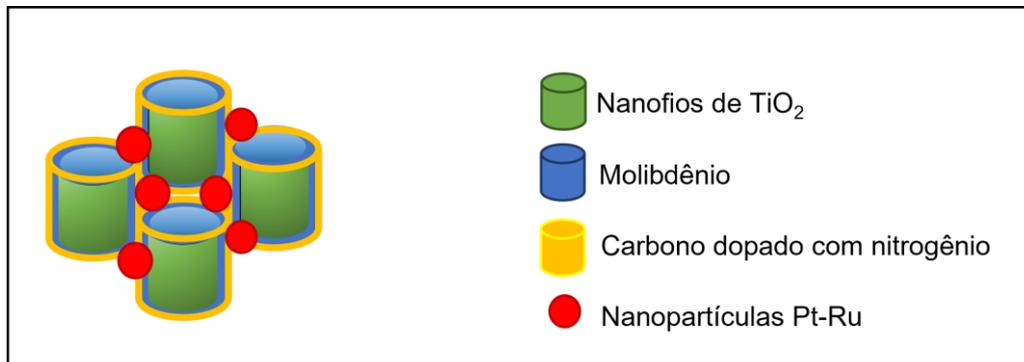
Metal	% metal	Suporte catalítico	Morfologia do TiO₂	Combustível; []/ mol L⁻¹	Eletrólito; []/ mol L⁻¹	Referência
Pt-Ru	20	N-C-Mo-TiO ₂	Nanofios	Metanol; 0,5	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Zhang <i>et al.</i> , 2020 ³⁸
Pt	20	C-TiO ₂	Nanotubos	Metanol; 0,5	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Sui <i>et al.</i> , 2014 ¹³⁹
Pd	-	CuO-TiO ₂	Nano-agulhas	Metanol; 1,0	NaOH; 0,5	Xu <i>et al.</i> , 2015 ⁴⁰
Pt	-	TiO ₂	Nanotubos	Metanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Li <i>et al.</i> , 2019 ¹⁴⁰
Pt-Ru	60	Nb-TiO ₂	Nanopartículas	Metanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Fuentes <i>et al.</i> , 2011 ¹⁴¹
Pt	10	C-TiO ₂	Nanopartículas	Metanol; 0,5	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Ruiz-Camacho <i>et al.</i> , 2014 ¹⁴²
Ni-B	60	TiO ₂	Nanotubos	Metanol; 0,5	KOH; 1,0	Cao <i>et al.</i> , 2010 ¹⁴³
Pt	10	C-TiO ₂	Nanotubos	Metanol; 1,0	HClO ₄ ; 1,0	Xiao <i>et al.</i> , 2011 ¹⁴⁴
Pt	20	PANI/TiO ₂ -C	Nanopartículas	Metanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Yang <i>et al.</i> , 2015 ¹⁴⁵
Pt	-	TiO ₂ -rGO	Nanopartículas	Metanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Xia <i>et al.</i> , 2012 ¹⁴⁶
Pt	15	TiO ₂ -GN	Nanopartículas	Metanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Zhang <i>et al.</i> , 2017 ¹⁴⁷
Pt	-	TiO ₂ -C	Nanopartículas	Metanol; 0,5	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Fan <i>et al.</i> , 2013 ¹⁴⁸
ZnO	-	TiO ₂	Nanofibras	Etanol; 3,0	KOH; 1,0	Tolba <i>et al.</i> , 2015 ¹⁴⁹
Pt	-	CP-TiO ₂	Nanofilmes	Etanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Wang e Mohamedi, 2017 ³⁹
Pt	20	Ir-TiO ₂	Nanobastões	Etanol; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Huynh <i>et al.</i> , 2021 ¹⁵⁰
Pt-Ag	20	TiO ₂	Nanocristais	Metanol; 0,1	NaOH; 0,5	Wu <i>et al.</i> , 2020 ¹⁵¹
Pd	50	TiO ₂ -C	-	Glicerol; 1,0	KOH; 1,0	Pereira <i>et al.</i> , 2022 ¹⁵²
Pd	-	TiO ₂ -Ni-CeO ₂	Nanotubos	Metanol; 1,0	KOH; 1,0	Xu <i>et al.</i> , 2022 ¹⁵³
Ni	8	TiO ₂	Nanotubos	Metanol; 1,0	KOH; 1,0	Haskul <i>et al.</i> , 2020 ¹⁵⁴

Fonte: Elaborado pela autora

Conforme mencionado anteriormente, diversos fatores influenciam a eficiência de eletro-oxidação de um álcool. Dentre eles, a morfologia do suporte catalítico afeta a interação metal-suporte, influenciando significativamente na dispersão e na condutividade do catalisador^{39,40,139,141,144,149}. Estudos têm demonstrado que a atividade de nanoestruturas de TiO₂ empregadas como suporte catalítico melhora em materiais híbridos que utilizam de carbono em diferentes formas nanoestruturadas^{39,139}. Esses híbridos têm sido estudados com a finalidade de aumentar a condutividade do suporte catalítico.

No trabalho de Zhang e colaboradores³⁸, nanofios de TiO₂ foram funcionalizados com Mo e revestidos com carbono funcionalizado com nitrogênio, por meio de pré-carbonização in situ pelo método hidrotérmico, para ser empregado como suporte de Pt e Ru e avaliado na eletro-oxidação do metanol. A Figura 7 exibe a representação da estrutura do material sintetizado. Como meio comparativo, o método de preparação do suporte sem funcionalização com Mo também foi testado.

Figura 7. Representação da estrutura do eletrocatalisador Pt-Ru/TiO₂-C-N sintetizado via método hidrotérmico



Fonte: Adaptado de Zhang e colaboradores³⁸

Nesse estudo, o catalisador bimetálico apresentou um carregamento de 20% em massa de Pt-Ru em uma proporção 1:1, com o Ru atuando como catalisador auxiliar. As nanopartículas de Pt formadas na estrutura estavam nas formas de Pt⁰, Pt⁴⁺ e Pt²⁺, sendo a Pt em sua forma metálica a que apresentou maior estabilidade como catalisador. Ambos os materiais sintetizados, com e sem funcionalização com Mo, apresentaram alta cristalinidade e predominância da fase anatase. Análises de TEM mostraram que o tamanho de partícula e distribuição das nanopartículas bimetálicas foram mais uniformes no catalisador funcionalizado, enquanto o catalisador sem a funcionalização com Mo apresentou maior aglomeração local. A

espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou que o Mo estava presente no catalisador em equilíbrio com dois estados de valência mistos, Mo^{6+} e Mo^{5+} , permitindo um efeito doador de elétrons do Mo para as nanopartículas de Pt. Esse fato aumentou a interação eletrônica entre o suporte modificado e o catalisador. O nitrogênio piridínico forneceu os principais sítios ativos para a nucleação de nanopartículas de Pt, melhorando a ancoragem e prevenindo a migração e aglomeração das nanopartículas durante o envelhecimento. Considerando que a formação de espécies intermediárias como o monóxido de carbono (CO) é indesejável, pois envenenam a Pt e diminuem a eficiência do catalisador, observou-se que, na eletro-oxidação do metanol, o catalisador contendo Mo mostrou uma maior densidade de corrente, indicando que a modificação melhorou a resistência ao envenenamento por CO. A durabilidade dos materiais, avaliada por cronoamperometria (CA), mostrou que a densidade de corrente do catalisador funcionalizado foi consideravelmente maior durante o teste. Concluiu-se que o catalisador funcionalizado apresentou melhora significativa na atividade e estabilidade eletrocatalítica devido ao efeito sinérgico da doação de elétrons de Mo e N para as nanopartículas de Pt, resultando em uma maior estabilidade e atividade do material. Além disso, os bons resultados eletroquímicos foram influenciados pela combinação das propriedades dos nanofios de TiO_2 e do carbono, gerando uma alta interação metal-suporte

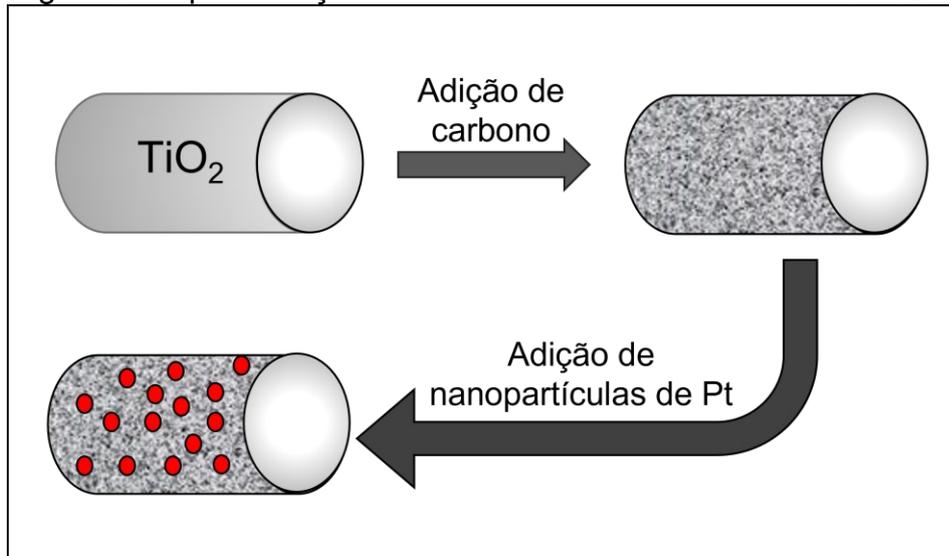
Enquanto Zhang e colaboradores³⁸ avaliaram o efeito de nucleação e doação de elétrons do suporte catalítico, Yang e colaboradores¹⁴⁵ também analisaram os efeitos sinérgicos da Pt com a polianilina (PANI). O polímero foi empregado para funcionalizar o suporte híbrido de TiO_2 -C visando melhorar a atividade e estabilidade eletrocatalítica na eletro-oxidação do metanol. Como comparação, os autores também avaliaram a eficiência do eletrocatalisador Pt/ TiO_2 -C sem a funcionalização com PANI. O método empregado de síntese utilizado foi a redução química em soluções aquosas e a formação da fase anatase do TiO_2 foi predominante nos materiais. Análises de TEM mostraram que, sem PANI, a dispersão das nanopartículas de Pt foi desigual e houve aglomeração das nanopartículas. Com a funcionalização, a dispersão das nanopartículas foi significativamente melhorada devido à ligação de coordenação entre a Pt e o N do grupo imina da PANI. A doação de elétrons do N para Pt, favoreceu a redução de Pt^{4+} para Pt^0 , evitando dessa

forma a aglomeração das nanopartículas. Além disso, a PANI forneceu centros de nucleação para a Pt, permitindo firme ancoragem no suporte TiO₂-C.

Os testes eletroquímicos para oxidação do metanol mostraram que o eletrocatalisador funcionalizado apresentou maior ECSA, melhor atividade e maior densidade de corrente máxima. Em testes de estabilidade a longo prazo o eletrocatalisador contendo PANI demonstrou maior estabilidade após 1.000 ciclos. A melhor atividade e estabilidade foram atribuídas à boa dispersão do metal nobre sobre o suporte devido a presença de PANI, que minimizou o envenenamento de Pt e facilitou a dissociação das moléculas de água gerando -OH adsorvida durante a reação. Além disso, a PANI acelerou a oxidação dos intermediários da reação do álcool para CO₂.

Por outro lado, Sui e colaboradores¹³⁹ também empregam TiO₂ e carbono nanoestruturado como suporte catalítico para Pt. Os eletrocatalisadores foram preparados pelo método poliol assistido por microondas (Pt/C-TiO₂), onde o TiO₂ foi avaliado em duas morfologias: nanopartículas e nanotubos. Além disso, o eletrocatalisador apenas com TiO₂ (Pt/TiO₂) também foi avaliado. Os resultados mostraram que as distribuições de nanopartículas metálicas foram mais uniformes no material contendo carbono. O carbono entre os nanotubos de TiO₂ desempenhou um papel de ligação, enquanto o carbono na superfície gerou a interface trifásica, (junção dos nanotubos de TiO₂ e do carbono) favorecendo o depósito uniforme das nanopartículas de Pt nos limites dos suportes mistos. A Figura 8 ilustra o processo de síntese e a geração da interface trifásica TiO₂-C para a inserção das nanopartículas de Pt.

Figura 8. Representação da síntese do electrocatalisador Pt/TiO₂-C



Fonte: Adaptado de Sui e colaboradores¹³⁹

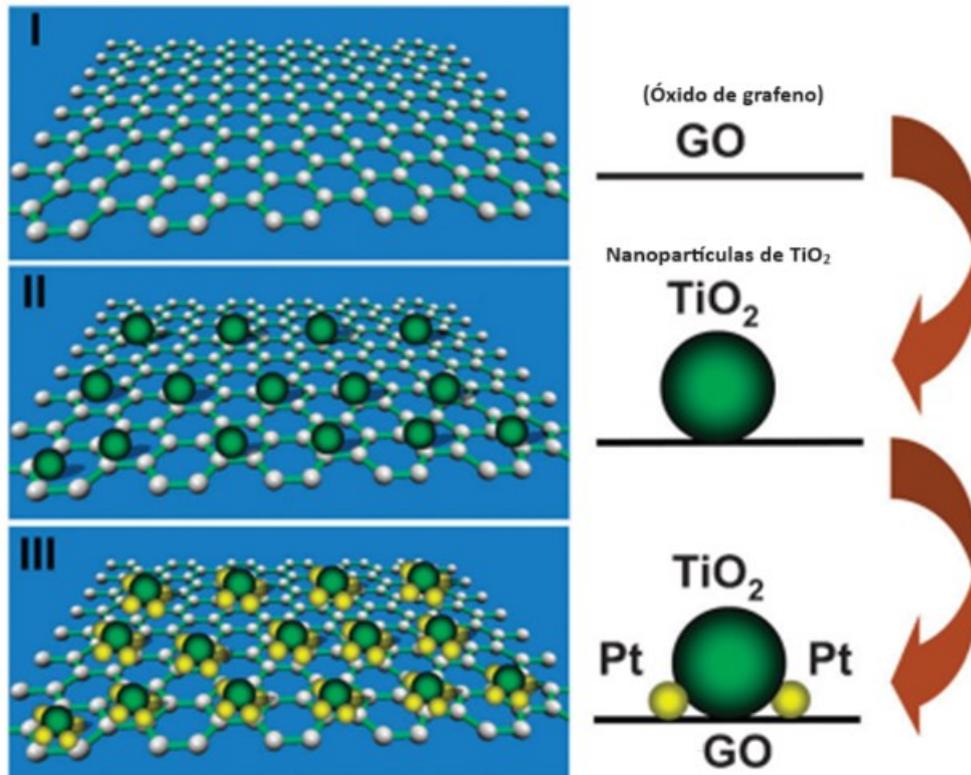
Na eletro-oxidação do metanol, os electrocatalisadores preparados e o Pt/C comercial foram comparados. O suporte formado por carbono e nanotubos de TiO_2 apresentou maior densidade de corrente de pico e melhor estabilidade após 1.000 ciclos. A melhora no desempenho foi atribuída à boa interação metal-suporte e à melhor condutividade eletrônica dos nanotubos de TiO_2 , que reduziram a resistência interna da reação. Além disso, o envenenamento por CO nos locais ativos de Pt foi reduzido usando nanotubos em vez de nanopartículas, demonstrando que os nanotubos de TiO_2 têm melhor condutividade eletrônica. Os autores sugerem que catalisadores de Pt/C- TiO_2 que empregam TiO_2 nanotubular podem ser desenvolvidos projetando a estrutura e a composição dos suportes, dado que a morfologia da nanoestrutura é crucial para a eficiência electroquímica.

No trabalho de Xiao e colaboradores¹⁴⁴, nanopartículas de TiO_2 na fase anatase foram empregadas como matéria-prima para sintetizar diferentes nanoestruturas (nanobastões, nanotubos com e sem calcinação, e nanopartículas) pelo método hidrotérmico misturando-as com o catalisador Pt/C em uma proporção 4:1 (Pt/C: TiO_2) para avaliar a eletro-oxidação de metanol e etanol. A percentagem de Pt em massa foi de 10%. As diferentes morfologias de TiO_2 foram avaliadas como suporte catalítico devido sua capacidade de alterar a dispersão e interação metal-suporte, afetando a condutividade do electrocatalisador e a eficiência geral da célula electroquímica^{27,103,105}.

Considerando que a eletro-oxidação do álcool produz uma grande quantidade de prótons, estudos de condutividade foram realizados para comparar as habilidades de condução protônica dos diferentes nanomateriais de TiO_2 , tanto com quanto sem calcinação. Esse estudo é importante, pois a geração de vacâncias na estrutura do TiO_2 aumenta a condução protônica do material, ou seja, a condutividade de íons H^+ . Isso resulta em um maior teor de água na estrutura, o que auxilia na aceleração da oxidação do álcool. Diante disso, observou-se que a calcinação não influenciou significativamente a condutividade de prótons dos nanomateriais e que ambos os nanotubos, com e sem calcinação, apresentaram alta condutividade. Contudo, os nanotubos calcinados apresentaram uma maior área superficial. Nos testes de eletro-oxidação, a corrente de oxidação do metanol aumentou com a adição dos diferentes eletrocatalisadores com TiO_2 , no entanto, a corrente de oxidação do etanol não apresentou aumento significativo. Nas medidas de CA, os nanotubos calcinados e nanopartículas de TiO_2 não influenciaram notavelmente a densidade da corrente de eletro-oxidação do metanol. Em contraste, os outros nanomateriais aumentaram a densidade de corrente devido a presença do TiO_2 . Na eletro-oxidação do etanol, os nanomateriais de TiO_2 não mostraram influência notável no aumento da densidade de corrente, possivelmente devido à incapacidade de promover efetivamente a cisão C-C, limitando seu efeito co-catalítico.

Xia e colaboradores¹⁴⁶ relataram a síntese de um eletrocatalisador para a oxidação do metanol, formado por nanopartículas de Pt uniformes depositadas em torno das bordas de nanopartículas de TiO_2 e nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) por meio de um processo poliol. A Figura 9 representa a estrutura do eletrocatalisador sintetizado.

Figura 9. Representação esquemática da síntese do eletrocatalisador Pt/TiO₂-rGO para o emprego na eletro-oxidação do metanol



Fonte: Adaptado de Xia e colaboradores¹⁴⁶

Os resultados eletroquímicos demonstram que o eletrocatalisador Pt/TiO₂-rGO apresentou uma estabilidade e atividade eletrocatalítica significativamente superior quando comparado ao eletrocatalisador sem a presença de TiO₂ (Pt/rGO). Na avaliação da estabilidade a longo prazo, ambos os materiais apresentaram uma rápida queda inicial da corrente, atribuída à formação de espécies intermediárias durante a oxidação do metanol. No entanto, o eletrocatalisador Pt/TiO₂-rGO exibiu uma taxa de deterioração menor. Os autores atribuíram o bom desempenho desse eletrocatalisador à maior capacidade das nanopartículas de TiO₂ de absorver oxigênio, promovendo a oxidação de intermediários a CO₂. Eles ainda consideram que a estrutura e as propriedades de superfície do material híbrido, com nanopartículas de TiO₂ uniformemente dispersas, aumentam a resistência à oxidação e corrosão, melhorando a durabilidade dos materiais e prevenindo a aglomeração de grafeno. O grafeno, por sua vez, fornece uma alta área superficial e aumenta a condutividade elétrica, enquanto a estrutura de junção trifásica de Pt/TiO₂-rGO pode gerar um efeito sinérgico, melhorando significativamente o desempenho eletrocatalítico. Sui e colaboradores¹³⁹ também citam em seu trabalho

a formação da estrutura trifásica como um dos fatores responsáveis pelo melhor desempenho do material sintetizado. Zhang e colaboradores³⁸ e Yang e colaboradores¹⁴⁵ destacam os efeitos sinérgicos entre metal e suporte como importantes para a melhoria da condutividade do eletrocatalisador.

Seguindo essa linha de pesquisa, Zhang e colaboradores¹⁴⁷ empregaram nanofolhas de grafeno em conjunto com TiO_2 como suporte catalítico para a Pt em uma célula a combustível de metanol direto. O catalisador Pt/GN- TiO_2 , sintetizado por mistura ultrassônica com diferentes razões mássicas. Comparado com os catalisadores Pt/GN e Pt/C comercial, a atividade eletrocatalítica do Pt/GN- TiO_2 foi maior e os potenciais de início da eletro-oxidação do metanol indicaram que esse material exibiu um deslocamento fortemente negativo em comparação com os demais catalisadores. Testes de longo prazo (300 ciclos) demonstraram que Pt/GN- TiO_2 apresentou excelente densidade de corrente de pico e maior atividade eletrocatalítica, acompanhada por uma taxa de decaimento mais lenta. Isso evidencia que o acoplamento com as nanopartículas de TiO_2 pode melhorar significativamente a estabilidade das nanopartículas de Pt. Esses resultados foram atribuídos à interação relativamente forte e ao efeito sinérgico entre as nanopartículas de Pt e as nanopartículas de TiO_2 .

A interação forte entre metal e suporte resulta na transferência de elétrons do metal para o suporte, diminuindo a energia de ligação entre CO adsorvido e a superfície de Pt, aumentando a atividade eletrocatalítica. Além disso, o TiO_2 favorece a adsorção de espécies -OH, que interagem com o CO adsorvido na superfície de Pt, formando CO_2 e liberando os sítios ativos da superfície metálica, promovendo a oxidação do metanol. Xia e colaboradores¹⁴⁶ destacam a capacidade de TiO_2 de diminuir o envenenamento do catalisador de metal nobre pela facilidade de adsorção de -OH do suporte. Yang e colaboradores¹⁴⁵ também relatam que o TiO_2 funcionalizado com PANI diminui o envenenamento do catalisador de Pt e acelera a formação de CO_2 .

Fan e colaboradores¹⁴⁸ investigaram catalisadores de Pt dispersos no suporte de TiO_2 para aplicação em reações de oxidação de álcoois, revelando que a remoção de óxidos da superfície de Pt é significativamente promovida no substrato de TiO_2 . O material híbrido TiO_2 -C, composto por TiO_2 rutilo e carbono grafitico, revelou um potencial de início da eletro-oxidação do metanol mais negativo quando utilizado o catalisador Pt/ TiO_2 -C, em comparação com Pt/C e Pt/ TiO_2 . Isso sugere

que o suporte $\text{TiO}_2\text{-C}$ facilita a remoção de CO adsorvido na superfície do metal. Esse mesmo comportamento foi observado no estudo de Zhang e colaboradores¹⁴⁷, onde foi mencionado que o TiO_2 atua de forma positiva na redução do envenenamento do catalisador por CO e outros intermediários. Ao avaliar a estabilidade de $\text{Pt/TiO}_2\text{-C}$ por meio da CA, os autores obtiveram que a densidade de corrente foi maior do que para os demais eletrocatalisadores, atribuindo isso à estabilidade inerente de TiO_2 em ambiente ácido e oxidativo e a melhor tolerância de superfícies de Pt ao envenenamento por CO e outros intermediários.

Wang e Mohamedi³⁹ investigaram o uso de estruturas hierarquicamente organizadas de nanomateriais de TiO_2 sintetizadas por deposição por *laser* pulsado alinhadas verticalmente em substrato de papel carbono (CP) feito de microfibras de carbono, como suporte para Pt na eletro-oxidação de etanol. Os estudos mostraram que os filmes de TiO_2 formados forneceram densidades de corrente maiores e aumentaram a eletroatividade e a durabilidade do eletrocatalisador de Pt. A presença de TiO_2 não atua apenas melhorando a dispersão das nanopartículas de Pt, mas também contribui para aumentar a atividade catalítica através da modificação da estrutura eletrônica de Pt.

Com base nos estudos citados, a combinação de nanoestruturas de TiO_2 e carbono é favorável para a fabricação de um suporte catalítico. O emprego de carbono melhora o contato elétrico e a densidade de corrente de pico entre o eletrodo e as nanopartículas de metal nobre devido a sua alta condutividade. A presença de TiO_2 é fundamental para estabilidade a longo prazo dos eletrocatalisadores, pois diminui o envenenamento e estabiliza as partículas do catalisador contra o crescimento e aglomeração, devido a uma interação mais forte e, portanto, menor mobilidade do catalisador sobre TiO_2 ^{48,155}. Além disso, a presença de TiO_2 aumenta a ECSA proporcionando mais sítios ativos disponíveis para as reações na superfície do material e considera-se que o TiO_2 modifica favoravelmente as características estruturais e eletrônicas^{128,142}.

Ao realizar um levantamento de dados sobre sistemas empregados na eletro-oxidação do glicerol, observa-se uma escassez de trabalhos na literatura que utilizam nanoestruturas de TiO_2 como suporte catalítico, como listado na Tabela 2. Em contraste, o carbono nanoestruturado é predominantemente empregado como suporte, como evidenciado nos estudos de Ning e colaboradores, que utilizaram CNT funcionalizados com N¹²⁹ e S¹⁰⁸. Além disso, os estudos investigam uma

variedade de catalisadores de metal nobre, incluindo Pt, Au, Pd e Ag, usados tanto individualmente quanto combinados entre si e com catalisadores de metais não nobres como bismuto (Bi)⁹⁶ e níquel (Ni)¹⁰⁴. Notavelmente, há uma ênfase considerável no uso de catalisadores a base de Au. A concentração de glicerol empregada varia de 0,1 a 1,0 mol L⁻¹, sendo o meio básico o mais comumente avaliado, frequentemente utilizando KOH como eletrólito.

Buscando materiais que empregam o Au como catalisador, juntamente com nanoestruturas semelhantes ao TiO₂, pode-se citar o trabalho de Zhang e colaboradores⁹⁸, que empregaram Au/C-CeO₂ na oxidação eletrocatalítica do glicerol. Neste estudo, a adição de nanopartículas de CeO₂ no catalisador Au/C melhorou significativamente o desempenho catalítico para a oxidação de glicerol, além de exercer um efeito anti-envenenamento sobre o CO.

Por outro lado, Pereira e colaboradores¹⁵² avaliaram o efeito da inserção de TiO₂ no eletrocatalisador Pd/TiO₂-C na reação de eletro-oxidação do glicerol, comparando-o com o eletrocatalisador Pd/C. Ambos os eletrocatalisadores foram preparados pelo método de redução de borohidreto de sódio. Medidas de CV em meio básico revelaram que a oxidação do glicerol iniciou em potencial mais baixo ao empregar o eletrocatalisador Pd/TiO₂-C. Além disso, as medidas de CA indicaram que os valores de corrente para o eletrocatalisador Pd/TiO₂-C foram quase duas vezes maiores do que para o eletrocatalisador Pd/C. Esses resultados sugerem que a presença do TiO₂ na estrutura está associada a um maior desempenho eletroquímico, atribuído à sinergia entre o TiO₂ e o Pd, bem como a maior formação de espécies oxigenadas na estrutura do eletrocatalisador. Essas espécies oxigenadas permitiram a oxidação de CO adsorvido na superfície do Pd, contribuindo para uma maior eficiência. Em contraste, o desempenho eletroquímico reduzido do eletrocatalisador Pd/C foi explicado pela resistividade desse material, que dificultou a difusão do glicerol através da camada catalítica. Os autores concluíram que a melhoria do sistema catalítico está relacionada ao papel do TiO₂ em facilitar a oxidação do glicerol na superfície do catalisador Pd.

Tabela 2. Estudos realizados com eletrocatalisadores na eletro-oxidação de glicerol em células a combustível de líquido direto

Metal	Suporte catalítico	Concentração de glicerol / mol L ⁻¹	Eletrólito; Concentração / mol L ⁻¹	Referência
Au	-	1,0	KOH; 1,0	Zhang <i>et al.</i> , 2012 ¹¹⁵
Pd-Ag	NTC	0,1	KOH; 1,0	Benipal <i>et al.</i> , 2017 ¹⁷
Ag	C (nanocápsula)	1,0	KOH; 2,0	Wang <i>et al.</i> , 2014 ¹⁵⁶
Au	CeO ₂ -C	1,0	KOH; 1,0	Zhang <i>et al.</i> , 2016 ⁹⁸
Au-Pd	C (nanofibras)	0,5	NaOH; 0,5	Yahya <i>et al.</i> , 2019 ¹⁶
Sn-Pt, Ni-Pt e Ru-Pt	NTC	0,5	NaOH; 1,0	Silva <i>et al.</i> , 2017 ¹⁰⁴
Au, Au-Ni e Au-Ag	C (Vulcan)	1,0	NaOH; 5,0	Sangkheaw <i>et al.</i> , 2020 ⁹⁹
Pt	S-NTC	1,0	KOH; 1,0	Ning <i>et al.</i> , 2019 ¹⁰⁸
Au-Ag	C (Vulcan)	0,1	NaOH; 0,1	Gomes <i>et al.</i> , 2014 ¹⁵⁷
Pt	-	1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,5	Holm <i>et al.</i> , 2016 ⁹⁰
Pt-Bi, Pd-Bi e Au-Ag	C (Vulcan)	1,0	KOH; 4,0	Santos <i>et al.</i> , 2020 ⁹⁶
Pt	N-NTC	1,0	KOH; 1,0	Ning <i>et al.</i> , 2015 ¹²⁹
Pt-Au	C (Vulcan)	0,1	KOH; 0,1	Lertthahan <i>et al.</i> , 2017 ¹⁵⁸
Au	-	0,5	KOH; 1,0	Velázquez-Hernández <i>et al.</i> , 2020 ¹⁵⁹
Au	C (Vulcan)	0,1	KOH; 0,1	Zhang <i>et al.</i> , 2014 ¹¹²
Pt-Cu	C (poroso)	1,0	KOH; 1,0	Park <i>et al.</i> , 2023 ¹⁶⁰
Au	C (papel-carbono)	0,1	NaOH; 0,1	Xie <i>et al.</i> , 2023 ¹⁶¹
Pt-Ru	-	1,0	KOH; 1,0	Ren <i>et al.</i> , 2022 ¹⁶²
Pt	NTC	1,0	KOH; 1,0	Ming <i>et al.</i> , 2023 ¹⁶³
Ni-Au	-	0,1	KOH; 1,0	Houache <i>et al.</i> , 2021 ¹⁶⁴
Pd	TiO ₂ -C	1,0	KOH; 1,0	Pereira <i>et al.</i> , 2022 ¹⁵²

Fonte: Elaborado pela autora

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e otimizar a síntese de nanotubos de dióxido de titânio pelo método hidrotérmico e avaliar sua eficácia como suporte catalítico para nanopartículas de ouro, tanto em combinação com materiais carbonáceos quanto funcionalizados com molibdênio, visando sua aplicação em células a combustível de líquido direto.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Avaliar diferentes temperaturas e tempos de tratamento na síntese dos nanotubos de dióxido de titânio empregando o método hidrotérmico;
- (ii) Realizar um planejamento fatorial completo e um planejamento Doehlert para avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo na obtenção dos nanotubos de dióxido de titânio;
- (iii) Caracterizar os materiais de dióxido de titânio sintetizados, avaliando sua morfologia e área superficial, e correlacionar esses parâmetros com as condições de síntese;
- (iv) Verificar a eficiência condutora das estruturas de dióxido de titânio sintetizadas;
- (v) Aumentar a condutividade dos suportes catalíticos pela funcionalização dos nanotubos de dióxido de titânio com molibdênio e pela combinação das estruturas de dióxido de titânio com materiais carbonáceos;
- (vi) Sintetizar eletrocatalisadores utilizando uma metodologia que favoreça o crescimento de nanopartículas de ouro sobre os suportes;
- (vii) Caracterizar os materiais sintetizados utilizando diversas técnicas físicas, químicas e eletroquímicas para uma melhor compreensão de sua estrutura com as respostas eletroquímicas;
- (viii) Avaliar a atividade catalítica dos diferentes eletrocatalisadores sintetizados na reação de oxidação do glicerol, empregando eletrodos de trabalho modificados;
- (ix) Avaliar o efeito da variação da concentração do eletrólito na eficiência da reação;
- (x) Estudar a estabilidade dos eletrocatalisadores na reação de oxidação do glicerol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho de doutorado foi realizado no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados e Catalíticos (LaSiNC) que localiza-se no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.1 MATERIAIS

Os reagentes, solventes e equipamentos necessários para as sínteses e testes eletroquímicos estão listados a seguir:

- TiO_2 Degussa P25 comercial, 75% anatase e 25% rutilo (Evonik);
- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (ROT26270813 - CTNano, UFMG);
- Grafeno comercial (2DM Xtra Performance Graphene);
- Hidróxido de sódio (Fmaia);
- Hidróxido de potássio (Neon);
- Hidróxido de amônio P.A. (Synth);
- Ácido clorídrico 37% (Neon);
- Ácido nítrico 67% (Analyticals);
- Ácido cloroáurico (Sigma-Aldrich);
- Cloreto de potássio (Neon);
- Ferrocianeto de potássio trihidratado (Sigma-Aldrich);
- Ferricianeto de potássio (Synth);
- Glicerol $\geq 99,5\%$ (Vetec);
- Citrato de sódio diidratado 99% (Sigma-Aldrich);
- Álcool etílico absoluto P.A. (Lafan Química Fina Ltda);
- Molibdato de amônio P.A. (Quimibrás Indústrias Químicas S.A.);
- Polivinilpirrolidona (PVP40 – Sigma-Aldrich);
- Nafion® 117 (Sigma-Aldrich);
- Alumina 0,3 e 1,0 μ (Mícron Scientific);
- Agitador magnético (IKA);
- Mufla (Fornos Jung Ltda);

- Centrífuga para tubos de 15 mL (Centribio, Brasil);
- Centrífuga para tubos de 50 mL (Daiki);
- Estufa (Fanem);
- Balança analítica de precisão (Shimadzu, Japão);
- Potenciostato (PalmSens 4);
- Eletrodo de trabalho de carbono vítreo;
- Fio de platina;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl saturado;
- Micropipetadores 0,1-10 e 20-200 μL (Labmate);
- Micropipetador de 1000 μL (Digipet)

4.2 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

A síntese dos nanotubos de dióxido de titânio foi baseada no método desenvolvido por Kasuga e colaboradores⁵³. Inicialmente 3 g de TiO_2 comercial (Degussa P25) foram adicionados em tubo de teflon juntamente com 100 mL de uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} . A mistura foi agitada durante 1 h, sem aquecimento. Após homogeneização, o tubo de teflon foi tampado e submetido a um tratamento hidrotérmico em uma mufla, sendo realizados estudos de temperatura e tempo de reação. Após, o material foi lavado com HCl 0,1 mol L^{-1} até pH 1 e em seguida, com água deionizada até obter um pH em torno de 5. O material foi separado por centrifugação e seco a uma temperatura de 80 °C por 24 h, em estufa.

4.2.1 Otimização da etapa hidrotérmica da síntese de nanotubos de dióxido de titânio

Um planejamento fatorial 2^2 , com triplicata do ponto central, foi realizado na etapa de triagem para avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo na obtenção de nanotubos, visando obter materiais com elevada área superficial. Os fatores e níveis empregados no planejamento fatorial completo estão detalhados na Tabela 3. O valor “-1” representa o nível mínimo de um fator, enquanto “+1” representa o nível máximo do mesmo. O ponto central “0” representa a média de um fator e foi realizado em triplicata para avaliar o erro experimental. Desse modo, as

sínteses realizadas nessa etapa foram: 110 °C e 12 h, 110 °C e 24 h, 130 °C e 18 h (em triplicata), 150 °C e 12 h, 150 °C e 24 h. A resposta avaliada no planejamento foi a área superficial específica, medida em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, sendo realizada a análise por adsorção-dessorção de nitrogênio, empregando o método BET.

Tabela 3. Planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata do ponto central utilizado para triagem da etapa hidrotérmica da síntese

Variáveis	Mínimo (-1)	Máximo (+1)	Ponto central (0)
Temperatura, °C	110	150	130
Tempo, h	12	24	18

Fonte: Elaborado pela autora

Após verificar que a temperatura e tempo eram variáveis estatisticamente significativas, as condições de trabalho ótimas foram otimizadas utilizando a metodologia de superfície de resposta. O design Doehlert foi empregado, e a desejabilidade global foi aplicada às respostas de área superficial específica e morfologia. Para avaliar o erro experimental, um ponto central foi realizado em triplicata. A Tabela 4 apresenta os níveis mínimo, máximo e central de temperatura e tempo avaliadas. Na etapa de otimização as sínteses realizadas foram: 100 °C e 36 h, 110 °C e 24 h, 110 °C e 48 h, 120 °C e 36 h (em triplicata), 130 °C e 24 h, 130 °C e 48 h, 140 °C e 36 h.

O cálculo da desejabilidade global (D) é realizado determinando a desejabilidade individual (d_i) da área superficial específica e da morfologia visando maximizar as respostas desejadas. A d_i para a área superficial específica foi calculada usando a Equação 6, onde y_i representa a medida, L é a menor resposta aceitável observada, T é a maior resposta aceitável observada. Neste caso, para a maior área superficial foi atribuído um valor de desejabilidade de 1, enquanto a menor foi atribuída um valor de 0. Quanto à morfologia obtida a partir da análise por FESEM, para os materiais sem nanotubos foi atribuído um valor de desejabilidade individual de 0; para aqueles com morfologia de nanotubos, foi atribuído um valor individual igual a 1; e para aqueles com uma mistura de nanotubos e outras morfologias foi atribuído um valor individual de 0,5. A média geométrica da d_i foi então empregada para calcular a D utilizando a Equação 7, onde m corresponde ao número de respostas analisadas no processo de otimização.

$$d_i = \begin{cases} 0, & \text{if } y_i = L \\ \frac{(y_i - L)}{(T - L)}, & \text{if } L < x < T \\ 1, & \text{if } y_i = T \end{cases} \quad (\text{Equação 6})$$

$$D = \sqrt[m]{d_{i_1} * d_{i_2} \dots d_{i_m}} \quad (\text{Equação 7})$$

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar o modelo proposto, demonstrando a falta de ajuste e a significância do modelo ajustado. Os dados experimentais e as superfícies de resposta foram processados por meio do programa Statistica® 13.5 (Statsoft, Tulsa, EUA).

Tabela 4. Matriz do planejamento Doehlert referente à etapa de otimização da temperatura e do tempo empregados na fase hidrotérmica da síntese de nanotubos de TiO₂

Variáveis	Nível dos fatores						
	-1	-0,866	-0,5	0	+0,5	+0,866	+1
Temperatura/ °C	100	-	110	120	130	-	140
Tempo/ h	-	24	-	36	-	48	-

Fonte: Elaborado pela autora

No total, nesse estudo, foram sintetizados 16 nanomateriais de TiO₂, os quais foram nomeados como TiO₂ (T-t) onde T representa a temperatura e t o tempo de síntese. Dentre os nanomateriais sintetizados, o TiO₂(120-36) foi selecionado para dar segmento aos testes.

4.3 PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS: NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO-NANOTUBOS DE CARBONO COMERCIAL E NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO-NANOFOLHAS DE GRAFENO COMERCIAL

Os suportes catalíticos foram preparados através de um processo simples de mistura ultrassônica, com base em estudos anteriores de Zhang e colaboradores¹⁴⁷ e Sui e colaboradores¹³⁹. Para isso, inicialmente foram avaliadas três proporções

diferentes de nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_{2(120-36)}$) e nanotubos de carbono comercial (CNT), sendo elas, 1:1, 1:3 e 1:6 (m/m). As massas correspondentes de cada material estão apresentadas na Tabela 5.

O processo de preparo dos suportes catalíticos consistiu em medir as massas de $\text{TiO}_{2(120-36)}$ e CNT em papel manteiga, seguido de mistura e maceração em um cadinho. Em seguida, o material foi transferido para um balão de fundo redondo de 50 mL e adicionado 25 mL de álcool etílico absoluto. A mistura foi submetida a ultrassom de banho por 1 hora, seguido de agitação mecânica por mais 1 hora, sem aquecimento. Posteriormente, o material foi transferido para um béquer e aquecido a $130\text{ }^\circ\text{C}$ para a total evaporação do álcool, resultando no híbrido $\text{TiO}_{2(120-36)}$ -CNT em pó.

Como forma comparativa, o híbrido formado por $\text{TiO}_{2(120-36)}$ e nanofolhas de grafeno (GN) também foi preparado na proporção 1:1 (m/m) obtendo $\text{TiO}_{2(120-36)}$ -GN.

Tabela 5. Massas de nanotubos de TiO_2 , NTC e GN utilizadas para o preparo dos suportes catalíticos nas proporções 1:1, 1:3 e 1:6 (m/m)

Proporção (m/m)	Massa de TiO_2/ mg	Massa de NTC/ mg	Massa de GN/ mg
1:1	20	20	20
1:3	20	60	-
1:6	20	100	-

Fonte: Elaborado pela autora

4.4 DOPAGEM DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM MOLIBDÊNIO

O processo de dopagem de $\text{TiO}_{2(120-36)}$ com molibdênio, resultando no composto Mo- $\text{TiO}_{2(120-36)}$, foi realizado com base em trabalhos anteriores de Esfahani e colaboradores^{8,122}. Inicialmente, 150 mg de $\text{TiO}_{2(120-36)}$ foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL contendo uma solução de água ultrapura e álcool etílico absoluto (70:30, v/v) e 3 mg do surfactante PVP. A mistura foi submetida a ultrassom de banho por 30 minutos, seguido de agitação sem aquecimento por 4 horas. Em seguida, 218 mg do precursor molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados à solução para obter a quantidade teórica de 10% em massa de Mo no material e manteve-se o pH controlado em 9 por meio da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). A solução foi submetida novamente a ultrassom de banho por 2 horas, seguido de agitação sem aquecimento por 5 horas, sendo posteriormente

realizada a evaporação total do solvente. Por fim, o pó resultante foi calcinado a 400 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera redutora de H₂:N₂ (5:95%) com uma vazão de 20 mL min⁻¹.

4.5 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES DE OURO

Os eletrocatalisadores de ouro foram sintetizadas pela redução do precursor ácido cloroáurico (HAuCl₄) com citrato de sódio, seguindo o método descrito por Turkevitch¹⁶⁵. Os materiais foram preparados empregando os suportes catalíticos TiO₂(150-24)-GN, TiO₂(120-36)-GN, TiO₂(120-36), GN, Mo-TiO₂(120-36) e Mo-TiO₂(120-36)-GN, sendo então denominados como Au/TiO₂(150-24)-GN, Au/TiO₂(120-36)-GN, Au/TiO₂(120-36), Au/GN, Au/Mo-TiO₂(120-36) e Au/Mo-TiO₂(120-36)-GN.

A síntese foi realizada utilizando 50 mg do respectivo suporte catalítico em 8 mL de uma solução aquosa de citrato trissódico (0,1 mol L⁻¹) em um balão de três bocas de 250 mL. Em seguida, a mistura foi dispersa por ultrassom de banho por 15 minutos e adicionados 90 mL de água ultrapura. O sistema foi aquecido em um sistema de refluxo a 100 °C, e quando a água atingiu o ponto de ebulição, foram adicionados 2 mL da solução aquosa de HAuCl₄ (0,01 mol L⁻¹). O sistema foi mantido a essa temperatura por 5 minutos, e o aquecimento e a agitação magnética foram interrompidos em seguida. Ao atingir a temperatura ambiente, o sólido foi separado por centrifugação a 7.000 rpm durante 10 minutos e lavado quatro vezes com água ultrapura. Por fim, o material foi seco em estufa a 90 °C por 24 horas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.6.1 Espectroscopia de absorção atômica

A determinação do percentual e concentração das nanopartículas de ouro presentes nos eletrocatalisadores foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), utilizando um equipamento de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena), disponível no Laboratório de Espectroscopia de Massas e Atômica (LEMA) da UFSC.

As amostras foram preparadas utilizando 1 mg dos eletrocatalisadores, os quais foram acondicionados em tubos de polipropileno de capacidade de 15 mL e

adicionados 2 mL de uma solução de água régia (HCl:HNO₃, 3:1, v/v). As misturas foram aquecidas por 30 min a 90 °C e, em seguida, mantidas em ultrassom de banho por 10 min a 80 °C. Posteriormente, os tubos foram completados com água ultrapura até o volume de 10 mL. A partir das soluções obtidas, foi realizada a diluição de 5 vezes para obter soluções com concentração de 2 mg L⁻¹ e posterior análise. Para a análise por AAS foi empregada uma curva de calibração com as seguintes concentrações: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹.

4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) com o equipamento JEOL-JEM-1011 e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) utilizando o equipamento JEOL-JSM 6701F. Para as medições no FESEM, utilizou-se uma tensão de aceleração de 5 kV, uma lente para detecção de imagem de elétrons secundários (SEI), e a distância de trabalho empregada foi de 6 mm. O tamanho das partículas e a distribuição de tamanho de cada amostra foram determinados por meio de análise de imagem usando o programa Image J e em seguida utilizado o software Statistica® 13.5 (Statsoft, Tulsa, EUA) para a criação dos histogramas.

O processo de preparo da amostra para as análises de microscopia consistiu na realização de uma dispersão, durante 5 min em ultrassom de banho, de uma pequena quantidade da amostra em álcool isopropílico. Para a análise por TEM, uma gota da dispersão foi depositada sobre uma grade de cobre recoberta com carbono e deixada em repouso para secagem completa. Para a análise por FESEM, uma gota da dispersão foi depositada sobre uma superfície de silício fixada ao suporte com fita de cobre. Por fim, o material foi recoberto com ouro antes da análise. Ambas as microscopias foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

4.6.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio

A área superficial específica (SSA) e o volume de poros foram determinadas utilizando a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando o equipamento

1000e Nova Quantachrome, localizado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI) do Departamento de Química da UFSC. Para as nanoestruturas de TiO₂ foi calculado apenas a SSA, enquanto para os eletrocatalisadores de Au foi calculada a SSA e o volume de poros. Para SSA, foi aplicado o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) para calcular a área superficial específica e o método BJH (Barret, Joyner e Hallenda) para avaliar o volume de poros. E as amostras foram previamente tratadas, para remover qualquer umidade e espécies adsorvidas na superfície dos materiais. Esse tratamento foi realizado a uma temperatura de 150 °C por 1 hora, sob vácuo a pressão de 37 mmHg.

4.6.4 Difração de raios X

A Difração de Raios X (XRD) foi realizada utilizando um difratômetro de raios X de pó Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) localizado no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX) da UFSC. As medidas foram realizadas usando a radiação $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ no intervalo de ângulos 2θ de 15 a 105°, com passo de 0,0668° e tempo de 200 s por passo. Cinco varreduras foram realizadas por amostra para melhorar a estatística dos dados.

As análises dos dados DRX foram realizadas utilizando o Método de Rietveld, implementado no pacote do programa TOPAS¹⁶⁶. A abordagem de parâmetros fundamentais (FPA) foi aplicada para realizar a convolução direta de funções capazes de modelar as contribuições instrumentais do experimento e de funções Duplo-Voigt responsáveis pela modelagem da microestrutura das amostras, incluindo tamanho médio de cristalitos - média volumétrica (L_{vol}), e microdeformação (σ). A qualidade dos ajustes foi monitorada pelos parâmetros de concordância *R-weighted profile* (R_{wp}) e *Goodness of Fit* (GOF).

4.6.5 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

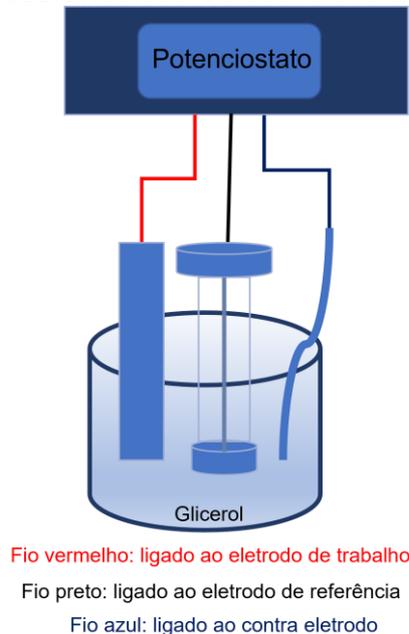
Com a finalidade de avaliar a funcionalização do TiO₂ com molibdênio realizou-se a Espectroscopia da Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) empregando o equipamento da marca Bruker, modelo Alpha, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram previamente secas a 120 °C, em estufa, para eliminação de água

adsorvida na superfície do material e as medidas foram realizadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , em pastilhas de brometo de potássio (KBr).

4.7 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas, compreendendo espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria (CA) foram realizados em sistema de três eletrodos e empregado o Potenciostato PalmSens4 controlado pelo programa P.S.Trace 5.7, como representado na Figura 10.

Figura 10. Representação esquemática de um sistema de três eletrodos utilizados para estudos das reações anódicas ou catódicas de uma célula a combustível



Fonte: Elaborado pela autora

O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo foi empregado um fio de platina. O eletrodo de trabalho, contendo o catalisador de estudo, foi preparado sobre um eletrodo cilíndrico de carbono vítreo (GC) com área geométrica de 0,126 cm^2 . Para esse preparo, foi adicionado 1 mg do material em estudo (eletrocatalisador ou suporte catalítico) em um microtubo, adicionados 7 μL de Nafion™117 e 1 mL de água ultrapura seguido de tratamento por ultrassom de banho por 1 h. Após, foi realizado a deposição de 6 μL da suspensão formada sobre a superfície do eletrodo de GC e levado para a estufa a 60 °C por 20 min para a secagem e formação de um filme fino e homogêneo.

Previamente à deposição da dispersão sobre o eletrodo, realizou-se a limpeza mecânica do GC para remover possíveis impurezas presentes na superfície do eletrodo. Para isso foram utilizados tecidos de polimento e suspensões de Al_2O_3 começando pela de 1,0 μm seguida pela de 0,3 μm . Além disso, os eletrólitos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram previamente purgados, por 10 min, com gás nitrogênio para eliminar oxigênio dissolvido.

4.7.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de EIS foram realizadas juntamente com simulações de circuitos elétricos. A análise foi realizada para todas as nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas, além das misturas $\text{TiO}_2(120-36)$ -NCT (1:1; 1:3 e 1:6, m/m) e $\text{TiO}_2(120-36)$ -GN (1:1, m/m), e os materiais comerciais NTC e GN. Também foram realizadas as medidas de EIS com os eletrocatalisadores: Au/ $\text{TiO}_2(120-36)$ -GN, Au/Mo- $\text{TiO}_2(120-36)$ -GN, Au/ $\text{TiO}_2(150-24)$ -GN, Au/Mo- $\text{TiO}_2(120-36)$, Au/ $\text{TiO}_2(120-36)$ e Au/GN. Como solução eletrolítica, foi empregada uma solução formada por ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio, ambas de concentração 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} . A faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz a 0,01 Hz, com uma amplitude de 10 mV.

Os circuitos elétricos representam um modelo teórico dos fenômenos que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica. Normalmente, um circuito elétrico compreende uma solução de resistência (R_s) em série com uma transferência de carga de resistência (R_{ct}), esta última em paralelo com um capacitor (C). Foi realizada a substituição de C pelo elemento de fase constante (Q) devido aos altos valores de *chi-square* e para explicar os semicírculos deprimidos nas regiões de alta frequência dos gráficos de Nyquist devido à não homogeneidade e não uniformidade da superfície¹⁶⁸. Os valores de *chi-square* representam o parâmetro de qualidade para cada circuito elétrico e idealmente devem ser iguais ou menores que 10^{-3} para indicar um bom ajuste do sistema^{167,169}. O grau de depressão dos semicírculos é avaliado usando o valor de Q, que está relacionado a uma variável "n" ($0 < n < 1$). Um valor maior de 'n' indica uma menor deformação do semicírculo. Com isso, ao utilizar o parâmetro Q, o cálculo de capacitância (C_{dl}) de cada eletrodo de trabalho do GC coberto com o suporte catalítico ou eletrocatalisador foi realizado utilizando a fórmula de Brug¹⁷⁰ descrita na Equação 8:

$$Cdl = Q^{\frac{1}{n}} * \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\frac{n-1}{n}}$$

(Equação 8)

4.7.2 Voltametria cíclica

A reação de eletro-oxidação catalítica do glicerol foi avaliada por meio de CV para os electrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎, Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/GN. As medidas foram realizadas na faixa de potencial de -0,2 a 0,6 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado), com uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹. Foram realizados 50 ciclos, utilizando uma solução de KOH e glicerol como eletrólito. Antes de cada reação, os sítios catalíticos foram ativados eletroquimicamente na presença do eletrólito, sem a presença do álcool, empregando 50 ciclos a uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹. Diferentes concentrações do eletrólito KOH (0,1; 0,5 e 1 mol L⁻¹) foram avaliadas. A concentração de glicerol empregada foi 0,5 mol L⁻¹.

4.7.3 Cronoamperometria

A estabilidade da oxidação do álcool nos eletrodos foi investigada por testes de cronoamperometria (CA). Os electrocatalisadores avaliados foram Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN e Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN e os cronoamperogramas foram obtidos aplicando o potencial fixo de 0,2 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado). Para o electrocatalisador Au/GN foi utilizado 0,3 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado). O tempo de análise para todos os materiais foi de 1 h.

4.7.4 Cálculo da área superficial eletroquímica

A área superficial eletroquímica (ECSA) dos electrocatalisadores foram calculadas conforme descrito na Equação 9.

$$ECSA = \frac{Q_{red}}{m * q_{coul}}$$

(Equação 9)

O cálculo dependeu de dados adquiridos da Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e da integração do pico de redução do óxido de ouro (AuO) durante o 50º ciclo de ativação eletroquímica para os eletrocatalisadores avaliados. Na equação, Q_{red} representa a carga integrada do pico de redução do AuO em μA , multiplicada pelo inverso da taxa de varredura, m representa a massa de ouro depositada no eletrodo em mg, enquanto q_{Coul} corresponde à carga coulômbica de referência para o ouro, um valor estabelecido em $390 \mu C cm^{-2}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DA ETAPA HIDROTÉRMICA DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Para a etapa de triagem, optou-se por empregar um planejamento fatorial completo com ponto central em triplicata por se tratar de apenas duas variáveis independentes. O ponto central realizado em triplicata foi incluído no planejamento com o intuito de modelar o sistema e estimar a variância experimental. Foram escolhidos os níveis para as variáveis temperatura e tempo com base em trabalhos anteriores presentes na literatura. É amplamente aceito que temperaturas na faixa de 110 e 150 °C, combinadas com vários tempos de tratamento, têm demonstrado ser capazes de produzir a estrutura nanotubular para o TiO₂. Assim, as sínteses para esta etapa foram conduzidas nas seguintes condições: 110 °C por 12 h (TiO₂₍₁₁₀₋₁₂₎), 110 °C por 24 h (TiO₂₍₁₁₀₋₂₄₎), 130 °C por 18 h (TiO₂₍₁₃₀₋₁₈₎), 150 °C por 12 h (TiO₂₍₁₅₀₋₁₂₎) e 150 °C por 24 h (TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎). O ponto central TiO₂₍₁₃₀₋₁₈₎ foi realizado em triplicata, gerando um total de 7 experimentos.

Materiais nanométricos apresentam área superficial específica (SSA) relativamente maior em comparação com o mesmo volume de material constituído por partículas maiores. Assim, a avaliação da resposta se baseou na SSA dos materiais sintetizados, onde esperava-se obter valores de área elevados devidos os nanotubos de TiO₂ apresentarem dimensões bastante pequenas. Considerou-se valores ótimos acima de 200 m² g⁻¹ já que os valores típicos de SSA para nanotubos de TiO₂ variam entre 150 e 400 m² g⁻¹ ^{63,171,172}.

Os resultados obtidos nesse estudo superaram essa expectativa, com valores ultrapassando os 300 m² g⁻¹ em determinadas combinações de temperatura e tempo. Os valores de área superficial específica obtidos para os diferentes níveis de temperatura e tempo são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de área superficial específica, em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para os níveis investigados de temperatura e tempo na síntese de nanotubos de TiO_2 via método hidrotérmico

	Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	Tempo /h	SSA / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Degussa P25	-	-	60
$\text{TiO}_2(110-12)$	110	12	303
$\text{TiO}_2(110-24)$	110	24	466
$\text{TiO}_2(130-18)$ (1)	130	18	144
$\text{TiO}_2(130-18)$ (2)	130	18	138
$\text{TiO}_2(130-18)$ (3)	130	18	160
$\text{TiO}_2(150-12)$	150	12	224
$\text{TiO}_2(150-24)$	150	24	255

Fonte: Elaborado pela autora

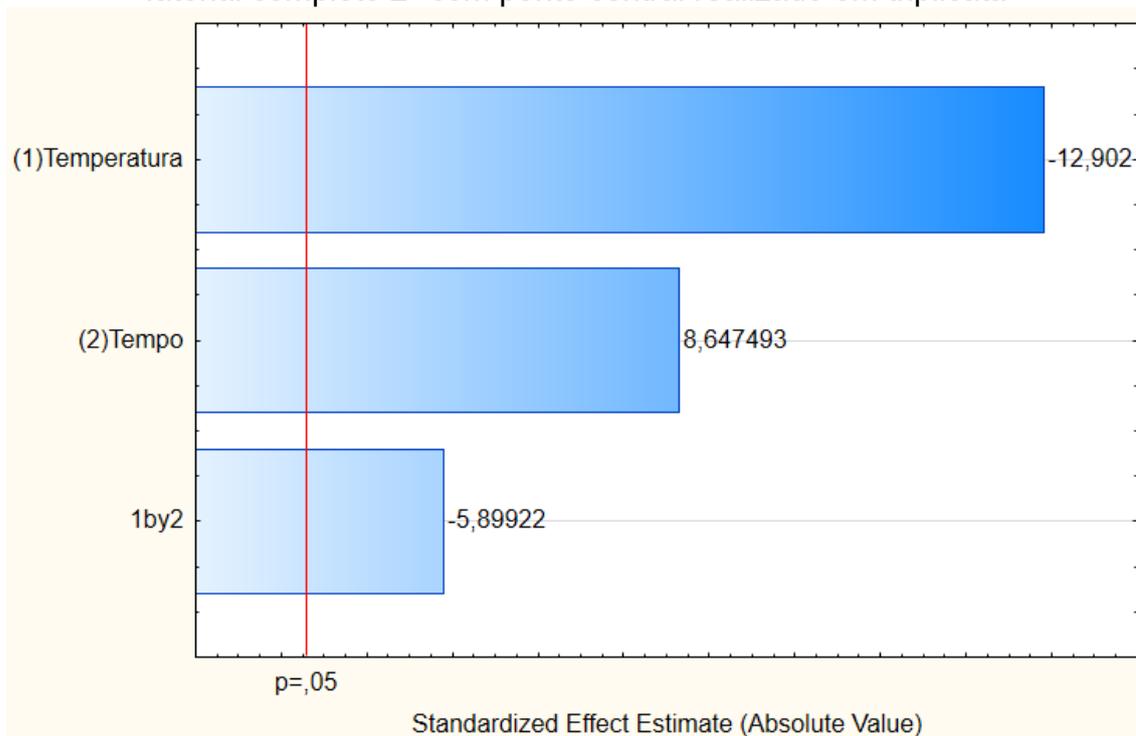
A Tabela 6 mostra que a síntese de nanotubos de TiO_2 a partir do precursor Degussa P25, utilizando um tratamento hidrotérmico, resultou em um aumento significativo na área superficial específica. Esse aumento depende das condições do procedimento, morfologia e fases cristalinas do precursor³⁶. O precursor utilizado nas sínteses das nanoestruturas de TiO_2 corresponde a Degussa P25, uma mistura de 75% anatase e 25% rutilo. De acordo com a literatura, a área superficial específica do TiO_2 em sua fase cristalina anatase tende a ser maior que nanoestruturas de TiO_2 na fase rutilo¹⁷³, bem como do precursor Degussa P25. Além disso, com a mudança na fase cristalina, a quantidade de oxigênio na superfície dos materiais muda e pode levar a diferenças na rugosidade do material e consequentemente no seu valor de área superficial¹⁷⁴. Além disso, é sugerido na literatura que os nanotubos de TiO_2 preparados via tratamento hidrotérmico apresentam alta abundância de grupos funcionais -OH em suas superfícies, levando a aumento na área superficial específica¹⁷⁵. Aumentar a área superficial específica do material melhora suas propriedades eletrônicas e contribui para melhorar drasticamente a reação e interação com o meio circundante, tornando o sistema mais eficiente cineticamente e permitindo caminhos reacionais diferentes¹⁷⁶⁻¹⁷⁸.

Os resultados do planejamento fatorial 2^2 completo para as variáveis estudadas são apresentados no Gráfico de Pareto, representado na Figura 11. O gráfico destaca a relevância da temperatura e do tempo, bem como a interação entre os dois fatores estudados, na obtenção de uma área superficial específica com valor acima de $200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Os efeitos são definidos como a mudança na resposta ao passar do nível baixo (-) para o nível alto (+). Quaisquer efeitos que excedam a linha

$p = 0,05$ são considerados estatisticamente significativos com um intervalo de confiança de 95%.

A temperatura foi considerada o fator mais influente na obtenção de nanoestruturas com elevada área superficial específica, conforme demonstrado pelo maior valor de efeito (12,902). Além disso, a temperatura se apresenta como um “efeito negativo”, evidenciado pelo sinal negativo do efeito (-12,902), pois indica que a diminuição da temperatura pode levar a maiores áreas superficiais. Embora o tempo também afete a área superficial, seu efeito é positivo (8,647), sugerindo que tempos de síntese mais longos resultam em maiores áreas superficiais. Além disso, a interação temperatura x tempo também foi significativa, com o valor negativo de efeito indicando a predominância do efeito da temperatura sobre essa interação. Portanto o aumento da área superficial específica é possível quando empregado temperaturas mais baixas e tempos mais extensos de tratamento hidrotérmico.

Figura 11. Gráfico de Pareto de efeito padronizado obtido para o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central realizado em triplicata



Fonte: Elaborado pela autora

Essa triagem indicou que tanto a temperatura quanto o tempo, bem como suas interações, demonstraram ser fatores significativos na produção de estruturas com alta SSA.

A Tabela 7 apresenta os resultados de ANOVA para a etapa de triagem. A ANOVA é uma técnica estatística que compara as variações dentro de cada grupo de variáveis independentes com as variações entre os grupos, ajudando a determinar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas. Nesse caso, é avaliado a influência das variáveis independentes, temperaturas e tempos, em uma variável dependente, a SSA. Os resultados da ANOVA mostraram que o modelo é influenciado pela temperatura e pelo tempo, uma vez que apresentam valores de $p < 0,05$.

Tabela 7. Resultados da ANOVA para um nível de confiança de 95% para as variáveis temperaturas e tempos das nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas na etapa de triagem

ANOVA					
R-adj. = 0,42455; 2 fatores; 1 bloco; 7 ensaios; Erro puro = 125,435					
Fator	SQ	GL	MQ	F	p
Temperatura	20880,25	1	20880,25	166,462	0,005953
Tempo	9379,92	1	9379,92	74,779	0,013110
Temperatura x Tempo	4365,24	1	4365,24	34,800	0,027552
Falta de ajuste	46680,85	1	46680,85	372,151	0,002676
Erro puro	250,87	2	125,44		
Total	81557,14	6			

Fonte: Elaborado pela autora

O planejamento Doehlert associado a função de desejabilidade foram usados para combinar as múltiplas respostas dessas duas variáveis. Essa metodologia foi escolhida, pois apresenta vantagens em relação aos métodos comumente utilizados, como o Composto Central e o Box-Behnken, destacando-se pela eficiência na obtenção de resultados com a realização de um menor número de experimentos. Além disso, o método Doehlert permite a modelagem flexível do sistema, permitindo que o número de níveis empregados para as variáveis não seja igual¹⁷⁹. No caso das variáveis em estudo, a temperatura, que teve um maior impacto no resultado, foi avaliada em cinco níveis, enquanto a variável menos significativa, o tempo, foi avaliada em três níveis.

A função de desejabilidade foi utilizada em conjunto, buscando encontrar condições operacionais que garantam a conformidade de todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, o melhor valor de união das respostas desejáveis. Essa metodologia baseia-se em transformar as respostas individuais em uma escala adimensional de desejos individuais (d_i) variando de 0 a 1. Valores próximos a 0 indicam uma resposta inaceitável, enquanto valores próximos a 1 indicam uma resposta desejada. Esta transformação permite combinar os resultados obtidos para as propriedades medidas em diferentes ordens de grandeza^{180,181}.

A matriz Doehlert foi projetada com um ponto central realizado em triplicata e seis pontos arranjados em um padrão hexagonal regular. A triplicata do ponto central foi conduzida para validar o modelo com base na variância experimental. As variáveis dependentes foram avaliadas por meio da execução do projeto Doehlert, e os resultados experimentais são apresentados na Tabela 8. A superfície de resposta obtida foi bem definida e mostrou um máximo claro, como demonstrado na Figura 12.

Tabela 8. Valores de área superficial específica, morfologia e desejabilidade global para os nanomateriais de TiO₂ sintetizados em diferentes temperaturas e tempos

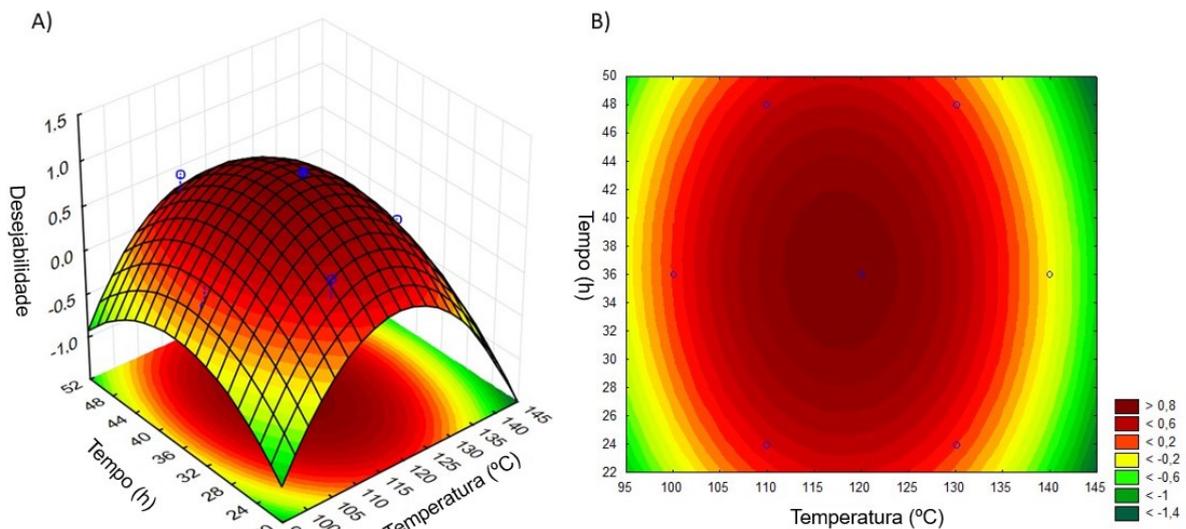
Temperatura / °C	Tempo / h	SSA / m ² g ⁻¹	Morfologia	Desejabilidade individual (di)		Desejabilidade global (D) ^c
				SSA ^a	Morfologia ^b	
100 (-1)	36 (0)	281	NP	0,559	0	0,000
110 (-0,5)	24 (-0,866)	323	NT + NP	0,764	0,5	0,618
110 (-0,5)	48 (+0,866)	362	NT + NP	0,950	0,5	0,689
120 (0)	36 (0)	365	NT	0,963	1	0,981
120 (0)	36 (0)	357	NT	0,927	1	0,963
120 (0)	36 (0)	372	NT	1	1	1,000
130 (+0,5)	24 (-0,866)	165	NCF	0	0	0,000
130 (+0,5)	48 (+0,866)	168	NCF	0,015	0	0,000
140 (+1)	36 (0)	172	NCF	0,037	0	0,000

Fonte: Elaborado pela autora

*Onde: a foi calculado pela Equação 6; b corresponde a desejabilidade entre 0 e 1 atribuída visualmente com base no tipo de estrutura obtida nas imagens por FE-SEM; c foi calculado usando a Equação 7. Morfologia: NP=nanopartículas; NT=nanotubos; NCF=nanocouve-flor

A obtenção do design Doehlert pode ser realizada mediante a análise visual da superfície de resposta apresentada na Figura 12. Considerando a região de máximo na superfície de resposta 3D, a região vermelha escura está associada a condições em que são formadas estruturas nanotubulares com área superficial específica superior a $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ durante a síntese hidrotérmica. A desejabilidade global (D) máxima obtida para este estudo foi de 0,8, com valores variando de 0 a 1. Um valor mais elevado indica uma melhor otimização simultânea das variáveis em estudo. A desejabilidade global máxima sugere que as respostas ideais de SSA e morfologia estão próximas uma da outra na faixa de temperatura e tempo onde $D > 0,8$. Portanto, é possível alcançar uma condição experimental que satisfaça simultaneamente a maior SSA e a morfologia dos nanotubos.

Figura 12. Superfície de resposta obtida pelo planejamento Doehlert para os efeitos da temperatura e tempo na morfologia das nanoestruturas de TiO_2 e área superficial específica com desejabilidade. A) Superfície 3D B) Curva de contorno



Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados da ANOVA, apresentados na Tabela 9, mostraram que o modelo é principalmente influenciado pela temperatura de forma quadrática e linear e pelo tempo de forma quadrática, uma vez que apresentam valores de $p < 0,05$. Sendo assim, a Equação 10 explica o modelo de superfície obtido, abrangendo tanto as contribuições lineares quanto as quadráticas de todas as variáveis. Na equação, D representa a desejabilidade, X_1 corresponde a temperatura e X_2 corresponde ao tempo.

$$D = 0,981415 - 0,108933 (X1) - 0,245324 (X1)^2 + 0,017866 (X2) - 0,409262 (X2)^2 - 0,017866 (X1) (X2)$$

Equação 10

A falta de ajuste foi significativa, mas o R^2 explica 83,6% dos dados, o que foi considerado adequado para duas respostas maximizadas para obter uma única condição ideal.

Tabela 9. Resultados da ANOVA para um nível de confiança de 95% para as variáveis temperaturas e tempos das nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas na etapa de otimização

ANOVA					
R-adj. = 0,83582; ajuste = 0,56219; 2 fatores; 1 bloco; 9 ensaios; Erro puro = 0,000347					
Fator	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	1,4531	5	0,2906	3,0549	0,1935
Temperatura (L)	0,142397	1	0,142397	416,772	0,002391
Temperatura (Q)	1,155811	1	1,155811	3382,858	0,000295
Tempo (L)	0,001277	1	0,001277	3,737	0,192919
Tempo (Q)	0,357323	1	0,357323	1045,824	0,000955
Temperatura (L) x Tempo (L)	0,001277	1	0,001277	3,737	0,192919
Falta de ajuste	0,284794	1	0,284794	833,544	0,001198
Erro puro	0,000683	2	0,000342		
Total	1,7385	8	0,2173		

Fonte: Elaborado pela autora

*Onde, L corresponde a linear e Q corresponde a quadrático. SQ corresponde a soma dos quadrados.

GL corresponde a graus de liberdade. MQ corresponde a mínimos quadrados.

Com base na inspeção visual da superfície de resposta, as condições de 120°C e 36 h já satisfazem uma condição prevista pelo modelo como uma região onde a estrutura nanotubular com áreas superficiais específicas superiores a 300 m² g⁻¹ é formada.

Posteriormente, a caracterização morfológica realizada por meio de TEM e FESEM, juntamente com a caracterização estrutural obtida por meio de análises de XRD, é discutida em mais detalhes. O objetivo é esclarecer o mecanismo de formação e compreender o comportamento das nanoestruturas de TiO_2 sob diferentes condições de temperatura e tempo hidrotérmico.

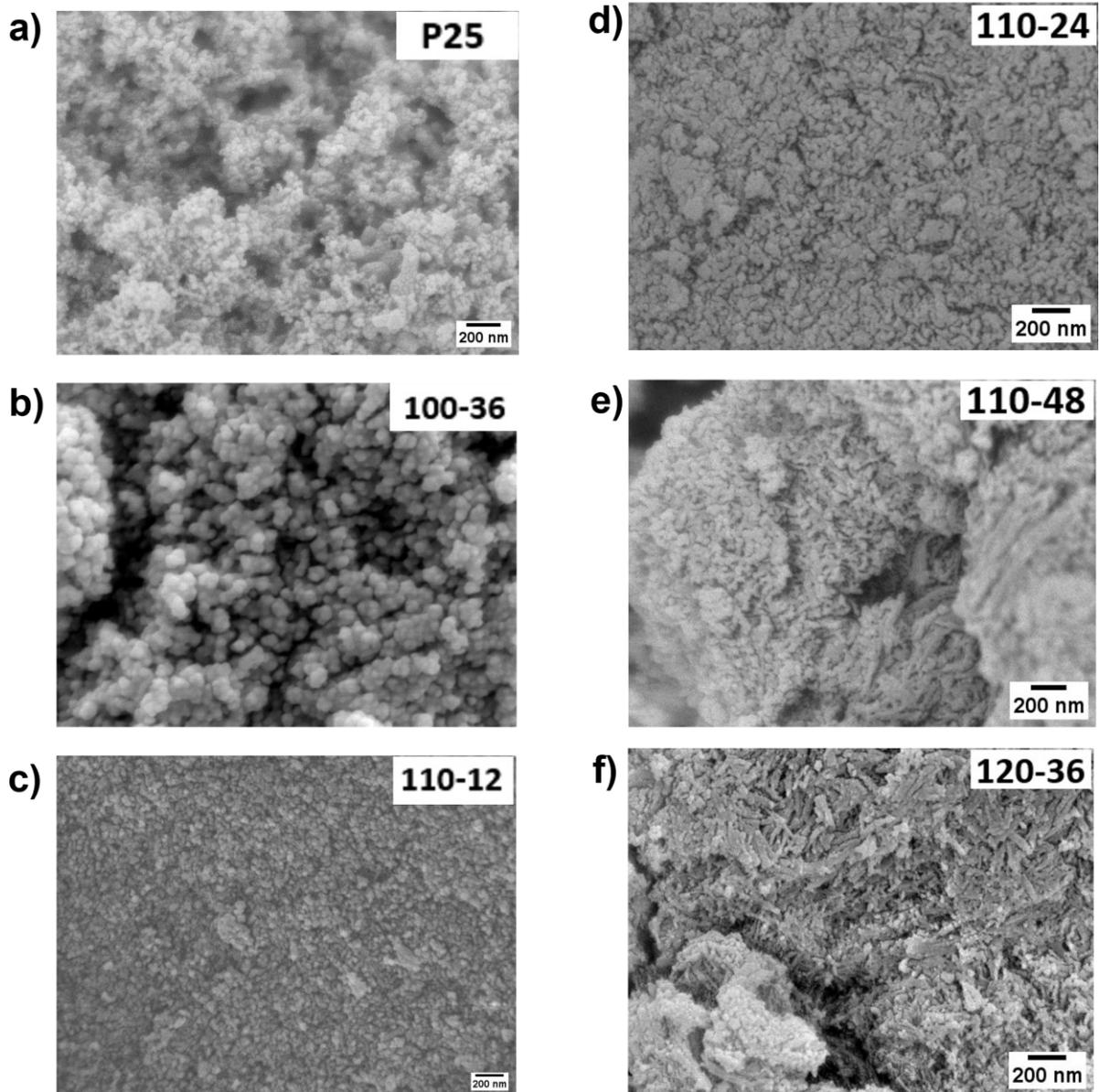
5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOESTRUTURAS DE TiO₂ SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

As imagens de FESEM para os materiais sintetizados na faixa de temperatura de 100 e 120 °C, juntamente com o precursor Degussa P25 está apresentada na Figura 13. As análises por FESEM, demonstradas na Figura 14, são referentes as nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas na faixa de temperatura de 130 e 150 °C.

As imagens de microscopia revelaram uma clara relação inversa entre a temperatura de tratamento e o tempo necessário para a formação de nanotubos. Observou-se que temperaturas de tratamento mais elevadas exigem menos tempo para a formação de nanotubos. A uma temperatura de 110 °C, são necessárias mais de 48 horas para obter apenas a morfologia nanotubular, favorecendo sua formação à medida que o tempo de tratamento aumenta. Já a 120 °C, apenas 36 horas são suficientes para obter uma nanoestrutura tubular. Por outro lado, materiais tratados a temperaturas entre 130 e 150 °C tendem a formar nanocouve-flores.

As nanopartículas de TiO₂ sintetizadas a uma temperatura de 110 °C por 12 h (Figura 13(c)) apareceram mais agrupadas e sobrepostas quando comparadas às partículas do precursor Degussa P25 (Figura 13(a)) e ao material tratado a 100 °C por 36 h (Figura 13(b)) sugerindo que apenas um aumento de temperatura para 110 °C induziu a formação de aglomerados. As imagens das Figuras 13(d, e, f) mostram aglomerados com formato alongado, indicando a possível formação de estruturas em formato de nanotubos que podem ser produzidas devido ao maior tempo de síntese e temperatura, favorecendo a sinterização de nanopartículas de TiO₂.

Figura 13. Imagens de FESEM das sínteses hidrotérmicas de nanoestruturas de TiO_2 empregando temperaturas de 100 a 120 °C: a) Degussa P25; b) $\text{TiO}_2(100-36)$; c) $\text{TiO}_2(110-12)$; d) $\text{TiO}_2(110-24)$; e) $\text{TiO}_2(110-48)$ e e) $\text{TiO}_2(120-36)$



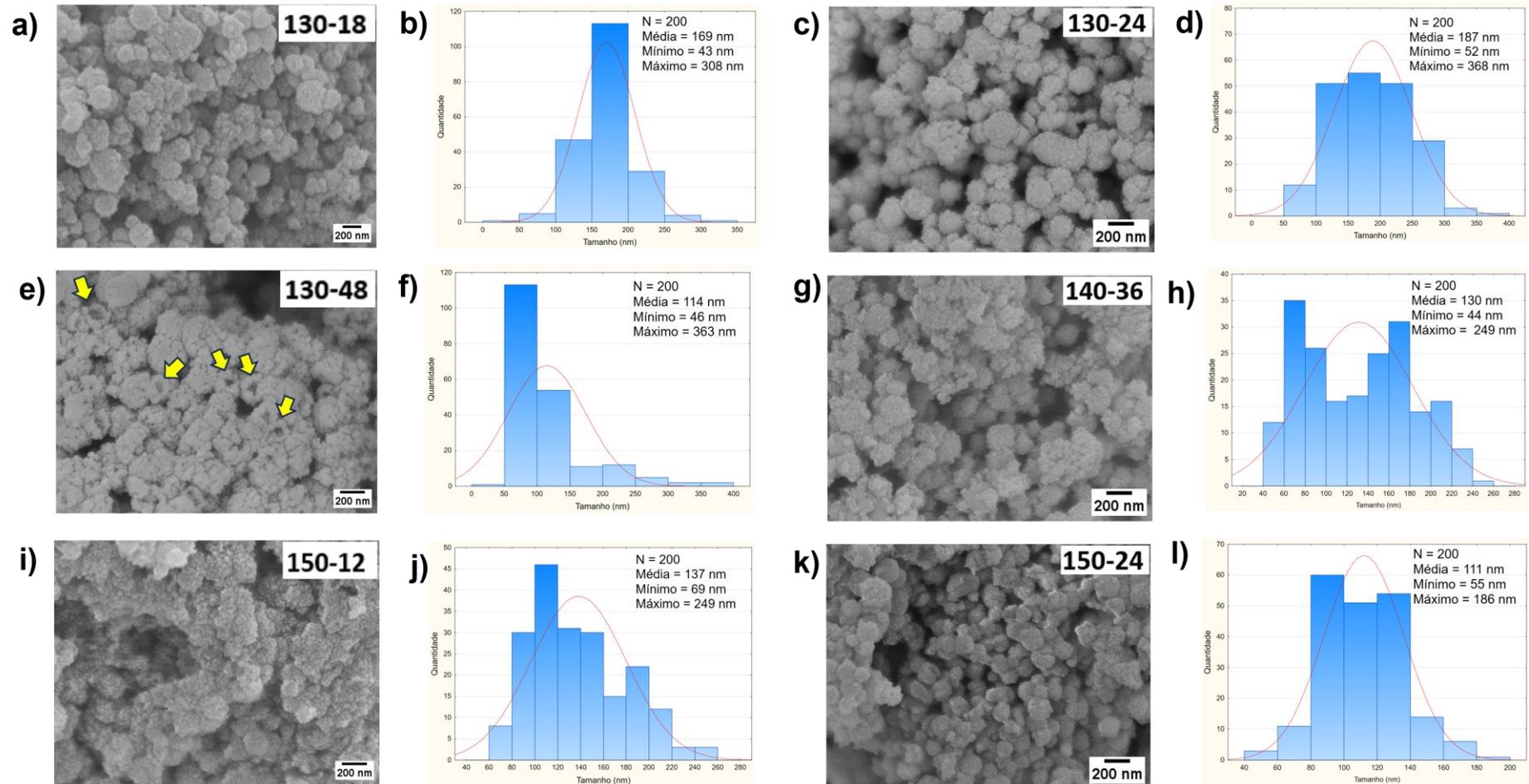
Fonte: Elaborado pela autora

Com base nos dados presentes na literatura, considera-se possível obter nanotubos de TiO_2 em temperaturas entre 130 e 150 °C^{55,77,79}. No entanto, outros estudos mostraram que essa faixa de temperatura é adequada para obter a morfologia de nanoflores¹⁸²⁻¹⁸⁴, que é conhecida por ser fortemente influenciada pela temperatura, o fator mais crítico que afeta o crescimento da microestrutura.

Neste estudo, nenhum nanotubo de TiO_2 foi formado nas temperaturas de 130, 140 e 150 °C; em vez disso, foi observada uma superfície semelhante a uma couve-flor tanto para temperaturas como para tempos de tratamento.

Os resultados demonstram que, mesmo em uma ampla faixa de tempos de tratamento (18, 24 e 48 horas), a uma temperatura de 130 °C, não foram observadas alterações significativas na morfologia do material. As nanocouve-flores sintetizadas a 130 °C por 18 h (Figura 14(a)) tinham um diâmetro médio de 169 nm, enquanto aquelas sintetizadas por 24 h (Figura 14(c)) tinham um diâmetro médio ligeiramente maior de 187 nm. Embora, para materiais sintetizados ao longo de 48 h (Figura 14(e)), o diâmetro médio das nanoestruturas de couve-flor tenha diminuído para cerca de 114 nm, revelou nanoestruturas com tamanhos mínimos e máximos muito próximos daqueles apresentados para a síntese a 130 °C, mas em tempos mais curtos. Isto sugere que a morfologia é relativamente estável a esta temperatura. Da mesma forma, a uma temperatura de síntese de 140 °C durante 36 h, observou-se que o diâmetro médio das nanocouves-flores era de 130 nm (Figura 14(g)), e aumentando a temperatura para 150 °C durante 12 h (Figura 14(i)) e 24 h (Figura 14(k)), o tamanho médio do diâmetro foi de 111 nm e 137 nm, respectivamente. Segundo a literatura, o aumento da temperatura de reação durante o processo hidrotérmico pode aumentar a difusão e a taxa de reação, resultando em um material com maior área superficial específica^{185,186} e isso também foi confirmado neste estudo.

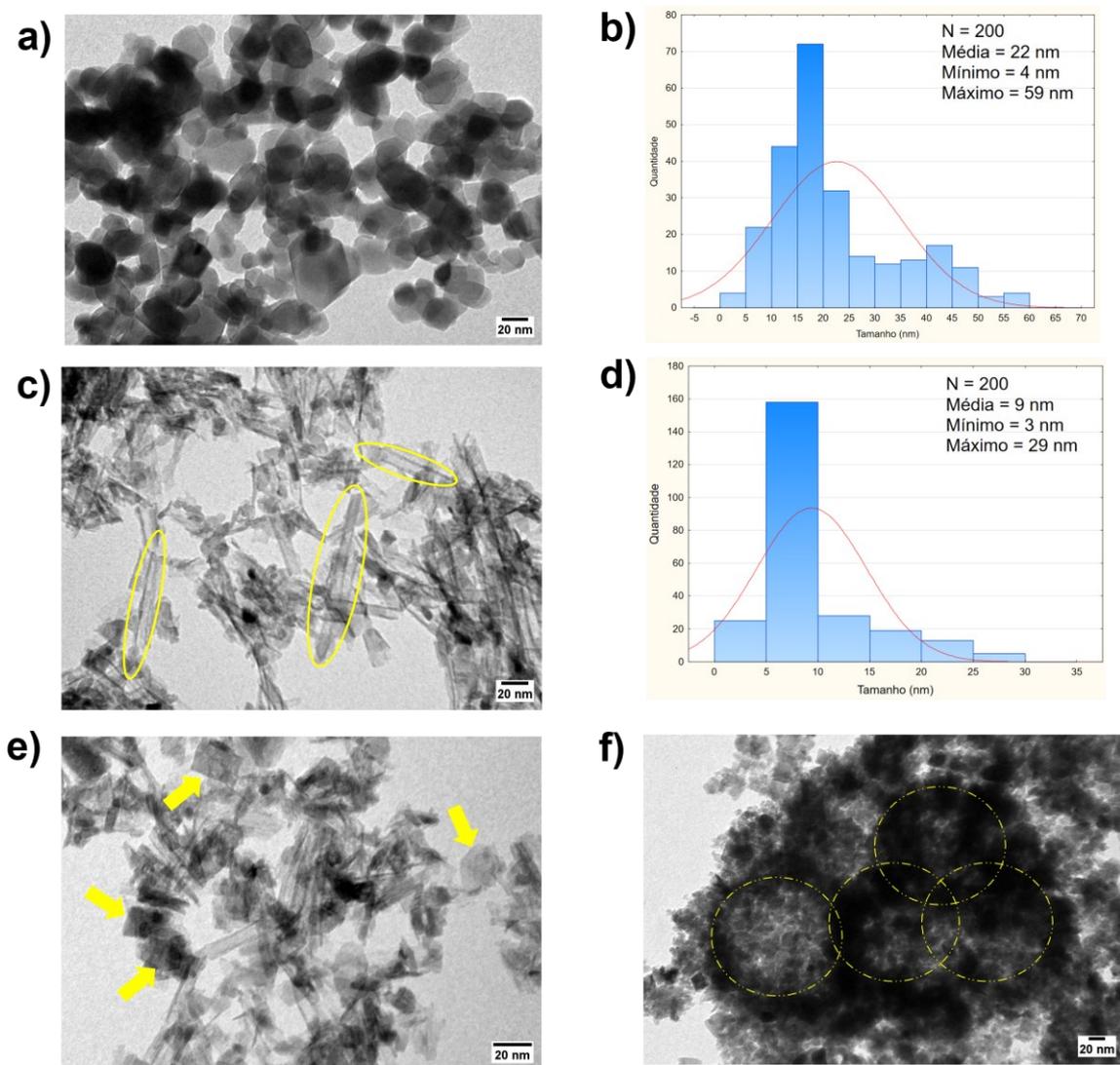
Figura 14. Imagens de FESEM das sínteses hidrotérmicas de nanoestruturas de TiO_2 empregando temperaturas de 130 a 150 °C e seus respectivos histogramas: a) $\text{TiO}_2(130-18)$; b) Histograma do material $\text{TiO}_2(130-18)$ h; c) $\text{TiO}_2(130-24)$; d) Histograma do material $\text{TiO}_2(130-24)$; e) $\text{TiO}_2(130-48)$; f) Histograma do material $\text{TiO}_2(130-48)$; g) $\text{TiO}_2(140-36)$; h) Histograma do material $\text{TiO}_2(140-36)$; i) $\text{TiO}_2(150-12)$; j) Histograma do material $\text{TiO}_2(150-12)$; k) $\text{TiO}_2(150-24)$ e l) Histograma do material $\text{TiO}_2(150-24)$



Fonte: Elaborado pela autora

Para melhor investigar a morfologia dos materiais sintetizados em baixas temperaturas e confirmar a possível formação de nanotubos, foi realizada a análise por TEM, e as micrografias são apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Imagens de TEM de a) precursor de TiO_2 Degussa P25; e as nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico sob diferentes temperaturas e tempos: c) $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 h; e) $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas; f) $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Histograma de distribuição de tamanho do b) precursor TiO_2 Degussa P25; d) diâmetros dos nanotubos de TiO_2



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 15(a) indica que as nanopartículas precursoras de TiO_2 Degussa P25 possuem tamanho médio de aproximadamente 22 nm, conforme demonstrado pelo histograma apresentado na Figura 15(b). Curiosamente, como mostrado na

Figura 13(c), as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, embora ainda não aglomerassem nessa temperatura, exibiram uma morfologia mais ordenada com nanopartículas distintas e sem agrupamento. Estes resultados sugerem que um pequeno aumento na temperatura durante o tratamento pode levar a um melhor empacotamento de partículas, o que pode reduzir o agrupamento e permitir a reestruturação do TiO_2 devido à menor energia necessária para a dissolução das espécies de Ti^{4+} em NaOH ^{78,187–189}.

É possível visualizar que a síntese realizada a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, Figura 15(e), apresentou uma combinação de nanopartículas de TiO_2 , conforme indicado pelas setas, e alguns nanotubos. Estudos anteriores enfatizaram a importância do tempo de reação na formação de nanotubos, sendo 24 horas insuficientes para a formação completa da morfologia nanotubular^{79,190}. Esses resultados foram consistentes com esta observação. O material tratado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 h, Figura 15(c), apresentou formação completa de nanotubos com diâmetro médio em torno de 10 nm.

Após a confirmação da formação dos nanotubos nas temperaturas de 110 e $120\text{ }^\circ\text{C}$, as imagens microscópicas demonstram claramente uma correlação inversa entre a temperatura de tratamento e o tempo necessário para a formação dos nanotubos de TiO_2 . Temperaturas mais altas requerem menos tempo para a formação de nanotubos. A $110\text{ }^\circ\text{C}$, à medida que o tempo de tratamento aumenta, a formação de nanotubos torna-se favorecida, demorando mais de 48 horas para obter apenas nanotubos. Porém, a $120\text{ }^\circ\text{C}$, 36 horas são suficientes para atingir uma nanoestrutura tubular.

Segundo a literatura, ao aumentar o tempo de tratamento, as nanopartículas se conectaram formando folhas que eventualmente se enrolaram em nanotubos devido à alta tensão superficial¹⁹¹. Pesquisas anteriores mostraram que a formação de nanotubos é controlada pelas taxas de difusão¹⁹², sendo a dissolução do precursor na base a etapa determinante da taxa de formação de nanotubos. Na temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ é possível observar uma diferença significativa na morfologia do material ao utilizar 12 e 24 h de tratamento, sugerindo que até 24 h de reação a cinética da reação é mais rápida. Neste caso, há maior dissolução dos íons Ti^{4+} no NaOH , e a morfologia muda de nanopartículas para nanotubos quando o tempo de tratamento é dobrado de 12 para 24 horas^{60,78,192–194}. Quando o tempo de reação ultrapassa 24 horas, a dissolução dos íons Ti^{4+} em NaOH começa a ocorrer mais lentamente, indicando menor taxa de reação. Prova disso é o material formado no

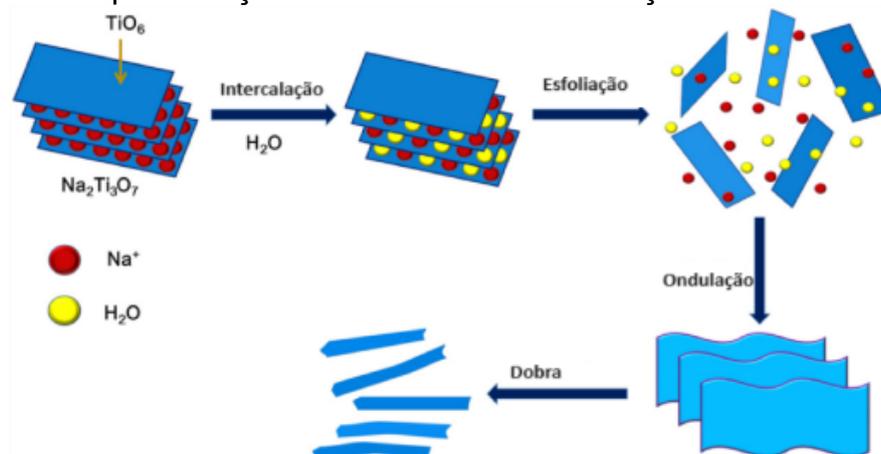
tempo hidrotérmico de 48 h, onde o tempo de tratamento é duplicado novamente, mas poucos nanotubos são formados e nanopartículas ainda estão presentes na microestrutura^{9,10,12,26}. Isto sugere que um tempo de tratamento superior a 48 horas pode ser necessário para obter apenas uma estrutura de nanotubos a uma temperatura de 110 °C. Estudos anteriores utilizaram temperatura de 110 °C e tempos de tratamento de até 168 horas para obter a morfologia tubular^{55,60,77,79}.

A formação completa de nanotubos a 120 °C por 36 h sugere que esta temperatura é adequada para dissolver espécies de Ti^{4+} em NaOH sem deixar quaisquer cristaltos precursores que não reagiram. Como resultado, a dissolução completa das nanopartículas Degussa P25 ocorre a esta temperatura, levando à formação de microestrutura tubular durante o período de 36 horas. É importante notar que as estruturas nanotubulares aparecem como tubos curtos empilhados uns sobre os outros, conforme confirmado pela imagem TEM mostrada na Figura 15 (c). Um estudo anterior na literatura¹⁹² sugere que nanotubos mais curtos são atribuídos à baixa cinética de crescimento sob condições estáticas. De acordo com este estudo, se o tratamento hidrotérmico fosse realizado com agitação mecânica, as estruturas nanotubulares seriam aproximadamente duas ordens de grandeza mais longas devido à taxa acelerada de dissolução do TiO_2 e ao aumento da taxa de difusão do reagente, facilitando a reação química para a formação dos nanotubos. À medida que a taxa de dissolução do íon Ti^{4+} diminui ao longo do tempo e o tratamento hidrotérmico na mufla é conduzido por 36 horas sem agitação mecânica, folhas menores atuam como intermediários que se enrolam para formar os nanotubos mais curtos.

Para as estruturas nanotubulares sintetizadas, o mecanismo de formação é considerado segundo Muniyappan e colaboradores¹⁹⁵, bem como Sallem e colaboradores¹⁹⁴, onde a formação nanotubular de titanatos ocorre quando as ligações Ti-O-Ti se rompem em um estágio intermediário, resultando em TiO-Na e Ti-OH durante o tratamento de TiO_2 com NaOH. Posteriormente, esses intermediários se organizam em folhas através do rearranjo de Na^+ e H^+ entre as camadas. Nessa etapa os cristais tridimensionais se transformam em estruturas lamelares bidimensionais. A variação da carga superficial, resultante da troca iônica de Na^+ com H^+ , leva à laminação das folhas em nanotubos. Logo, estruturas nanotubulares de TiO_2 unidimensionais são formadas através do enrolamento das estruturas lamelares. Aprofundando-se no mecanismo de síntese, acredita-se que

durante o tratamento do TiO_2 com NaOH , a carga positiva Na^+ é encapsulada entre a borda compartilhada do TiO_6 e as camadas octaédricas do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Isto gera uma força atrativa estática forte e positiva que mantém as unidades de Na^+ e TiO_6 juntas, proibindo a rolagem dessas camadas em nanotubos. Durante o tratamento hidrotérmico, as moléculas de H_2O intercalam-se no espaço intercamadas das folhas de TiO_6 , diminuindo a atração pelos íons Na^+ . O tamanho maior da molécula de H_2O em comparação com o Na^+ contribui para o aumento da distância intercamadas durante a descapsulação do Na^+ , enfraquecendo a força de interação atrativa estática existente entre o TiO_6 e as camadas octaédricas. Finalmente, as partículas de titanato em camadas esfoliam gradualmente para formar numerosos produtos em forma de folha que finalmente se transformam em nanotubos^{196,197}. A Figura 16 apresenta uma representação do mecanismo de formação proposto. Considera-se que a formação de nanotubos de titanato ocorre durante o tratamento hidrotérmico, onde ocorrem fenômenos cruciais para a formação nesta fase inicial.

Figura 16. Representação do mecanismo de formação de nanotubos de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Mohanty e colaboradores¹⁹⁶

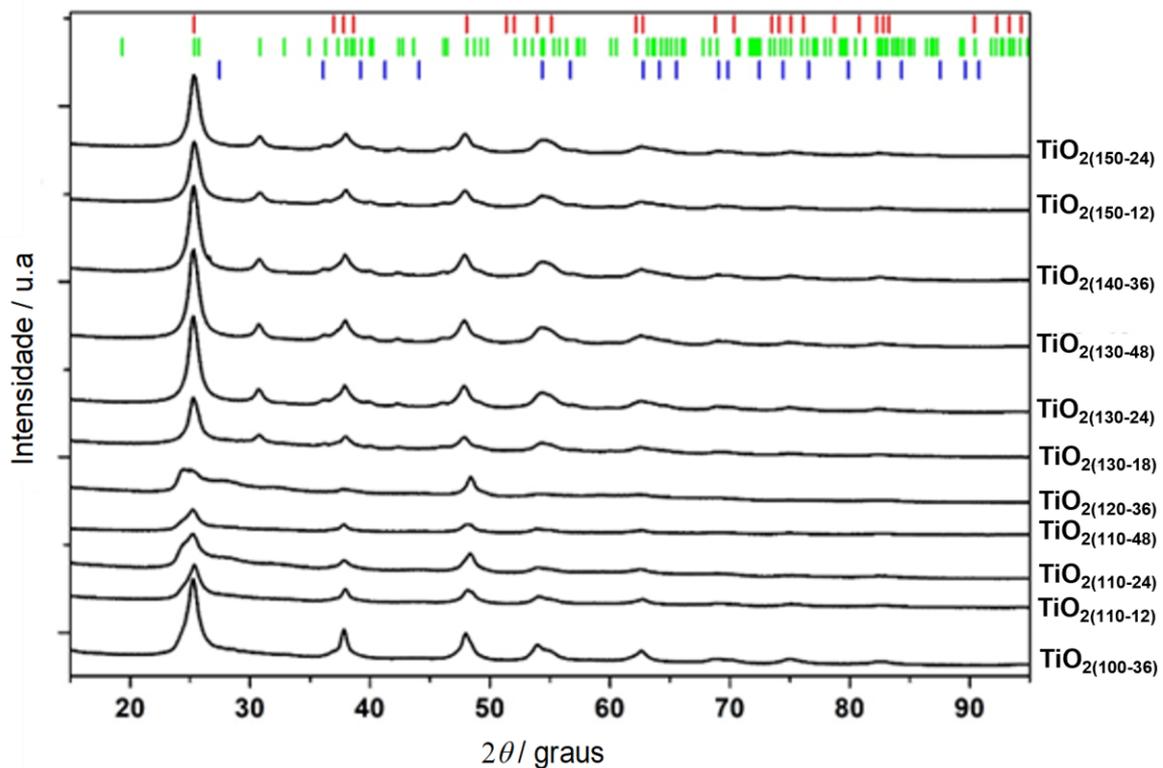
Fica evidente que as nanocouve-flores de TiO_2 são formadas durante o tratamento térmico de síntese hidrotérmica. O mecanismo sugerido está associado aos fenômenos de amadurecimento de Ostwald e à aglomeração de nanopartículas de TiO_2 , que resultam na formação da nanoestrutura de couve-flor. Esses fenômenos ocorrem quando as moléculas de água são liberadas da microestrutura do TiO_2 devido a altas temperaturas¹⁹⁸. A imagem TEM apresentada na Figura 15(f) mostra que as partículas de TiO_2 se aglomeram em forma esférica, conforme

indicado pelas linhas amarelas, para formar uma estrutura semelhante a uma flor com um diâmetro médio de cerca de 100 nm confirmado pelas imagens FESEM. Os interiores ocos dessas nanocouves-flores são evidentes nas imagens TEM, como demonstrado pelo forte contraste entre as bordas escuras e o centro pálido das esferas. O crescimento oco das esferas é demonstrado na Figura 14(e), que mostra as esferas em processo de fechamento, mantendo seu interior oco.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DAS NANOESTRUTURAS DE TiO₂ SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

As nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico, durante a etapa de triagem e otimização, foram submetidas a análise de XRD, incluindo a análise quantitativa de Rietveld. Os difratogramas das nanoestruturas estão apresentados na Figura 17, e os dados de quantificação de Rietveld são fornecidos na Tabela 11.

Figura 17. Difratograma de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas e tempos de tratamento. Os símbolos representam a posição de pico das fases anatase (barras vermelhas), brookita (barras verdes) e rutilo (barras azuis)



Fonte: Elaborado pela autora

Para a análise quantitativa, são apresentados o percentual de cada fase na estrutura cristalina, os valores de parâmetro de rede para cada fase, além do tamanho médio do cristalito (L_{vol}) e, quando viável, a microdeformação (σ). Vale ressaltar que são considerados os parâmetros de refinamento da análise Rietveld, onde, do ponto de vista matemático, o R_{wp} é um dos indicadores estatísticos

numéricos que melhor reflete o progresso do refinamento juntamente com o GOF. Valores inferiores a cinco são considerados indicativos de um refinamento otimizado.

A análise XRD mostra que a temperatura de tratamento desempenha um papel crucial na obtenção de fases cristalinas específicas em materiais^{186,188}. Especificamente, em temperaturas mais altas (130 a 150 °C), observa-se uma mistura das fases anatase e brookita, enquanto em temperaturas mais baixas (100 a 120 °C) são observados picos amplamente sobrepostos e menos intensos, sendo a anatase a única fase inequivocamente identificada.

Comparando as fases cristalinas com os valores de SSA obtidos para as diferentes nanoestruturas, fica evidente que os materiais sintetizados na faixa de temperatura de 100 a 120 °C, onde apenas a fase anatase foi identificada, exibiram maiores valores de SSA. Por outro lado, materiais sintetizados entre 130 e 150 °C, onde estavam presentes as fases anatase e brookita, apresentaram valores mais baixos de SSA. A modelagem de fases cristalinas não identificadas, assumidas na análise de Rietveld, foi apoiada por evidências visuais de picos de Bragg não pertencentes à fase anatase.

De acordo com a análise de Rietveld (Tabela 11), os materiais tratados na faixa de temperaturas de 100 a 120 °C exibiram quantidades relativas da fase anatase, variando de cerca de 16 a 50% das contrapartes cristalinas. Os parâmetros de rede para esses materiais equivalem aos parâmetros de rede padrão para nanoestruturas de TiO₂ anatase^{188,199}. Contudo, para ambos os materiais, os parâmetros de qualidade da análise de Rietveld, R_{wp} e GOF, apresentaram ajustes elevados, superiores a 13 e 10, respectivamente, ao usar um modelo considerando apenas a fase anatase. Esse fato deve-se às nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas nessa faixa de temperatura apresentarem sinais não identificados na análise por XRD, como a presença de um ombro no pico de $2\theta = 25,05^\circ$ e bandas largas centradas em $2\theta = 27,7^\circ$ e $31,6^\circ$.

Os padrões de XRD com sinais mal definidos assemelham-se aos padrões típicos de nanotubos de titanato relatados na literatura^{200,201}. Neste trabalho e para esses materiais, é considerado que houve a formação de nanotubos de titanato. Os nanotubos de titanato são materiais com SSA e estrutura uniforme, onde o produto nanoestruturado obtido é formado por uma fase hidratada de titanato de sódio, sendo os íons sódio facilmente removidos das estruturas nanotubulares por lavagem com solução aquosa de HCl²⁰³. Os nanotubos de titanato formados durante a reação

exibem principalmente picos largos, decorrentes tanto da excessiva sobreposição de picos quanto das pequenas dimensões nanométricas dos tubos. No geral, todas as microestruturas nanotubulares compartilham um padrão notavelmente semelhante, mostrando uma série de dupletos em $2\theta = 25^\circ$, 27° , 31° e 52° . Estudos anteriores sugerem que esses picos podem estar associados ao ácido dititânico ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ao ácido tetratitânico ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou ao ácido trititânico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)^{197,202}. Comparando com trabalhos da literatura¹⁹⁶, nota-se que o padrão de DRX em $2\theta = 24^\circ$, 31° e 52° assemelha-se à estrutura monoclinica do $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, sugerindo sua origem na fase titanato de sódio. No entanto, o alargamento das linhas de difração, devido ao efeito do tamanho do cristalito e ao posicionamento dos prótons e íons de sódio na rede cristalina, dificulta a identificação precisa da estrutura cristalina dos titanatos obtidos²⁰³.

Embora esses sinais sejam atribuídos aos íons de hidrogênio presentes na estrutura do material como resultado da troca iônica dos íons de sódio por hidrogênio durante a lavagem ácida, formando a nanoestrutura titanato, as tentativas de incluir essa estrutura (mesmo em sua forma monohidratada) na modelagem de análise Rietveld falhou. Realizou-se AAS para quantificar a concentração de sódio e cloro nos materiais. A quantidade de Na^+ variou entre as amostras, de 1 a 3%, enquanto a quantidade de Cl ficou abaixo de 0,15% para todas as amostras, conforme mostrado na Tabela 10. A troca de íons sódio por íons hidrogênio durante o processo de lavagem ácida sugere que a quantidade de íons H^+ pode ter sido insuficiente para remover todo os íons Na^+ do material sintetizado. A quantidade de Na^+ variou para amostras tratadas a 110 e 120 °C, bem como para aquelas sintetizadas em temperaturas de 130 e 150 °C, indicando que a presença desse elemento não está diretamente relacionada aos sinais não identificados apresentados nos difratogramas.

Tabela 10. Resultados de espectroscopia de absorção atômica para concentrações de Na e Cl nos materiais $\text{TiO}_2(110-12)$, $\text{TiO}_2(120-36)$, $\text{TiO}_2(130-24)$ e $\text{TiO}_2(150-24)$ sintetizados pelo método hidrotérmico

	Na / mg g ⁻¹	Cl / mg g ⁻¹
$\text{TiO}_2(110-12)$	11,44	0,46
$\text{TiO}_2(120-36)$	16,53	1,23
$\text{TiO}_2(130-24)$	29,25	1,48
$\text{TiO}_2(150-24)$	16,61	0,91

Fonte: Elaborado pela autora

No entanto, os padrões de XRD para esses materiais, que foram sintetizados a temperaturas mais baixas, exibem linhas de difração mais alargadas, de menor intensidade e assimétricas, o que é atribuído à baixa cristalinidade e à estrutura tubular⁵⁶. Essa característica dos picos confirma a formação de TiO_2 em nanoescala^{195,202}, o que também pode ser apoiado por análises de fisissorção, onde foram obtidos altos valores de área superficial específica (entre 280 e 372 m² g⁻¹) para esta faixa de temperatura. Além disso, pode-se relacionar esse fato com a formação de cristalitos com tamanhos médios menores em temperaturas mais baixas, levando a sinais com menor amplitude^{203,204}. Confirmado na Tabela 10, os materiais tratados em temperaturas mais baixas, de 100 a 120 °C, apresentaram cristalitos menores, variando entre 5 e 7 nm, enquanto em temperaturas mais elevadas, 130 e 140 °C, os cristalitos tiveram tamanhos médios entre 11 e 12 nm. Dados da literatura reforçam que o TiO_2 na fase anatase é mais suscetível a organizar-se em nanotubos e apresentar alta área superficial⁷².

É possível encontrar diversos trabalhos na literatura que afirmam que a fase anatase é mais facilmente formada em grande parte das sínteses hidrotérmicas de TiO_2 . No entanto, os materiais sintetizados a uma temperatura entre 130 e 150 °C apresentaram, além da fase anatase, a presença da fase brookita em sua estrutura com um pico pronunciado em $2\theta = 30,8^\circ$, característico da fase brookita¹⁹¹. Além disso, esses materiais exibiram um sinal de alta intensidade em $2\theta = 25,05^\circ$ devido a uma sobreposição dos picos das fases anatase e brookita²⁰⁵. As análises quantitativas de Rietveld (Tabela 11) mostraram que a fase brookita encontra-se em maior percentual em todos os materiais. Os parâmetros de rede para a fase anatase e brookita para os materiais sintetizados a 130, 140 e 150 °C também foram consistentes com os parâmetros de rede padrão para essas fases¹⁸⁸. Acredita-se que à medida que a temperatura de síntese aumenta, a fase anatase se converte

em brookita. Além disso, a transformação entre anatase e brookita pode estar intimamente relacionada a maior concentração de vacâncias de oxigênio que permite a transformação entre essas fases durante o crescimento das partículas^{202,206}. Com base nos achados da literatura, a formação predominante da fase brookita nas nanoestruturas de TiO₂ pode ocorrer através de diferentes processos de síntese, sendo essenciais temperaturas mais elevadas. Além disso, a fase brookita normalmente apresenta uma morfologia semelhante a uma flor²⁰⁷⁻²¹⁰, conforme observado nesses materiais. Quanto aos fatores de qualidade desses materiais, os ajustes R_{wp} e GOF ficam dentro de uma faixa aceitável, sendo inferiores a 5 e 4, respectivamente, tornando a análise de Rietveld considerada confiável.

Tabela 11. Análise quantitativa de Rietveld para as nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes condições de temperatura e tempo

	Parâmetros de rede (Å)					Microestrutura							
	Anatase		Brookita			%		Anatase		Brookita		Fatores de qualidade	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	anatase	brookita	<i>Lvol</i> (nm)	(σ)	<i>Lvol</i> (nm)	(σ)	R _{wp}	GOF
TiO ₂ (100-36)	3,793	9,52	-	-	-	50	-	8,7	-	-	-	6,64	5,17
TiO ₂ (110-12)	3,786	9,51	-	-	-	40	-	7,8	-	-	-	5,38	3,53
TiO ₂ (110-24)	3,766	9,48	-	-	-	23	-	6,9	-	-	-	3,74	2,67
TiO ₂ (110-48)	3,780	9,50	-	-	-	34	-	7,9	-	-	-	5,40	2,70
TiO ₂ (120-36) (1)	3,750	9,48	-	-	-	16	-	6,0	-	-	-	3,04	2,37
TiO ₂ (120-36) (2)	3,764	9,48	-	-	-	23	-	7,1	-	-	-	3,77	3,01
TiO ₂ (120-36) (3)	3,760	9,48	-	-	-	22	-	6,6	-	-	-	3,45	2,68
TiO ₂ (130-18) (1)	3,812	9,51	9,23	5,46	5,21	22	78	17	1,4	4,0	0	3,59	2,93
TiO ₂ (130-18) (2)	3,803	9,49	9,17	5,46	5,18	43	57	11	1,6	7,4	0	4,45	3,17
TiO ₂ (130-18) (3)	3,800	9,49	9,17	5,46	5,18	47	53	11	1,5	7,8	0	5,50	3,75
TiO ₂ (130-24)	3,802	9,49	9,17	5,46	5,18	45	55	11	3,9	7,2	0	5,07	3,91
TiO ₂ (130-48)	3,801	9,48	9,17	5,46	5,18	47	53	10	1,6	7,6	0	5,20	3,96
TiO ₂ (140-36)	3,801	9,49	9,17	5,45	5,18	47	53	11	1,6	7,3	0	5,15	3,86
TiO ₂ (150-12)	3,803	9,49	9,18	5,46	5,18	42	58	11	1,4	7,0	0	4,99	3,44
TiO ₂ (150-24)	3,802	9,49	9,17	5,46	5,18	44	56	12	1,6	7,6	0	4,82	3,44

Fonte: Elaborado pela autora

Considerando todo o estudo realizado para a síntese de nanotubos de TiO_2 englobando o planejamento de experimentos, análise de morfologia e análise de DRX foi escolhido o material $\text{TiO}_{2(120-36)}$ para ser funcionalizado com Mo.

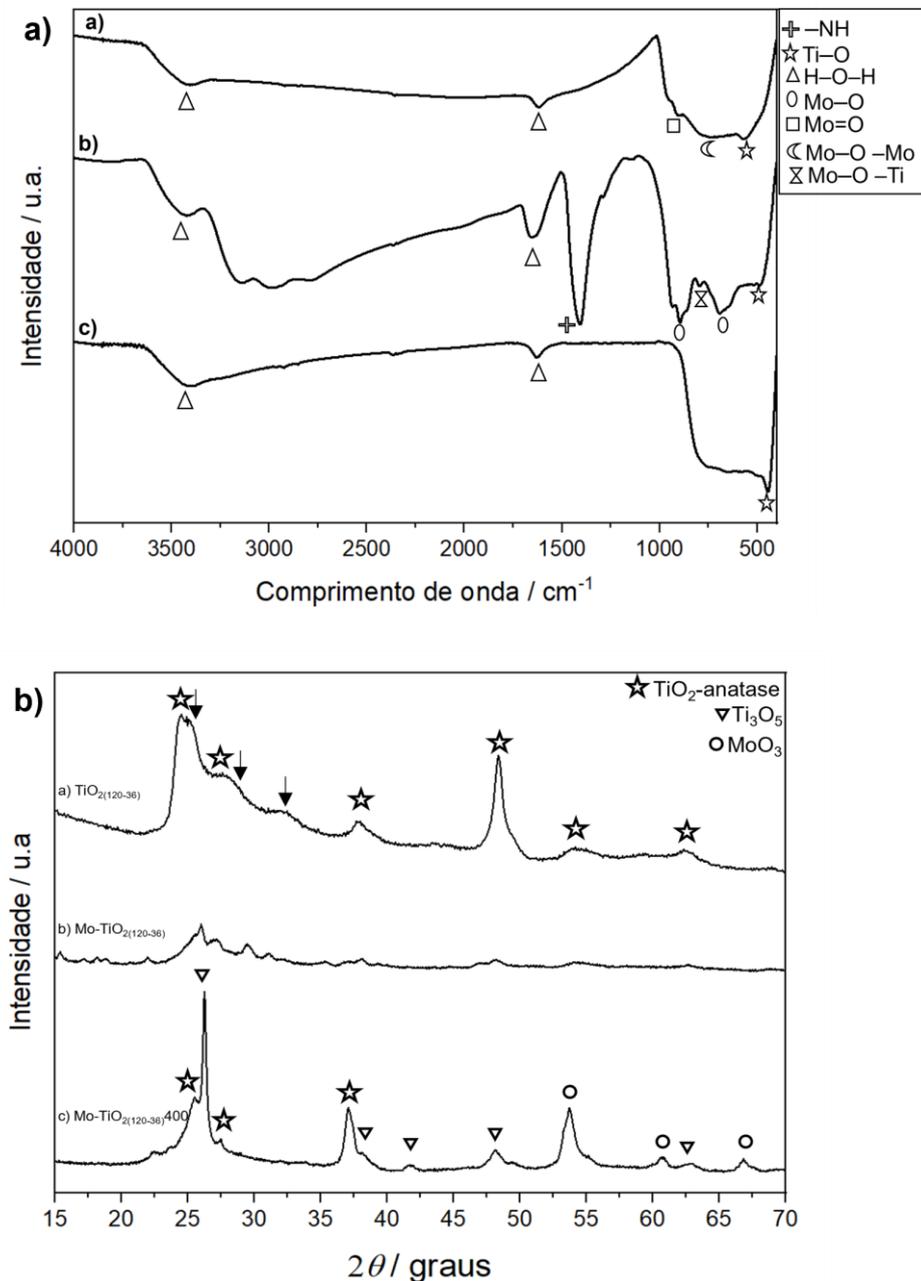
5.4 DOPAGEM DO $\text{TiO}_{2(120-36)}$ COM MOLIBDÊNIO

O material $\text{TiO}_{2(120-36)}$, correspondente aos nanotubos de TiO_2 , foi dopado com Mo, resultando no suporte catalítico Mo- $\text{TiO}_{2(120-36)}$. Esse material foi avaliado em duas fases distintas, tanto com quanto sem o processo de calcinação, permitindo avaliar o comportamento do material após tratamento térmico a 400 °C sob atmosfera redutora. Ambos os materiais foram caracterizados utilizando as técnicas de FTIR e XRD.

5.4.1 Caracterização do $\text{TiO}_{2(120-36)}$ dopado com molibdênio

Os materiais dopados com molibdênio, tanto antes quanto após o processo de calcinação, foram comparados com o material $\text{TiO}_{2(120-36)}$, para avaliar se houve a incorporação de Mo durante a síntese. São denominados de Mo- $\text{TiO}_{2(120-36)}$ e Mo- $\text{TiO}_{2(120-36)400}$, o material não calcinado e calcinado, respectivamente. Espectros das análises de FTIR e XRD são apresentados na Figura 18(a e b), respectivamente.

Figura 18. Imagem de a) Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para (a) $\text{Mo-TiO}_2(120-36)400$; (b) $\text{Mo-TiO}_2(120-36)$ e (c) $\text{TiO}_2(120-36)$ e b) XRD de (a) $\text{TiO}_2(120-36)$; (b) $\text{Mo-TiO}_2(120-36)$ e (c) $\text{Mo-TiO}_2(120-36)400$



Fonte: Elaborado pela autora

A análise por FTIR foi realizada para avaliar a possível inserção do Mo na estrutura de $\text{TiO}_2(120-36)$. Nos três materiais analisados, é possível observar bandas em torno de 3300 e 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , atribuídas às ligações H-O-H de moléculas de água adsorvida na superfície das amostras, uma vez que estas foram sintetizadas em meio aquoso²¹¹. De acordo com a literatura^{212,213}, a banda localizada

em comprimento de onda por volta de 500 cm^{-1} corresponde a ligação Ti–O, sendo observada nos três materiais analisados.

Para o material $\text{Mo-TiO}_2(120-36)$ são evidenciadas bandas na região de 1400 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento e deformação angular do grupo amina (-NH) residual do hidróxido de amônio durante a síntese²¹¹. As bandas em torno de 600 e 1000 cm^{-1} são associadas às vibrações da ligação Mo–O e a banda em torno de 750 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento Mo–O–Ti²¹⁴. Para o material $\text{Mo-TiO}_2(120-36)$ calcinado, é possível observar uma banda em 850 cm^{-1} atribuída a ligação Mo–O–Mo²¹⁵.

A análise de XRD está apresentada na Figura 18(b) e conforme já discutido anteriormente, a análise para o material $\text{TiO}_2(120-36)$ revelou predominância da fase anatase sendo o ombro presente no pico de $25,05^\circ$ e as bandas centradas em $27,7$ e $31,6^\circ$ relacionados a uma fase não identificada. Conforme estudos na literatura^{8,122} que empregam metodologia semelhante para a funcionalização de TiO_2 com Mo, considera-se que o suporte obtido pode ser uma mistura de óxido de titânio (V) (Ti_3O_5), óxido de hexatitânio (Ti_6O) e TiO_2 , sendo o Ti_3O_5 a fase de subóxido de titânio predominante.

No difratograma obtido para o material $\text{Mo-TiO}_2(120-36)400$, observam-se picos em $2\theta = 26,2, 41,7, 48,2$ e $60,8^\circ$ que correspondem ao Ti_3O_5 . Os picos em $2\theta = 25,51$ e $27,53^\circ$ corresponde ao TiO_2 e o pico em aproximadamente $2\theta = 37,1^\circ$ que apresenta um ombro corresponde ao Ti_3O_5 e ao TiO_2 , respectivamente. Os picos em $2\theta = 53,7, 60,9$ e $67,01^\circ$ correspondem ao MoO_3 .

Em relação ao difratograma obtido para o suporte catalítico $\text{Mo-TiO}_2(120-36)$ não é possível observar picos de fases cristalinas, demonstrando o caráter amorfo do material quando não é realizado o pós-tratamento de calcinação.

5.5 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

5.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica para as nanoestruturas de TiO₂

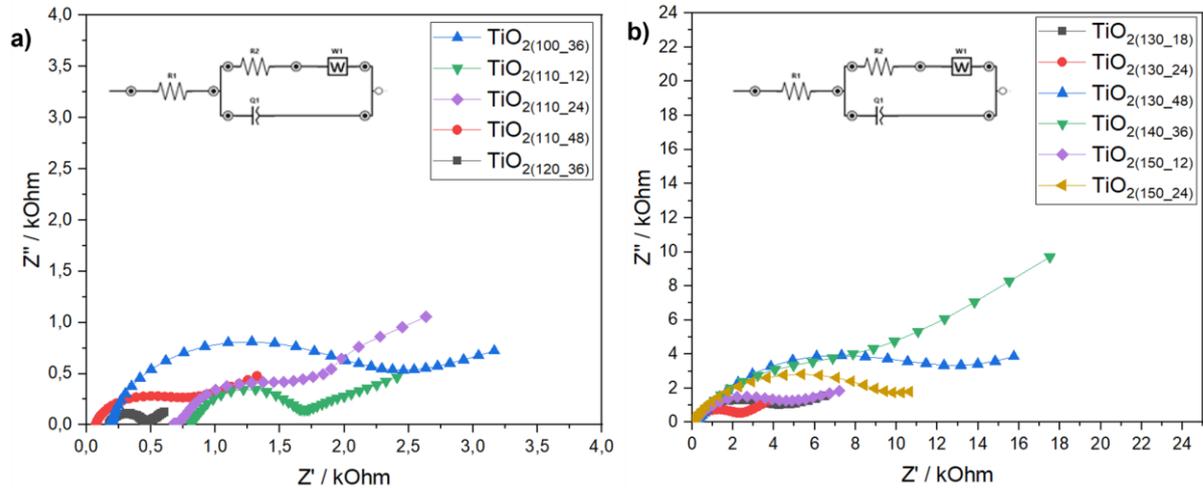
Foram realizadas medições de EIS nos materiais de TiO₂ sintetizados para investigar suas propriedades elétricas e cinéticas para determinar o processo de transferência de carga. Para isso, foi empregado o sistema de meia célula eletroquímica, onde o eletrodo de trabalho de GC foi modificado com os diferentes materiais, e as medidas de EIS foram realizadas para obter os gráficos de Nyquist. O TiO₂ destaca-se como um material favorável para ser utilizado como eletrodo em sistemas eletroquímicos, devido às suas notáveis propriedades, como estabilidade estrutural e química, maior resistência ao potencial de oxidação e resistência à corrosão. Contudo, apresenta como desvantagem a baixa condutividade.

Para as medidas de EIS foi avaliado a região de alta a média frequência, que corresponde à parte inicial do gráfico de Nyquist, onde se manifesta o semicírculo. Nesta região, ocorrem as interações na interface eletrodo/solução, que estão relacionadas à resistência ao deslocamento dos íons em solução até a superfície do eletrodo de trabalho de GC modificado, possibilitando a transferência de carga desejada e a formação da dupla camada.

Os parâmetros avaliados nessa fase incluem a resistência à transferência de carga (R_{ct}), sendo que maiores os valores indicam maior R_{ct} . Outro parâmetro avaliado é a capacitância da dupla camada (C_{dl}), associada ao capacitor do circuito elétrico, descrevendo o quão facilitada será a reação de oxidação dos íons Fe²⁺ ao utilizar cada um dos eletrodos em estudo. A C_{dl} corresponde à capacidade de carga e descarga da dupla camada, e valores mais elevados indicam uma maior capacidade de armazenamento de íons na dupla camada, além de uma maior rapidez para que esses íons retornem para a solução²¹⁶⁻²¹⁹. Nesse trabalho, esperava-se obter, a partir das medidas de EIS, menores valores de R_{ct} e maiores valores de C_{dl} .

A Figura 19(a e b) mostram os gráficos de Nyquist, permitindo uma comparação entre os diferentes materiais. Além disso, a Tabela 12 apresenta os resultados da simulação do circuito elétrico para cada um dos materiais analisados.

Figura 19. Gráfico de Nyquist de a) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas entre 100 e 120 °C e b) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas entre 130 e 150 °C



Fonte: Elaborado pela autora

A partir do gráfico de Nyquist, é possível observar na Figura 19(a) que, entre as nanoestruturas sintetizadas nas temperaturas de 100 a 120 °C, o material $\text{TiO}_2(120_{36})$ apresentou o menor diâmetro do semicírculo. Já na Figura 19(b), que se refere às nanoestruturas sintetizadas entre 130 e 150 °C, o menor diâmetro do semicírculo foi observado para o material $\text{TiO}_2(130_{24})$. No entanto, com a simulação do circuito elétrico para obter as informações quantitativas, é observado que as nanoestruturas sintetizadas às temperaturas de 110 °C e 120 °C exibiram os menores valores de R_{ct} . Por outro lado, as estruturas em forma de nanocouve-flor sintetizadas entre 130 °C e 150 °C apresentaram os maiores valores de R_{ct} .

Tabela 12. Valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}), capacitância da camada dupla (C_{dl}) e valores de *chi-square* obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrodos de trabalho modificados com nanoestruturas de TiO_2

	R_{ct} / Ω	$C_{dl} / \mu F$	<i>Chi-Square</i>
$TiO_2(100-36)$	2179,0	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(110-12)$	971,6	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(110-24)$	1123,0	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(110-48)$	698,9	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(120-36)$	338,4	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(130-18)$	4152,0	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$TiO_2(130-24)$	2144,0	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(130-48)$	13080,0	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$TiO_2(140-36)$	8710,0	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2(150-12)$	4692,0	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$TiO_2(150-24)$	8323,0	$4,97 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pela autora

Considera-se crucial formar um filme fino e uniforme na superfície do eletrodo para garantir que a transferência de carga não seja afetada. Enquanto os nanotubos exibem uma morfologia unidimensional (1D), as nanoestruturas em forma de nanocouve-flores são tridimensionais (3D). Acredita-se que os filmes originados de nanoestruturas 1D tendem a dissolver-se de maneira mais eficaz, resultando em um filme mais homogêneo e, conseqüentemente, facilitando uma transferência de carga mais rápida e uma recombinação mais lenta. Dessa forma, o maior valor de R_{ct} observado nas estruturas em forma de nanocouve-flores pode ser atribuída à formação de filmes com maior presença de aglomerados

Os resultados referentes aos valores de C_{dl} apresentados na Tabela 12 confirmaram a expectativa inicial de que as nanoestruturas de TiO_2 não apresentam propriedades condutivas, devido aos valores extremamente baixos obtidos para esse parâmetro. No entanto, os valores de R_{ct} indicaram que, especialmente as estruturas nanotubulares, podem desempenhar um papel vantajoso em sistemas eletroquímicos quando usadas em conjunto com materiais condutores. Essa sinergia se revela promissora para a otimização da transferência de carga no sistema, destacando os benefícios potenciais dessas nanoestruturas em aplicações práticas.

5.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para os suportes catalíticos

Empregando diferentes proporções de nanotubos de TiO₂ e NTC comercial sobre o eletrodo de GC, foram exploradas as combinações em massa de 1:1, 1:3 e 1:6 de nanotubos de TiO₂ (TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎) e NTC comercial. Essas proporções foram avaliadas visando otimizar a performance eletroquímica do híbrido TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-NTC como suporte catalítico para nanopartículas de ouro. Os gráficos de Nyquist, ilustrados na Figura 20, foram analisados por meio da simulação de circuitos elétricos para obter informações quantitativas sobre R_{ct} , C_{dl} e *chi-square*, relacionadas a performance eletroquímica dos materiais. Esses dados estão detalhados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}), capacitância da dupla camada (C_{dl}), e *chi-square* obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrodos de trabalho modificado

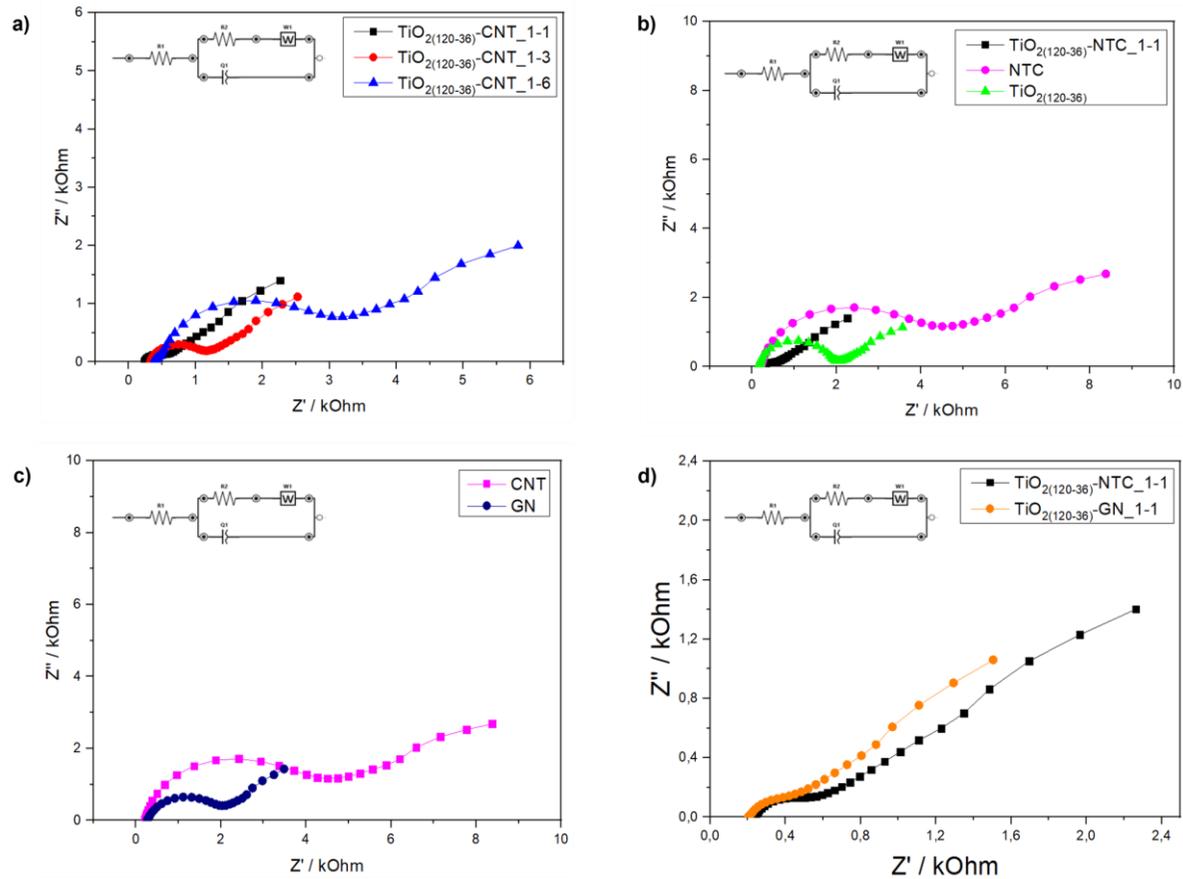
Material	R_{ct} / Ω	$C_{dl} / \mu F$	<i>Chi-Square</i>
NTC comercial	4244	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎	1819	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -NTC_1-1	383,2	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -NTC_1-3	849,9	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -NTC_1-6	2979	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
GN comercial	1717	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -GN_1-1	269,5	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pela autora

A comparação da resposta eletroquímica para os três materiais é ilustrada na Figura 20(a), onde fica evidente que a proporção 1:1 (m/m) de TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-NTC apresentou a menor R_{ct} na interface eletrodo/solução. Esta observação é corroborada qualitativamente pelo menor diâmetro do semicírculo para este material e é comprovada ao considerar os valores obtidos a partir da simulação de circuitos elétricos, devido ao menor valor de R_{ct} , indicando uma interação mais eficaz na interface eletrodo/solução. Além disso, sugere uma cinética de transferência de elétrons mais rápida e recombinação de carga mais baixa^{220,221} que é comprovada devido o maior valor de C_{dl} . Nesse contexto, considera-se que a modificação do eletrodo de trabalho com o híbrido com menor quantidade de NTC apresentou uma transferência de elétrons e desempenho na reação redox superiores. Ainda, de acordo com o estudo das diferentes proporções de NTC comercial empregadas,

pode-se concluir, que o aumento da quantidade em massa de NTC no suporte está associado ao aumento da R_{ct} e à diminuição da C_{dl} , resultando em uma maior dificuldade na transferência de elétrons^{222,223}. A partir de dados da literatura, é demonstrado que a adição em massa de nanoestruturas de TiO_2 no suporte catalítico contendo carbono, mantendo uma proporção semelhante entre ambos, resulta em uma diminuição na R_{ct} ^{224,225}.

Figura 20. Gráficos de Nyquist para a) comparação das três proporções em massa do híbrido $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC; b) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre o NTC, $\text{TiO}_2(120-36)$ e $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC (1:1, m/m); c) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre NTC e GN e d) comparação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica entre $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC e $\text{TiO}_2(120-36)$ -GN para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas em solução 5 mmol L^{-1} do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

Para avaliar o comportamento de $\text{TiO}_2(120-36)$ e NTC individualmente, realizou-se as análises de EIS desses materiais, comparando-os com o híbrido $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC (1:1, m/m). Os resultados apresentados na Figura 20(b) e resumidos na Tabela 11, mostram que os valores de R_{ct} para o NTC comercial são superiores em relação aos demais materiais. Sabe-se que a formação de um filme fino e homogêneo na superfície do eletrodo é fundamental para evitar efeitos adversos na transferência de carga. No entanto, nesse caso, observou-se um filme com algumas aglomerações das partículas de NTC comercial, possivelmente devido à forte tendência de agregação do material durante a secagem da suspensão depositada sobre a superfície do eletrodo. Essa aglomeração é atribuída às forças de van der Waals e interações π - π do material carbonáceo^{223,226} resultando uma maior dificuldade de interação eletrodo/solução, devido ao aumento da interface causado por uma camada mais espessa no eletrodo²²². Essa camada mais espessa leva à inatividade das partículas de NTC e à cobertura da superfície ativa pela massa de aglomerado²²⁷.

Em contraste, o $\text{TiO}_2(120-36)$ apresentou um R_{ct} inferior ao NTC comercial devido à sua boa dispersão e menor aglomeração em suspensão. A propriedade de formar um filme mais fino e homogêneo permite uma interação mais eficiente na interface eletrodo/solução, resultando em uma transferência de carga mais eficiente²²². A menor R_{ct} do óxido metálico em relação ao NTC comercial pode ser atribuída a adição de $\text{TiO}_2(120-36)$, que minimiza o efeito de aglomeração do NTC comercial devido à alta área superficial desse óxido^{224,228,229}. Isso resulta na formação de um filme mais homogêneo para o híbrido $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC²²¹, possibilitando a obtenção de menores valores de R_{ct} para a mistura.

Em relação a C_{dl} observa-se que o $\text{TiO}_2(120-36)$ isolado não é um bom eletrodo devido sua baixa capacitância. Em contrapartida, o NTC comercial apresenta uma capacitância mais elevada, demonstrando uma performance melhor durante a reação redox. Essa diferença é explicada pelo fato de que os materiais carbonáceos são excelentes condutores eletrônicos, facilitando o transporte de carga para a região de dupla camada em comparação com o $\text{TiO}_2(120-36)$, que é um semicondutor^{226,230}.

Isso justifica a importância na combinação do material carbonáceo com o óxido metálico fornecendo para o híbrido $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC propriedades de boa dispersão do $\text{TiO}_2(120-36)$ e a alta condutividade do NTC comercial. Isso resulta em um

desempenho aprimorado, tanto em termos de dispersão do material sob o eletrodo de trabalho quanto na resistência e condutividade elétrica²²⁶.

Na Figura 20(c) são apresentados os resultados de EIS quando o material carbonáceo utilizado é o grafeno (GN) comercial. A escolha do GN comercial se justifica pela sua notável mobilidade eletrônica, estabilidade e eficiente transferência de carga, tornando-o um substituto adequado para melhorar a eficiência global das reações eletroquímicas²³¹.

Os resultados quantitativos comprovam que o GN comercial exibe um valor de R_{ct} menor. Este resultado é decorrente da melhor dispersão do GN comercial durante o preparo da suspensão e a menor aglomeração durante a formação do filme sobre a superfície do eletrodo. A maior mobilidade eletrônica do GN também é evidenciada pelo aumento do valor de C_{dl} . Este resultado reflete a maior capacitância do GN comercial, indicando uma capacidade aprimorada de transferência de elétrons durante a reação redox.

O gráfico de Nyquist, observado na Figura 20(d), mostra a comparação do híbrido $TiO_{2(120-36)}$ -NTC (1:1, m/m), que apresentou a menor resistência à transferência de carga dentre as três proporções avaliadas, com o híbrido $TiO_{2(120-36)}$ -GN na mesma proporção em massa (1:1). No que diz respeito a R_{ct} , observou-se um valor inferior para o material $TiO_{2(120-36)}$ -GN. Ao analisar os valores de C_{dl} , destaca-se que o híbrido $TiO_{2(120-36)}$ -GN apresentou um valor aproximadamente três vezes maior, indicando uma ocorrência relativamente mais eficiente da reação redox com o material $TiO_{2(120-36)}$ -GN.

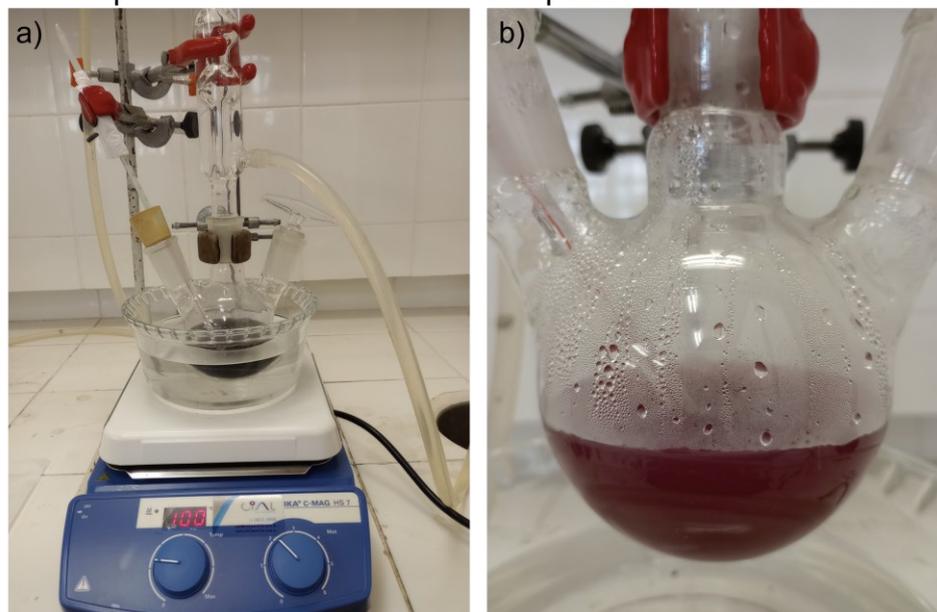
Com base nesses resultados, optou-se pelo híbrido $TiO_{2(120-36)}$ -GN (1:1, m/m) como suporte catalítico para dar continuidade aos estudos eletroquímicos.

5.6 PREPARO DOS ELETRO-CATALISADORES DE OURO

As nanopartículas de ouro (NPAu) foram depositadas sobre diferentes suportes catalíticos por meio do método Turkevich, onde é realizada a redução do ácido cloroáurico à ouro metálico. A Figura 21(a) ilustra o sistema de refluxo utilizado na síntese dos eletrocatalisadores. Após a conclusão das sínteses, foram obtidos um total de seis eletrocatalisadores denominados Au/ $TiO_{2(120-36)}$, Au/Mo- $TiO_{2(120-36)}$ 400, Au/ $TiO_{2(120-36)}$ -GN, Au/Mo- $TiO_{2(120-36)}$ 400-GN, Au/ $TiO_{2(150-24)}$ -GN e Au/GN.

Durante o preparo dos materiais utilizando os suportes $\text{TiO}_2(120-36)$ e $\text{Mo-TiO}_2(120-36)400$, foi possível observar uma coloração avermelhada, conforme apresentado na Figura 21(b). A transição de uma coloração inicial amarela para a tonalidade avermelhada é um indicativo da formação de nanopartículas metálicas de ouro²³². Essa coloração avermelhada foi evidente exclusivamente nos suportes na ausência de GN. Para os suportes que empregaram o material carbonáceo, apenas uma coloração preta foi observada, atribuída à presença do GN.

Figura 21. Imagem fotográfica do (a) sistema de refluxo utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro; (b) coloração avermelhada obtida após a síntese de nanopartículas de ouro sobre os suportes catalíticos de TiO_2



Fonte: Elaborado pela autora

Após a síntese dos eletrocatalisadores foram realizadas as caracterizações desses materiais, entre elas TEM, AAS e adsorção-dessorção de nitrogênio.

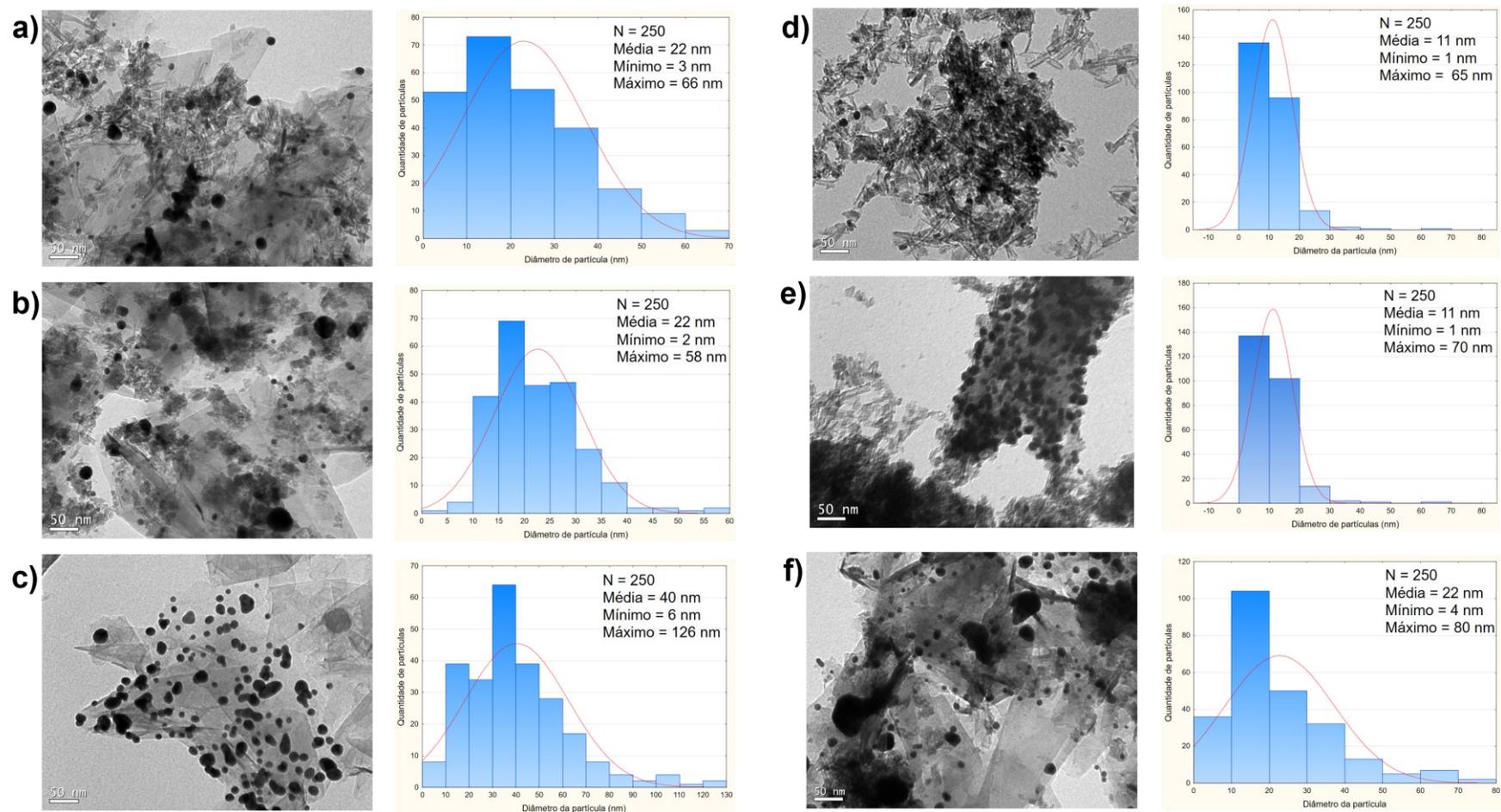
5.6.1 Caracterização dos eletrocatalisadores

Por meio das análises de TEM, foi possível examinar a deposição das NPAu sobre a superfície dos diferentes suportes catalíticos. A Figura 22(a-f) apresentam as micrografias obtidas, juntamente com os histogramas resultantes da medição do diâmetro de 250 NPAu, utilizando o programa ImageJ.

Na Figura 22(a, b, f), referentes aos eletrocatalisadores Au/TiO₂(120-36)-GN, Au/TiO₂(150-24)-GN e Au/Mo-TiO₂(120-36)-GN, respectivamente, é possível visualizar as nanoestruturas de TiO₂ distribuídas sobre a superfície do GN. Conforme descrito na literatura^{139,146}, a interação entre os diferentes suportes propicia a formação de uma interface que facilita a deposição das NPAu. Nesses eletrocatalisadores foi observado um tamanho médio das NPAu de 22 nm, entretanto, a faixa é bastante ampla, variando de 2 a 80 nm. Essa heterogeneidade pode ser atribuída à presença de GN na estrutura, que tende a se agregar devido às forças de van der Waals, interferindo no crescimento das NPAu em sua superfície^{127,128}.

O eletrocatalisador constituído apenas de grafeno como suporte, Au/GN, apresentado na Figura 22(c), também exibiu um crescimento bastante heterogêneo das NPAu. Apesar das nanopartículas apresentarem um diâmetro médio de 40 nm, as dimensões mínimas e máximas variaram consideravelmente, abrangendo valores de 6 a 126 nm, respectivamente. Ao comparar esses resultados com o eletrocatalisador suportado apenas em nanotubos de TiO₂ (Figura 22(d)), observa-se que as NPAu formadas sobre esse suporte foram menores comparado àquele que continha apenas grafeno. Esses achados sugerem uma propensão das NPAu a assumirem dimensões menores na presença do TiO₂. Esse fato pode ser atribuído aos nanotubos de TiO₂ apresentarem boa dispersão, evitando assim a aglomeração e permitindo o crescimento das nanopartículas em sua superfície de forma facilitada^{98,233}. Além disso, constatou-se uma menor deposição de NPAu na superfície dos nanotubos de TiO₂ em comparação com os demais eletrocatalisadores sintetizados sendo inclusive possível identificar a presença de regiões compostas apenas por nanotubos de TiO₂. Por outro lado, o eletrocatalisador Au/Mo-TiO₂(120-36)400 (Figura 22(e)), apresentou uma maior densidade de NPAu fixadas ao suporte. Para ambos os eletrocatalisadores ausentes de grafeno, o diâmetro médio foi de 11 nm.

Figura 22. Imagens de TEM e seus respectivos histogramas para os eletrocatalisadores: (a) Au/TiO₂(120-36)-GN; (b) Au/TiO₂(150-24)-GN; (c) Au/GN; (d) Au/TiO₂(120-36); (e) Au/Mo-TiO₂(120-36)400; (f) Au/Mo-TiO₂(120-36)400-GN



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 14 exibe a quantidade de ouro depositada sobre o suporte, juntamente com os valores correspondentes de área superficial específica e volume de poros para os diversos eletrocatalisadores, incluindo Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400-GN, Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎, Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/GN. A concentração teórica do precursor de ouro utilizado na síntese foi calculada para atingir um carregamento de 10% (m/m) do metal nos suportes catalíticos.

De maneira geral, é relatado na literatura que modificações na superfície do TiO₂, como o carregamento com um metal e a funcionalização ou mistura de suportes, influenciam nas propriedades do material, como a área superficial específica e o volume de poros^{178,234}. Considerando a área superficial específica de 372 m² g⁻¹ para TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎, a diminuição da SSA em Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ (279 m² g⁻¹) pode ser atribuída à deposição de nanopartículas de Au. Normalmente, em suportes porosos, a área superficial pode diminuir devido à deposição de metais ou outras substâncias dentro dos poros. Além disso, uma diminuição mais pronunciada na área superficial específica e nos valores de volume de poros pode ocorrer quando mais de um material está presente como suporte catalítico. Essa redução é observada com a introdução do molibdênio, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400 (123 m² g⁻¹).

Em relação ao eletrocatalisador Au/GN, apenas o GN comercial já possui uma SSA baixa (47 m² g⁻¹), não sendo significativamente afetada pela deposição de Au. Esse fato deve-se à sua natureza não porosa do carbonáceo em comparação ao TiO₂. Porém, devido a este baixo valor de SSA, a adição de GN nos materiais explica a diminuição observada nos valores de área superficial específica.

Tabela 14. Valores de área superficial específica, volume de poros e percentual de ouro nos dos eletrocatalisadores

Eletrocatalisador	SSA / m² g⁻¹	Volume de poros / cm³ g⁻¹	% Au	ECSA / cm² mg⁻¹
Au/TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎	279	0,97	0,91	-
Au/Mo-TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ 400	123	0,21	2,23	-
Au/TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -GN	97	0,33	3,31	43,12
Au/Mo-TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ 400-GN	54	0,18	3,93	49,15
Au/TiO ₂₍₁₅₀₋₂₄₎ -GN	64	0,21	2,61	39,62
Au/GN	52	0,18	2,17	27,68

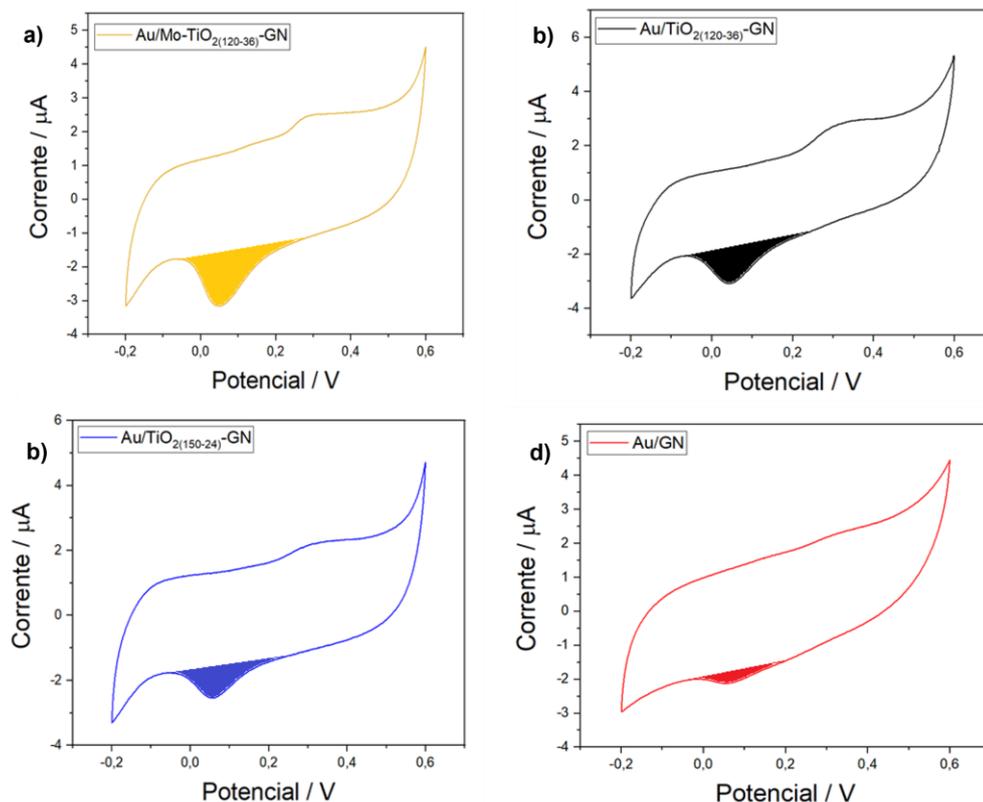
Fonte: Elaborado pela autora

A análise AAS foi realizada para quantificar o teor de ouro nos eletrocatalisadores. A síntese de Turkevich foi realizada para atingir uma carga

teórica de 10% de Au. Porém, os dados apresentados indicam que o Au não foi completamente depositado nos suportes. Conforme relatado na literatura, a deposição de nanopartículas de Au no suporte é influenciada por um conjunto complexo e interligado de parâmetros. Esses fatores, como estabilidade de temperatura durante a síntese, tempo de contato e pH da solução, não podem ser totalmente controlados^{235,236}. Um estudo realizado por Haruta e colaboradores²³⁷ identificou que durante o processo de síntese, o suporte exerce uma atração pelos íons $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ formados, permitindo que essas espécies se depositem nele e posteriormente sejam reduzidas a nanopartículas metálicas. Os resultados obtidos neste trabalho não ultrapassaram uma carga de 4% de Au nos catalisadores, e os materiais contendo TiO_2 em conjunto com GN exibiram maior capacidade de deposição. Dentre os materiais contendo TiO_2 , o eletrocatalisador formado por $\text{TiO}_2(150-24)$ apresentou o menor carregamento de Au. Segundo dados da literatura^{98,144}, o menor valor poderia estar relacionado ao menor número de sítios de defeitos, o que leva a menor adsorção e ancoragem de nanopartículas de Au.

O cálculo de ECSA não foi realizado para os eletrocatalisadores Au/Mo- $\text{TiO}_2(120-36)400$ e Au/ $\text{TiO}_2(120-36)$ devido ao seu desempenho eletroquímico insignificante. Voltamogramas para cálculos de ECSA mostrando as características redox do Au são mostrados na Figura 23.

Figura 23. Voltamogramas cíclicos exibindo características redox de Au para a) Au/Mo-TiO₂(120-36)400-GN, b) Au/TiO₂(120-36)-GN, c) Au/TiO₂(150-24)-GN e d) Au/GN para obter o pico de redução de óxido metálico integrado. Um fio de Pt foi usado como contra-eletródo, Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência e solução de KOH 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito



Fonte: Elaborado pela autora

Valores mais elevados de ECSA podem ser atribuídos à percentagem significativa de deposição, tamanhos menores e mais uniformes das nanopartículas de Au e à sua dispersão efetiva dentro dos suportes catalíticos²³⁸. Como resultado, os eletrocatalisadores Au/Mo-TiO₂(120-36)400-GN e Au/TiO₂(120-36)-GN exibiram a maior ECSA, alinhando-se com a ordem dos diâmetros médios (22 nm) e percentagem de nanopartículas de Au. Em comparação com estes materiais, o eletrocatalisador Au/GN apresentou um valor de ECSA diminuído. Este resultado pode ser atribuído tanto a uma menor carga de Au dentro da estrutura quanto a uma interação eletrônica enfraquecida entre o catalisador e o suporte²³⁹. A propensão de GN para agregar impacta significativamente o crescimento das nanopartículas de Au, como evidenciado pelo aumento do seu diâmetro médio para 40 nm. Durante a síntese dos eletrocatalisadores de Au, utiliza-se alta temperatura (100 °C) e posterior resfriamento até a temperatura ambiente. Durante este processo de resfriamento,

ocorre a agregação de GN. Segundo estudos, esta agregação de GN desempenha um papel fundamental na redução da carga de Au. Devido à alta energia superficial, as partículas metálicas tendem a migrar e coalescer, resultando em uma redução significativa nas áreas superficiais metálicas. Isto, por sua vez, leva a uma redução na ECSA, resultando numa diminuição correspondente na eficiência do catalisador²⁴⁰.

O eletrocatalisador Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN exibiu o menor valor de ECSA, apesar de apresentar tamanho médio de nanopartícula de 22 nm e teor de Au de 2,61% no material. Essa disparidade pode ser atribuída ao fato das nanopartículas de Au serem menos acessíveis quando depositadas no suporte composto por nanocouvetor. Especificamente, o tamanho maior da microestrutura do TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎ em comparação com o TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ resulta em algumas nanopartículas de Au estando em regiões eletronicamente isoladas, distantes do GN e, portanto, não contribuindo para o ECSA. Além disso, o pequeno diâmetro do TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ resulta em menor resistência eletrônica, pois o caminho entre o GN e o Au é reduzido.

Uma ECSA mais alta fornece mais sítios ativos, resultando em melhor desempenho eletroquímico²⁴¹. Assim, a atividade catalítica dos materiais Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400-GN, Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN e Au/GN foi avaliada através do seu desempenho na reação de eletro-oxidação do glicerol.

5.7 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A condutividade eletroquímica dos eletrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎, Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/GN foi analisada por meio da EIS.

Realizou-se um estudo eletroquímico abrangente em relação à reação de eletrooxidação do glicerol utilizando a técnica de CV.

Para avaliar a estabilidade desses materiais diante da oxidação do glicerol, utilizou-se a CA, proporcionando uma compreensão mais aprofundada sobre a durabilidade e a resistência dos eletrocatalisadores ao longo do tempo, sob o potencial da reação.

As medidas de CV foram conduzidas para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores sintetizados frente a reação de eletro-oxidação do glicerol, sendo que cada medida consistiu em 50 ciclos.

É importante ressaltar que as NPAu são ativas para reações de eletro-oxidação de combustíveis apenas em meio básico. A presença de um meio alcalino é essencial para formar e manter os sítios ativos de Au com grupos OH adsorvidos²⁴². Quando as NPAu estão inseridas em meio básico, como o KOH neste estudo, e a reação anódica é iniciada, ocorre a adsorção de grupos OH na superfície do metal nobre. Essa adsorção aumenta linearmente até que a superfície do Au comece a oxidar, formando óxido de ouro (AuO). Esses óxidos e grupos OH adsorvidos ($\text{Au(OH)}_{\text{ads}}$) atuam como catalisador para a oxidação do glicerol, diminuindo a energia de ativação da desidrogenação. De acordo com o mecanismo comumente aceito desse processo, a molécula de glicerol se ancora ao sítio OH adsorvido nas NPAu ou ao AuO, perdendo um hidrogênio do grupo CH ou CH₂. As NPAu, inicialmente ocupadas por grupos OH adsorvidos, são regeneradas e consumidas novamente para continuar promovendo as etapas sucessivas de desidrogenação do glicerol. É proposto que o glicerol não adsorva em uma superfície de ouro antes da formação de $\text{Au(OH)}_{\text{ads}}$ e AuO^{158,242-244}.

Dada a importância do meio básico para a ativação das NPAu, o estudo inicial de CV incluiu testes de concentração de KOH. Especificamente, foram avaliados os efeitos das concentrações de KOH de 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ na ativação de partículas no eletrocatalisador Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, mantendo uma concentração constante de glicerol de 0,5 mol L⁻¹. As razões de KOH:GLY avaliadas foram 0,2:1, 1:1 e 2:1, e os resultados deste estudo estão apresentados no voltamograma exibido na Figura 24.

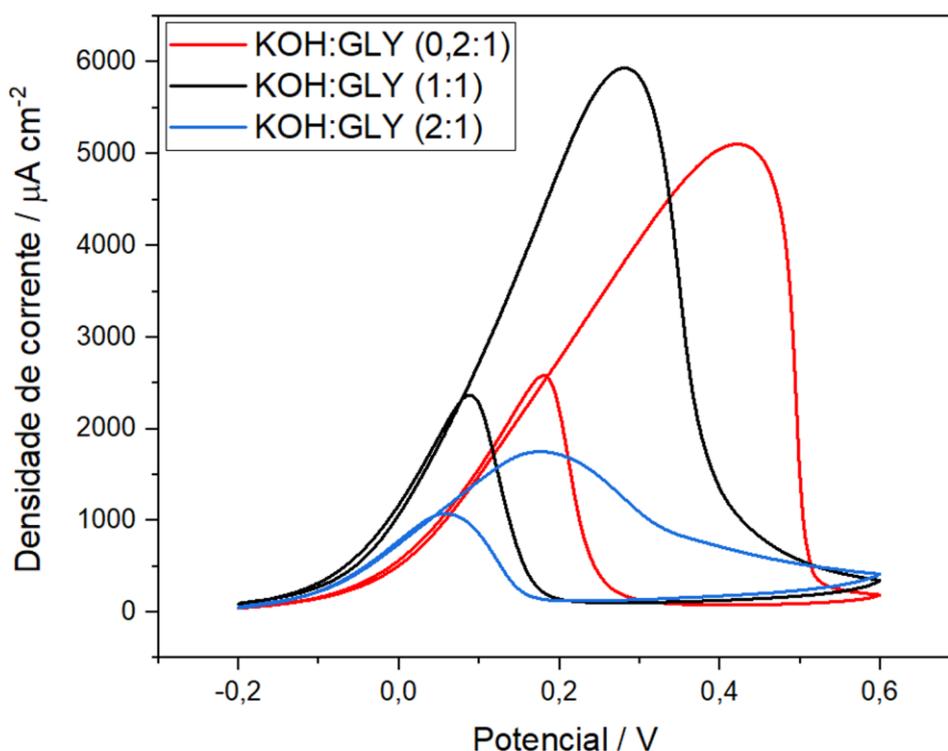
O aumento das razões de KOH:GLY de 0,2:1 para 1:1 levou a uma diminuição significativa no potencial de pico para a oxidação do glicerol, ao mesmo tempo que aumentava a densidade de corrente. No entanto, quando a razão KOH:GLY foi aumentada para 2:1, tanto a densidade de corrente como o potencial para iniciar a eletro-oxidação exibiram uma diminuição.

A diminuição nos potenciais de pico observados para a oxidação do glicerol pode ser atribuída ao aumento da concentração de íons OH⁻ na solução, o que aumenta a cobertura de OH⁻ nas superfícies de Au, melhorando assim a cinética. Além disso, os efeitos de transferência de massa, que podem desempenhar um papel em baixas concentrações de OH⁻, podem desempenhar um papel na formação

do potencial de pico. Por outro lado, uma concentração excessivamente elevada de íons OH^- pode levar ao bloqueio dos sítios ativos, reduzindo a adsorção do glicerol e, conseqüentemente, tornando a reação de oxidação do glicerol mais desafiadora. Isto resulta numa diminuição na densidade de corrente, como evidenciado pelo declínio observado com uma relação KOH:GLY de 2:1.

Assim, a concentração ideal de íons OH^- é alcançada com uma proporção KOH:GLY de 1:1. Manter uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tanto para glicerol quanto para KOH permite que ambos os parceiros de reação alcancem efetivamente a superfície do eletrodo e estabeleçam interações com o electrocatalisador.

Figura 24. Voltamogramas para avaliação de diferentes proporções de KOH:GLY empregando como eletrodo de trabalho o carbono vítreo modificado com $\text{Au/TiO}_2(120-36)\text{-GN}$, o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e o contra-eletrodo um fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

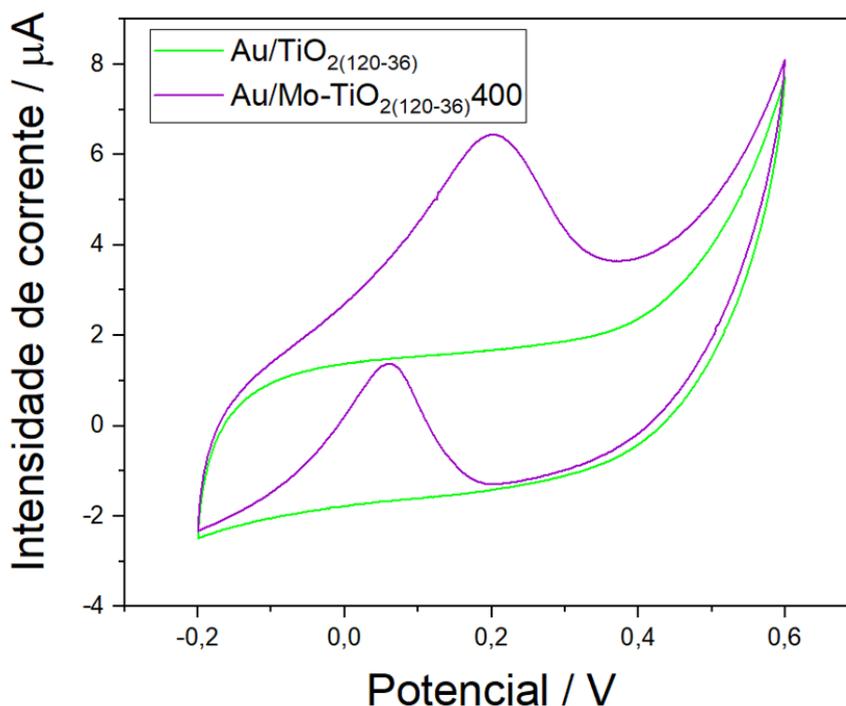
Após a seleção da proporção 1:1 (v/v) de KOH e glicerol, iniciou-se o estudo da reação de oxidação do glicerol frente aos diferentes electrocatalisadores sintetizados. Os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 25 ilustram os resultados da electrooxidação do glicerol utilizando os electrocatalisadores $\text{Au/TiO}_2(120-$

³⁶) e Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400. Esses experimentos foram conduzidos com concentração de glicerol de 0,5 mol L⁻¹ e concentração de KOH de 0,5 mol L⁻¹.

Apesar de já mencionado na literatura¹³⁴ que o uso exclusivo de nanoestruturas de TiO₂ como suporte catalítico para nanopartículas metálicas é ineficiente em reações eletroquímicas, devido à sua natureza como óxido semicondutor com condutividade relativamente baixa, realizaram-se análises de CV para os eletrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400.

É observado a ausência de atividade de oxidação do glicerol nos eletrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400. Os voltamogramas destes materiais são apresentados em termos de correntes, pois não foi possível determinar uma área superficial eletroquimicamente ativa para estes materiais. Para o eletrocatalisador Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400 foram observados sinais discerníveis de oxidação do glicerol, embora com baixas correntes. Estudos anteriores^{8,122} destacaram que a presença de Mo facilita a formação de subóxidos, como o Ti₃O₅, em condições redutoras em temperaturas em torno de 800 °C. Nessa alta temperatura, o Ti₃O₅ sofre uma transição para a fase ortorrômbica, exibindo comportamento metálico de acordo com a teoria da transição semicondutor-metal. Embora a calcinação neste estudo tenha ocorrido em temperatura mais baixa, 400 °C, a eletrooxidação do glicerol ainda foi observada quando utilizado como Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400. Além disso, o suporte TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ funcionalizado com Mo permitiu uma ligação mais forte de nanopartículas de Au, resultando em uma carga de Au de 2,23%, em contraste com a carga de 0,91% de Au no suporte TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎.

Figura 25. Voltamogramas obtidos da reação de eletro-oxidação do glicerol frente aos electrocatalisadores de ouro sem grafeno em sua composição. Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH:glicerol e utilizou-se como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo um fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

Os voltamogramas apresentados na Figura 26 exibem os resultados para os electrocatalisadores Au/TiO₂(120-36)-GN, Au/Mo-TiO₂(120-36)400-GN, Au/TiO₂(150-24)-GN e Au/GN. Os valores de potencial de pico e densidade de corrente para os electrocatalisadores estão resumidos na Tabela 15. Conforme descrito na literatura²⁴⁵, os distintos comportamentos observados são influenciados pelas diversas morfologias e modificações do TiO₂, desempenhando um papel crucial na eficiência da eletro-oxidação do glicerol, tanto em termos de densidade de corrente quanto no potencial de pico da oxidação.

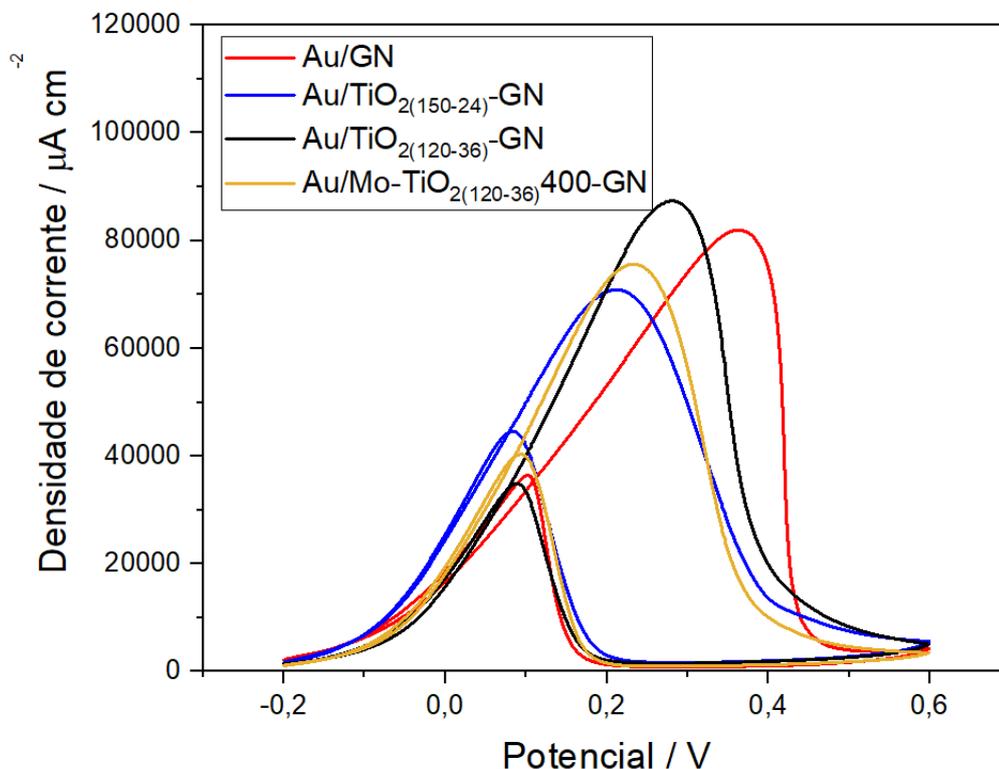
Tabela 15. Valores de potencial de pico e densidade de corrente para os eletrocatalisadores Au/GN, Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN, Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN e Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400-GN

Eletrocatalisadores	Potencial de pico / V	Densidade de corrente / $\mu\text{A cm}^{-2}$
Au/GN	0,36	8,19 10 ⁴
Au/TiO ₂₍₁₅₀₋₂₄₎ -GN	0,21	7,07 10 ⁴
Au/TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -GN	0,28	8,73 10 ⁴
Au/Mo-TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ 400-GN	0,23	7,56 10 ⁴

Fonte: Elaborado pela autora

As densidades de corrente de pico na Figura 26 são bastante semelhantes, o que seria de esperar, uma vez que as NPAu são consideravelmente grandes, de modo que não deveriam ocorrer efeitos no tamanho das partículas. Pequenas variações podem estar dentro do erro experimental durante a preparação do eletrodo, mas também podem ser devidas a efeitos de difusão dentro da estrutura porosa do eletrodo de filme fino, bem como à condutividade dentro do suporte, que provavelmente mascaram diferenças causadas pelas diferentes atividades catalíticas intrínsecas. No entanto, a incorporação de nanoestruturas de TiO₂ resultou num deslocamento do potencial de pico de oxidação do glicerol para valores mais baixos, obviamente potencializando a reação catalítica. Isto pode ser atribuído ao fornecimento de sítios de adsorção na interface entre Au e TiO₂, favorecendo a adsorção de espécies OH⁻, que desempenham um papel crucial no processo de oxidação, e provavelmente também a adsorção de GLY.

Figura 26. Voltamogramas obtidos da reação de eletro-oxidação do glicerol frente aos eletrocatalisadores de ouro contendo grafeno em sua composição. Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH:glicerol e utilizou-se como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo um fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

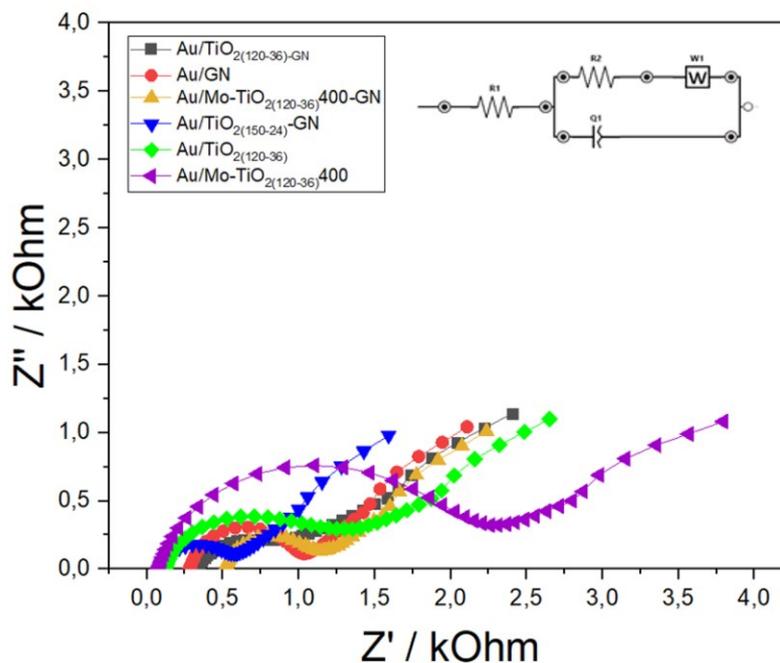
A redução no potencial de oxidação pode, portanto, provavelmente ser atribuída à presença de mais sítios ativos em maior número na interface, o que leva a uma oxidação mais rápida do glicerol e, portanto, a um pico mais precoce devido à limitação da difusão. O potencial de pico menos positivo é claramente vantajoso quando comparado a um eletrocatalisador composto apenas de GN, pois a adição de TiO₂ pode contribuir para uma vida útil prolongada com suscetibilidade reduzida à corrosão.

Em relação ao desempenho dos eletrocatalisadores formados com nanotubos, Au/TiO₂(120-36)-GN e Au/Mo-TiO₂(120-36)400-GN, e do eletrocatalisador formado com nanocouve-flores, Au/TiO₂(150-24)-GN, fica evidente que a estrutura nanotubular demonstra eficácia superior em eletrocatalisadores frente a oxidação do glicerol. Os resultados mais promissores, correspondentes a percentual de NPAu e ECSA, para os eletrocatalisadores com nanotubos de TiO₂ estão ligados à estrutura mais porosa dos nanotubos e às suas dimensões menores, em comparação com

estruturas semelhantes a nanoflores. Como é evidente a partir dos resultados da caracterização, as nanopartículas de Au bem distribuídas fornecem sítios ativos bem acessíveis na interface entre Au e TiO_2 , permitindo um transporte de massa mais eficiente, em conjunto com caminhos de condução curtos. Além disso, a natureza rica em defeitos dos nanotubos pode fornecer locais de adsorção benéficos para OH e glicerol.

Em geral, os resultados de CV são consistentes com os resultados de EIS para os eletrocatalisadores estudados. Os valores de R_{ct} e C_{dl} resultantes para todas as amostras são apresentados na Tabela 16, juntamente com seus respectivos valores de *chi-square*. Para avaliar quantitativamente esses achados, foram simulados circuitos elétricos para cada eletrocatalisador. A Figura 27 exibe os gráficos de Nyquist para os eletrocatalisadores.

Figura 27. Gráfico de Nyquist para os eletrocatalisadores de ouro, empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 16. Valores de resistência a transferência de carga (R_{ct}), capacitância da dupla camada (C_{dl}), e *Chi-square* obtidos a partir da simulação de um circuito elétrico para todos os eletrocatalisadores de ouro

Material	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)	<i>Chi-Square</i>
Au/TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎	1236	4,9 10 ⁻⁶	1,2 10 ⁻³
Au/Mo-TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ 400	2091	2,8 10 ⁻⁵	1,2 10 ⁻³
Au/TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ -GN	380,8	11,7	8,2 10 ⁻³
Au/TiO ₂₍₁₅₀₋₂₄₎ -GN	402,6	7,91	5,4 10 ⁻³
Au/Mo-TiO ₂₍₁₂₀₋₃₆₎ 400-GN	278,3	12,17	8,1 10 ⁻³
Au/GN	668,7	3,25	1,4 10 ⁻³

Fonte: Elaborado pela autora

A análise EIS revelou que os eletrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN, Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400-GN e Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN apresentaram menor R_{ct} e maior C_{dl} em comparação com Au/GN. Estes resultados destacam que a incorporação de nanoestruturas de TiO₂ em eletrocatalisadores melhora o transporte de elétrons para a superfície do eletrodo, facilitando a transferência de elétrons para moléculas de glicerol em reações eletroquímicas subsequentes. Esse aprimoramento permite o início da oxidação do glicerol em potenciais mais baixos, conforme documentado em estudos anteriores^{246,247}.

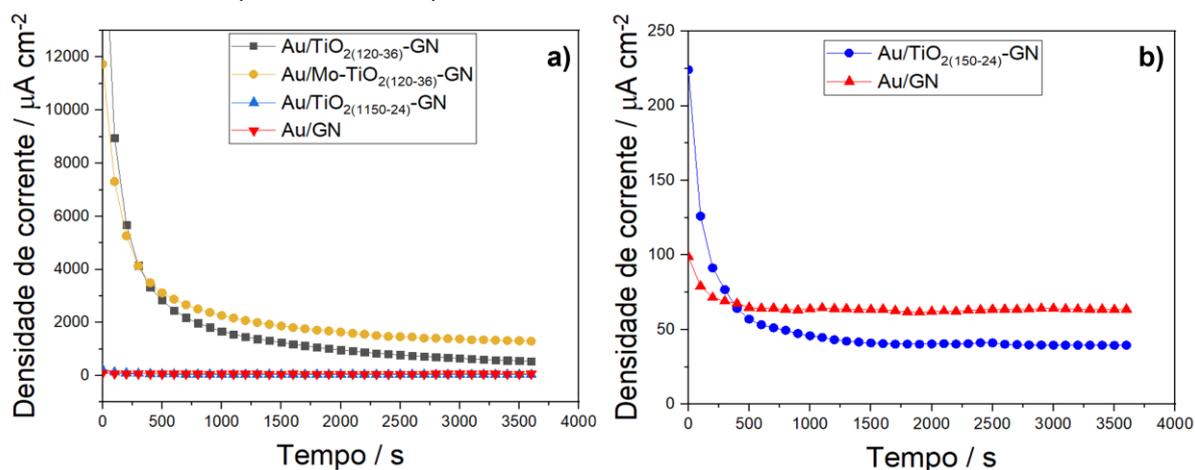
Por outro lado, os eletrocatalisadores Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ e Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400 apresentaram valores elevados de R_{ct} e baixos valores de C_{dl} , refletindo uma reduzida capacidade de transferência de elétrons. Esses achados estão alinhados com os resultados do CV, confirmando sua ineficiência na eletrooxidação do glicerol.

A Figura 28(a) representa as curvas cronoamperométricas dos eletrocatalisadores testados na reação de eletrooxidação do glicerol. Um rápido declínio inicial na corrente é observado em todos os quatro eletrocatalisadores. Depois disso, a corrente diminui gradativamente até atingir um estado estável.

Os eletrocatalisadores Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎400-GN e Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN iniciaram a medição CA com correntes mais altas que os demais, em torno de 1,2 10⁴ $\mu A cm^{-2}$. Após 1 hora de medição, a densidade de corrente desses eletrocatalisadores estabilizou em torno de 1,3 10³ $\mu A cm^{-2}$, permanecendo superior à de Au/TiO₂₍₁₅₀₋₂₄₎-GN e Au/GN. Isto confirma que a presença de TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ no suporte catalítico, funcionalizado ou não com Mo aumenta a estabilidade do eletrocatalisador.

Para melhor visualização, a Figura 28(b) apresenta resultados de CA para materiais com menor densidade de corrente inicial. O eletrocatalisador $\text{Au/TiO}_2(150-24)\text{-GN}$ inicia com valor inicial de $2,24 \cdot 10^2 \mu\text{A cm}^{-2}$, enquanto o eletrocatalisador Au/GN inicia ainda mais baixo, em torno de $9,89 \cdot 10^1 \mu\text{A cm}^{-2}$. Isto sugere que o maior potencial inicial do Au/GN impacta a vida útil do eletrocatalisador. Notavelmente, estes resultados destacam ainda mais a maior estabilidade alcançada pela utilização da microestrutura do nanotubo de TiO_2 .

Figura 28. Cronoamperometria para os a) eletrocatalisadores de ouro estudados e b) aproximação dos eletrocatalisadores $\text{Au/TiO}_2(150-24)\text{-GN}$ e Au/GN . Empregou-se uma proporção 1:1 de KOH :glicerol e utilizou-se como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletródo um fio de Pt



Fonte: Elaborado pela autora

6. CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que a síntese de nanotubos de TiO_2 pelo método hidrotérmico é significativamente influenciada pela temperatura e tempo de tratamento. Utilizando o planejamento experimental Doehlert, foram identificadas condições ideais que maximizaram a área superficial específica e a morfologia. Temperaturas de 110 a 120 °C favoreceram a formação de nanotubos, enquanto temperaturas acima de 130 °C resultaram em morfologias de nano couve-flor. A síntese a 120 °C por 36 horas produziu nanotubos com área superficial específica superior a $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo cerca de 30% superior que os valores encontrados na literatura. A fase anatase foi crucial para a formação de nanotubos, enquanto a fase brookita levou à formação de nanoestruturas de couve-flor.

As análises de EIS indicaram que a combinação de nanotubos de TiO_2 com NTC ou GN melhorou a condutividade dos híbridos, reduzindo a resistência à transferência de carga e aumentando a mobilidade eletrônica. A dopagem com Mo também aumentou a condutividade, mas não tanto quanto a combinação com NTC ou GN. A combinação de TiO_2 com GN mostrou o melhor desempenho eletroquímico.

A deposição de Au pelo método Turkevich resultou em nanopartículas com tamanho médio variando de 10 a 40 nm, com carga real de metal abaixo do esperado, sendo cerca de 4%. Os eletrocatalisadores $\text{Au/Mo-TiO}_{2(120-36)400}$ -GN e $\text{Au/TiO}_{2(120-36)}$ -GN apresentaram uma ECSA melhorada e realizaram a eletro-oxidação do glicerol em potenciais de início inferiores, com alta densidade de corrente, maior mobilidade eletrônica e condutividade, e melhor estabilidade.

Esses resultados indicam que os nanotubos de TiO_2 com alta SSA, combinados com outros elementos, desempenham um papel crucial no desenvolvimento de catalisadores eficientes para a eletro-oxidação do glicerol, contribuindo para avanços na área de eletrocatalise e sistemas energéticos sustentáveis.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base nos resultados, futuras pesquisas podem focar na otimização da síntese de nanotubos de TiO_2 , ajustando parâmetros como temperatura e tempo para melhorar a eficiência e a consistência do processo, além de explorar a escalabilidade da produção para aplicações industriais. A investigação de novas morfologias e fases cristalinas pode revelar propriedades únicas e otimizar o desempenho em aplicações específicas. Além disso, a combinação de nanotubos de TiO_2 com materiais como NTC e GN mostrou-se promissora para melhorar a condutividade e o desempenho eletroquímico, sugerindo que novos híbridos ou dopagens com diferentes elementos podem ser explorados para obter resultados ainda melhores. A aplicação desses materiais em sistemas energéticos sustentáveis, como células de combustível, é uma área promissora, assim como a inovação nos métodos de deposição de nanopartículas para melhorar a carga e distribuição de metais, aumentando a eficiência catalítica. Estudos de estabilidade a longo prazo também são cruciais para garantir a viabilidade comercial dos materiais desenvolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
2. Gong, Z. *et al.* Effects of diameters and crystals of titanium dioxide nanotube arrays on blood compatibility and endothelial cell behaviors. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **184**, 110521 (2019).
3. Tang, Q. *et al.* Enhanced CO₂ photocatalytic reduction performance on alkali and alkaline earth metal ion-exchanged hydrogen titanate nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **463**, 456–462 (2019).
4. Valeeva, A. A. *et al.* Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes. *J. Alloys Compd.* **796**, 293–299 (2019).
5. Abdullah, N. & Kamarudin, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. *J. Power Sources* **278**, 109–118 (2015).
6. Arruda, L. B. *et al.* Formation and evolution of TiO₂ nanotubes in alkaline synthesis. *Ceram. Int.* **41**, 2884–2891 (2015).
7. Jasim, A. M. *et al.* Enhancing methanol electrooxidation activity using double oxide catalyst support of tin oxide clusters on doped titanium dioxides. *Electrochimica Acta* **261**, 221–226 (2018).
8. Esfahani, R. A. M. *et al.* Innovative carbon-free low content Pt catalyst supported on Mo-doped titanium suboxide (Ti₃O₅-Mo) for stable and durable oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **201**, 419–429 (2017).
9. Díaz-Real, J. A. *et al.* Evaluation of transferable TiO₂ nanotube membranes as electrocatalyst support for methanol photoelectrooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **222**, 18–25 (2018).

10. Anitha, V. C. *et al.* Anodic TiO₂ nanotubes decorated by Pt nanoparticles using ALD: An efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *J. Catal.* **365**, 86–93 (2018).
11. Hoşgün, H. L. & Aydın, M. T. A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of boron-doped titanium dioxide nanotubes. *J. Mol. Struct.* **1180**, 676–682 (2019).
12. Zhao, G. *et al.* Ruthenium oxide modified titanium dioxide nanotube arrays as carbon and binder free lithium–air battery cathode catalyst. *J. Power Sources* **270**, 386–390 (2014).
13. Abe, H. *et al.* Response characteristics of a highly sensitive gas sensor using a titanium oxide nanotube film decorated with platinum nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.* **321**, 128525 (2020).
14. Chen, H. *et al.* Dye-sensitized titanium dioxide nanotube array solar cells with superior performance induced by ferroelectric barium titanate. *Thin Solid Films* **709**, 138205 (2020).
15. Lee, D.-S. *et al.* Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes. *Curr. Appl. Phys.* **14**, 415–420 (2014).
16. Yahya, N. *et al.* Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support. *Energy Convers. Manag.* **188**, 120–130 (2019).
17. Benipal, N. *et al.* Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **210**, 121–130 (2017).
18. Du, L. *et al.* Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes. *Nano Energy* **29**, 314–322 (2016).

19. Gong, X.-Q. & Selloni, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces. *Phys. Rev. B* **76**, 235307 (2007).
20. Aeimbhu, A. Effect of calcination temperature on morphology, wettability and anatase/rutile phase ratio of titanium dioxide nanotube arrays. *Mater. Today Proc.* **5**, 14950–14954 (2018).
21. Tian, C. Orthogonal interactions and synergistic effects of salt treatment and calcination on rutile titanium dioxide pigment preparation. *Mater. Chem. Phys.* **249**, 123125 (2020).
22. Gopinath, K. P. *et al.* Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *J. Environ. Manage.* **270**, 110906 (2020).
23. Padmanabhan, N. T. & John, H. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 104211 (2020).
24. Gupta, T. *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Mater. Today Chem.* **20**, 100428 (2021).
25. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
26. Mamaghani, A. H. *et al.* Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere* **219**, 804–825 (2019).
27. Reghunath, S. *et al.* A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. *Appl. Surf. Sci.* **3**, 100063 (2021).
28. Lavacchi, A. *et al.* Titanium dioxide nanomaterials in electrocatalysis for energy. *Curr. Opin. Electrochem.* **28**, 100720 (2021).

29. Goulart, S. *et al.* Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light. *Dyes Pigments* **182**, 108654 (2020).
30. Tsai, C.-G. & Tseng, W. J. Preparation of TiN–TiO₂ composite nanoparticles for organic dye adsorption and photocatalysis. *Ceram. Int.* **46**, 14529 - 14535 (2020).
31. Abu-Shamleh, A. *et al.* Optimization of antireflective coatings with nanostructured TiO₂ for GaAs solar cells. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **43**, 100862 (2021).
32. Gao, B. *et al.* Molecularly imprinted photo-electrochemical sensor for hemoglobin detection based on titanium dioxide nanotube arrays loaded with CdS quantum dots. *Talanta* **224**, 121924 (2021).
33. Behnam, M. A. *et al.* The application of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in the photo-thermal therapy of melanoma cancer model. *Iran. J. Basic Med. Sci.* (2018).
34. Wright, C. *et al.* Effects of titanium dioxide nanoparticles on human keratinocytes. *Drug Chem. Toxicol.* **40**, 90–100 (2017).
35. Choi, T. *et al.* Rate performance enhancement of lithium-ion battery using precise thickness-controllable-carbon-coated titanium dioxide nanowire array electrode via atomic layer deposition. *Electrochimica Acta* **334**, 135596 (2020).
36. Opra, D. P. *et al.* Characterization and Electrochemical Properties of Nanostructured Zr-Doped Anatase TiO₂ Tubes Synthesized by Sol–Gel Template Route. *J. Mater. Sci. Technol.* **33**, 527–534 (2017).
37. Ni, G. *et al.* Construction of 1D/2D BN/TiO₂ nanostructures for efficient photocatalytic degradation of dyes. *Mater. Lett.* **288**, 129385 (2021).

38. Zhang, Y.-L. *et al.* Nitrogen doped carbon coated Mo modified TiO₂ nanowires (NC@MTNWs-FI) with functionalized interfacial as advanced PtRu catalyst support for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta* **331**, 135410 (2020).
39. Wang, Y. & Mohamedi, M. Hierarchically organized nanostructured TiO₂/Pt on microfibrinous carbon paper substrate for ethanol fuel cell reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 22796–22804 (2017).
40. Xu, W. *et al.* Evolution of palladium/copper oxide–titanium dioxide nanostructures by dealloying and their catalytic performance for methanol electro-oxidation. *J. Power Sources* **274**, 1034–1042 (2015).
41. Farooq, W. A. *et al.* Photovoltaic and capacitance measurements of solar cells comprise of Al-doped CdS (QD) and hierarchical flower-like TiO₂ nanostructured electrode. *Results Phys.* **16**, 102827 (2020).
42. Ruiz-Ramirez, M. M. *et al.* Electrochemical sensor for determination of nitrobenzene in aqueous solution based on nanostructures of TiO₂/GO. *Fuel* **283**, 119326 (2021).
43. Gorthy, R. *et al.* Effects of post-deposition heat treatment on nanostructured TiO₂-C composite structure and antimicrobial properties. *Surf. Coat. Tech.* **409**, 126857 (2021).
44. Samad, S. *et al.* Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 7823–7854 (2018).
45. Gnana, G. & Suk, K. Polymer Nanocomposites - Fuel Cell Applications. in *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications* (ed. Reddy, B.) (InTech, 2011). doi:10.5772/15440.

46. Formo, E. *et al.* Functionalization of Electrospun TiO₂ Nanofibers with Pt Nanoparticles and Nanowires for Catalytic Applications. *Nano Lett.* **8**, 668–672 (2008).
47. Abdullah, M. & Kamarudin, S. K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **76**, 212–225 (2017).
48. Chalgin, A. *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. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **30**, 289–297 (2020).
49. Zavala, M. Á.L. *et al.* Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. *Heliyon* **3**, e00456 (2017).
50. Hoyer, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir* **12**, 1411–1413 (1996).
51. Kasuga, T. *et al.* Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **14**, 3160–3163 (1998).
52. Zwilling, V. *et al.* Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface Anal.* **27**, 629–637 (1999).
53. Kasuga, T. *et al.* Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv. Mater.* **11**, 1307–1311 (1999).
54. Tsai, C.-C. & Teng, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. *Chem. Mater.* **18**, 367–373 (2006).
55. Sreekantan, S. & Wei, L. C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **490**, 436–442 (2010).

56. Sandoval, A. *et al.* Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel* **198**, 22–30 (2017).
57. Bavykin, D. V. *et al.* The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* **14**, 3370 (2004).
58. Chen, Q. *et al.* The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallogr. B* **58**, 587–593 (2002).
59. Nakahira, A. *et al.* Formation Mechanism of TiO₂ -Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *Inorg. Chem.* **49**, 5845–5852 (2010).
60. Li, M.-J. *et al.* Morphology, Chemical Composition and Phase Transformation of Hydrothermal Derived Sodium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 3297–3304 (2012).
61. Ramakrishnan, V. M. *et al.* Transformation of TiO₂ nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 15441–15452 (2020).
62. Shaban, M. *et al.* Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Colloid Interface Sci.* **555**, 31–41 (2019).
63. Liu, N. *et al.* A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal. Today* **225**, 34–51 (2014).
64. Weng, L.-Q. *et al.* Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1405–1409 (2006).

65. Zhang, M. *et al.* Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *J. Mol. Catal. Chem.* **217**, 203–210 (2004).
66. Menzel, R. *et al.* Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures. *Chem. Mater.* **18**, 6059–6068 (2006).
67. Papa, A.-L. *et al.* Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12682–12689 (2009).
68. Thennarasu, S. *et al.* Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. *J. Mol. Struct.* **1049**, 446–457 (2013).
69. Morgan, D. L. *et al.* Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **114**, 101–110 (2010).
70. Preda, S. *et al.* Influence of the TiO_2 precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes. *J. Mater. Res.* **28**, 294–303 (2013).
71. Opra, D. P. *et al.* Correlation between microstructure of TiO_2 -anatase precursor and lithium storage properties of hydrothermally synthesized TiO_2 -B. *Scr. Mater.* **165**, 150–153 (2019).
72. Gönüllü, Y. *et al.* Improvement of gas sensing performance of TiO_2 towards NO_2 by nano-tubular structuring. *Sens. Actuators B Chem.* **169**, 151–160 (2012).
73. Yao, B. D. *et al.* Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 281–283 (2003).
74. Yuan, Z.-Y. & Su, B.-L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **241**, 173–183 (2004).

75. Cui, L. *et al.* Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Mater. Lett.* **75**, 175–178 (2012).
76. Chen, Q. *et al.* Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv. Mater.* **14**, 1208–1211 (2002).
77. Ranjitha, A. *et al.* Effect of reaction time on the formation of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method. *Optik* **126**, 2491–2494 (2015).
78. Morgan, D. L. *et al.* Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *J. Mater. Sci.* **46**, 548–557 (2011).
79. Dong, P. *et al.* A Study on the H₂Ti₃O₇ Sheet-Like Products During the Formation Process of Titanate Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **158**, K183 (2011).
80. Tsai, C.-C. & Teng, H. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. *Chem. Mater.* **16**, 4352–4358 (2004).
81. Camposeco, R. *et al.* Active TiO₂ nanotubes for CO oxidation at low temperature. *Catal. Commun.* **17**, 81–88 (2012).
82. Nakahira, A. *et al.* TiO₂ -Derived Titanate Nanotubes by Hydrothermal Process with Acid Treatments and Their Microstructural Evaluation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2611–2616 (2010).
83. Poudel, B. *et al.* Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology* **16**, 1935–1940 (2005).
84. Fen, L. B. *et al.* Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 431–435 (2011).
85. Vijayan, B. *et al.* Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **114**, 12994–13002 (2010).

86. Ou, H.-H. & Lo, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 179–191 (2007).
87. Wang, Z. et al. Hydrogen fuel and electricity generation from a new hybrid energy system based on wind and solar energies and alkaline fuel cell. *Energy Reports* **7**, 2594 - 2604 (2021).
88. Sharaf, O. Z. & Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **32**, 810–853 (2014).
89. Zhang, G. et al. A solution to renewable hydrogen economy for fuel cell buses – A case study for Zhangjiakou in North China. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 14603–14613 (2020).
90. Holm, T. et al. Method for studying high temperature aqueous electrochemical systems: Methanol and glycerol oxidation. *Electrochimica Acta* **222**, 1792–1799 (2016).
91. Eriksson, E. L. V. & Gray, E. MacA. Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review. *Appl. Energy* **202**, 348–364 (2017).
92. Ishiyama, K. et al. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. *J. Power Sources* **225**, 141–149 (2013).
93. Schnaidt, J. et al. Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. *J. Electroanal. Chem.* **661**, 250–264 (2011).
94. Ong, B. C. et al. Direct liquid fuel cells: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 10142–10157 (2017).

95. Su, L. *et al.* Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Electrochem. Commun.* **11**, 2199–2202 (2009).
96. Santos, J. B. C. *et al.* Promotional effect of auxiliary metals Bi on Pt, Pd, and Ag on Au, for glycerol electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 25658–25671 (2020).
97. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2023. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: ANP, 2008. Anual. Disponível em: . Acesso em: 20 mai. 2024
98. Zhang, J. *et al.* CeO₂ promoted Au/C catalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium. *J. Energy Inst.* **89**, 325–329 (2016).
99. Sangkheaw, P. *et al.* Enhancement of anode performance for alkaline-acid direct glycerol fuel cells. *Renew. Energy* **161**, 395–407 (2020).
100. Xu, C. *et al.* Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts. *Appl. Catal., B* **164**, 334–343 (2015).
101. Moreira, R. *et al.* Oxidative steam reforming of glycerol. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **148**, 111299 (2021).
102. Talebian-Kiakalaieh, A. *et al.* Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. *Appl. Energy* **230**, 1347–1379 (2018).
103. Rahim, S. A. N. Md. *et al.* A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel. *Sci. Total Environ.* **705**, 135137 (2020).
104. Da Silva, R. G. *et al.* Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products. *J. Power Sources* **351**, 174–182 (2017).

105. Behr, A. *et al.* Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem* **10**, 13–30 (2008).
106. Yang, Y. *et al.* Biotinidase deficiency characterized by skin and hair findings. *Clin. Dermatol.* **38**, 477–483 (2020).
107. Shi, X. *et al.* Tartronic acid promotes de novo lipogenesis and inhibits CPT-1 β by upregulating acetyl-CoA and malonyl-CoA. *Life Sci.* **258**, 118240 (2020).
108. Ning, X. *et al.* Glycerol and formic acid electro-oxidation over Pt on S-doped carbon nanotubes: Effect of carbon support and synthesis method on the metal-support interaction. *Electrochimica Acta* **319**, 129–137 (2019).
109. Davis, W. R. *et al.* Inhibition of HIV-1 Reverse Transcriptase-Catalyzed DNA Strand Transfer Reactions by 4-Chlorophenylhydrazone of Mesoxalic Acid †. *Biochemistry* **39**, 14279–14291 (2000).
110. Davis, S. E. *et al.* Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem* **15**, 17–45 (2013).
111. Gomes, J. F. & Tremiliosi-Filho, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis* **2**, 96–105 (2011).
112. Zhang, Z. *et al.* Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 871–878 (2014).
113. Garcia, A. C. *et al.* Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol. *ACS Catal.* **6**, 4491–4500 (2016).

114. Gomes, J. F. *et al.* Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *J. Catal.* **301**, 154–161 (2013).
115. Zhang, J. *et al.* A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **59**, 156–159 (2012).
116. Ahmad, M. S. *et al.* A review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway. *Chemosphere* **276**, 130128 (2021).
117. Ferreira Jr., R. S. *et al.* Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. *J. Electroanal. Chem.* **697**, 15–20 (2013).
118. Frontana-Urbe, B. A. *et al.* Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chem.* **12**, 2099 (2010).
119. Velázquez-Hernández, I. *et al.* Synthesis and application of biogenic gold nanomaterials with {100} facets for crude glycerol electro-oxidation. *Fuel*, **279**, 118505 (2020).
120. Lee, C. S. *et al.* Selective Electrochemical Conversion of Glycerol to Glycolic Acid and Lactic Acid on a Mixed Carbon-Black Activated Carbon Electrode in a Single Compartment Electrochemical Cell. *Front. Chem.* **7**, 110 (2019).
121. Zhang, Z. *et al.* Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **136–137**, 29–39 (2013).
122. Esfahani, R. A. M. *et al.* Highly active platinum supported on Mo-doped titanium nanotubes suboxide (Pt/TNTS-Mo) electrocatalyst for oxygen reduction reaction in PEMFC. *Renew. Energy* **120**, 209–219 (2018).

123. Arku, P. *et al.* A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. *Chem. Eng. Res. Des.* **136**, 385–402 (2018).
124. Frota, E. F. *et al.* Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 23095–23106 (2017).
125. Ning, X. *et al.* Electron transfer dependent catalysis of Pt on N-doped carbon nanotubes: Effects of synthesis method on metal-support interaction. *J. Catal.* **348**, 100–109 (2017).
126. Mezalira, D. Z. & Bron, M. High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes. *J. Power Sources* **231**, 113–121 (2013).
127. Huang, S.-Y. *et al.* Electrocatalytic activity and stability of niobium-doped titanium oxide supported platinum catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **96**, 224–231 (2010).
128. Shao, Y. *et al.* Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources* **171**, 558–566 (2007).
129. Ning, X. *et al.* Pt nanoparticles interacting with graphitic nitrogen of N-doped carbon nanotubes: Effect of electronic properties on activity for aerobic oxidation of glycerol and electro-oxidation of CO. *J. Catal.* **325**, 136 - 144 (2015).
130. Esteves, L. M. *et al.* Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **65**, 1–12 (2018).
131. Ng, J. C. *et al.* Effect of Synthesis Methods on Methanol Oxidation Reaction on Reduced Graphene Oxide Supported Palladium Electrocatalysts. *Procedia Eng.* **184**, 587–594 (2017).

132. Mallakpour, S. & Khadem, E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. *Chem. Eng. J.* **302**, 344–367 (2016).
133. Sharma, S. & Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *J. Power Sources* **208**, 96–119 (2012).
134. Zhou, M. *et al.* Titanium Dioxide Nanotube Films for Electrochemical Supercapacitors: Biocompatibility and Operation in an Electrolyte Based on a Physiological Fluid. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5065–A5069 (2015).
135. Thi, T. V. *et al.* Effect of Mo⁶⁺ doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as a high performance anode material for secondary lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **598**, 16–22 (2014).
136. Lü, X. *et al.* Enhanced Electron Transport in Nb-Doped TiO₂ Nanoparticles via Pressure-Induced Phase Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 419–426 (2014).
137. Fehse, M. *et al.* Nb-Doped TiO₂ Nanofibers for Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13827–13835 (2013).
138. Xiao, H. *et al.* Mesoporous TiO₂ and Co-doped TiO₂ Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites as Electrodes for Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **190**, 104–117 (2016).
139. Sui, X.-L. *et al.* Investigation on C–TiO₂ nanotubes composite as Pt catalyst support for methanol electrooxidation. *J. Power Sources* **255**, 43–51 (2014).
140. Li, H. *et al.* Platinum nano-flowers with controlled facet planted in titanium dioxide nanotube arrays bed and their high electro-catalytic activity. *Sustain. Mater. Technol.* **20**, e00093 (2019).
141. Fuentes, R. E. *et al.* Effect of Titanium Dioxide Supports on the Activity of Pt–Ru toward Electrochemical Oxidation of Methanol. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B461 (2011).

142. Ruiz-Camacho, B. *et al.* Pt/C and Pt/TiO₂-C electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition with high tolerance to alcohols in oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.* **725**, 19–24 (2014).
143. Cao, H. *et al.* TiO₂ nanotube-supported amorphous Ni-B electrode for electrocatalytic oxidation of methanol. *Surf. Coat. Technol.* **205**, 885–889 (2010).
144. Xiao, P. *et al.* Study on the co-catalytic effect of titanium dioxide and titanate nanomaterials on platinum-based catalysts in direct alcohol fuel cells. *Electrochimica Acta* **58**, 541–550 (2011).
145. Yang, F. *et al.* Polyaniline-functionalized TiO₂-C supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation. *Synth. Met.* **205**, 23–31 (2015).
146. Xia, B. Y. *et al.* Formation of Pt-TiO₂-rGO 3-phase junctions with significantly enhanced electro-activity for methanol oxidation. *Phys Chem Chem Phys* **14**, 473–476 (2012).
147. Zhang, J. *et al.* Simple synthesized Pt/GNs/TiO₂ with good mass activity and stability for methanol oxidation. *Nanotechnology* **28**, 505603 (2017).
148. Fan, Y. *et al.* Pt/TiO₂-C with hetero interfaces as enhanced catalyst for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta* **105**, 157–161 (2013).
149. Tolba, G. M. K. *et al.* Hierarchical TiO₂/ZnO Nanostructure as Novel Non-precious Electrocatalyst for Ethanol Electrooxidation. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 97–105 (2015).
150. Huynh, T. T. *et al.* Tuning crystal structure of iridium-incorporated titanium dioxide nanosupport and its influence on platinum catalytic performance in direct ethanol fuel cells. *Mater. Today Chem.* **20**, 100456 (2021).

151. Wu, J., Xu, M., Lei, S. & Jin, C. High electrocatalytic activity and stability of PtAg supported on rutile TiO₂ for methanol oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 12815–12821 (2020).
152. Pereira, V. S. *et al.* Effects of TiO₂ in Pd-TiO₂/C for glycerol oxidation in a direct alkaline fuel cell. *J. Fuel Chem. Technol.* **50**, 474-482 (2022).
153. Xu, M. *et al.* Electrosynthesis of dendritic palladium supported on Ti/TiO₂NTs/Ni/CeO₂ as high-performing and stable anode electrocatalyst for methanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 23360 - 23372 (2022).
154. Haskul, M. *et al.* Fabrication and characterization of Ni modified TiO₂ electrode as anode material for direct methanol fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 4860–4874 (2020).
155. Eckardt, M. *et al.* Oxygen reduction reaction activity and long-term stability of platinum nanoparticles supported on titania and titania-carbon nanotube composites. *J. Power Sources* **400**, 580–591 (2018).
156. Wang, Z. *et al.* Carbon supported Ag nanoparticles with different particle size as cathode catalysts for anion exchange membrane direct glycerol fuel cells. *Renew. Energy* **62**, 556–562 (2014).
157. Gomes, J. F. *et al.* Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. *Electrochimica Acta* **144**, 361–368 (2014).
158. Lertthahan, P. *et al.* Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electro-oxidation in an alkaline medium. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 9202–9209 (2017)
159. Velázquez-Hernández, I. *et al.* Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials. *Fuel* **262**, 116556 (2020).

160. Park, M. *et al.* Unveiling the role of hydroxyl groups in glycerol as a critical descriptor for efficient electrocatalytic reforming of biomass molecules using PtCu alloy nanoparticle catalysts. *J. Chem. Eng.* **466**, 143138 (2023).
161. Xie, Y. *et al.* Carbon paper supported gold nanoflowers for tunable glycerol electrooxidation boosting efficient hydrogen evolution. *Carbon* **203**, 88 - 96 (2023).
162. Ren, F. *et al.* Synthesis of PtRu alloy nanofireworks as effective catalysts toward glycerol electro-oxidation in alkaline media. *J. Colloid Interface Sci.* **608**, 800 - 808 (2022).
163. Ming, J. *et al.* Quantification of electron transfer on carbon nanotubes: Effect of edge defects on electro-oxidation of glycerol catalyzed by platinum. *J. Chem. Eng.* **455**, 140826 (2023).
164. Houache, M. S. E. *et al.* Influence of Pd and Au on electrochemical valorization of glycerol over Ni-rich surfaces. *J. Catal.* **396**, 1 - 13 (2021).
165. Turkevich, J. *et al.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
166. Coelho, A. A. *TOPAS* and *TOPAS-Academic*: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 210–218 (2018).
167. Fernandes, C. M. *et al.* *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Electrochimica Acta* **312**, 137–148 (2019).
168. Brett, C. M. A. Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors. *Molecules* **27**, 1497 (2022).

169. Sacco, A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 814–829 (2017).
170. Brug, G. J. *et al.* The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **176**, 275–295 (1984).
171. Bavykin, D. V. *et al.* Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **18**, 2807–2824 (2006).
172. Abdullah, M. & Kamarudin, S. K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **76**, 212–225 (2017).
173. Rui, Z. *et al.* Comparison of TiO₂ Degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion. *Chem. Eng. J.* **243**, 254–264 (2014).
174. Simonsen, M. E. *et al.* Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **200**, 192–200 (2008).
175. Abbas, W. A. *et al.* Recent advances in the use of TiO₂ nanotube powder in biological, environmental, and energy applications. *Nanoscale Adv.* **1**, 2801–2816 (2019).
176. Valeeva, A. A. *et al.* Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 16917–16924 (2021).
177. Roy, P. *et al.* TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2904–2939 (2011).

178. Salomatina, E. V. *et al.* Preparation and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with gold or silver nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 106078 (2021).
179. Ferreira, S. L. C. *et al.* Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. *Talanta* **63**, 1061–1067 (2004).
180. Carneiro, C. N. & Dias, F. de S. Multiple response optimization of ultrasound-assisted procedure for multi-element determination in Brazilian wine samples by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchem. J.* **171**, 106857 (2021).
181. Candioti, L. V. *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* **124**, 123–138 (2014).
182. Pawar, S. A. *et al.* Hydrothermal growth of photoelectrochemically active titanium dioxide cauliflower-like nanostructures. *Electrochimica Acta* **117**, 470–479 (2014).
183. GadelHak, Y. *et al.* Au-decorated 3D/1D titanium dioxide flower-like/rod bilayers for photoelectrochemical water oxidation. *Electrochimica Acta* **306**, 185–197 (2019).
184. He, Z. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ containing anatase nanoparticles and rutile nanoflower structure consisting of nanorods. *J. Environ. Sci.* **25**, 2460–2468 (2013).
185. Chakraborty, A. *et al.* TiO₂ nanoflower photocatalysts: Synthesis, modifications and applications in wastewater treatment for removal of emerging organic pollutants. *Environ. Res.* **212**, 113550 (2022).

186. Issar, S. & Mahapatro, A. K. Hydrothermally grown rutile titanium dioxide nanostructures with various morphologies. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **104**, 104676 (2019).
187. Jacob, S. A. & Jerome Das, S. Effect of hydrothermal synthesis on the particulate characteristics of Nanocrystalline titanium dioxide. *Mater. Today Proc.* **3**, 1599–1603 (2016).
188. Lekesi, L. P. *et al.* Investigation on structural, morphological, and optical studies of multiphase titanium dioxide nanoparticles. *J. Mol. Struct.* **1251**, 132014 (2022).
189. Tan, Z. *et al.* Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. *Adv. Powder Technol.* **26**, 296–302 (2015).
190. Moazeni, M. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents. *Mater. Res. Bull.* **61**, 70–75 (2015).
191. Choi, M. & Yong, K. A facile strategy to fabricate high-quality single crystalline brookite TiO₂ nanoarrays and their photoelectrochemical properties. *Nanoscale* **6**, 13900–13909 (2014).
192. Tang, Y. *et al.* Mechanical Force-Driven Growth of Elongated Bending TiO₂-based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Adv. Mater.* **26**, 6111–6118 (2014).
193. Wu, L. *et al.* Fabrication of titanium dioxide nanotubes with good morphology at high calcination temperature and their photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* **202**, 136–142 (2017).

194. Sallem, F. *et al.* Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes. *J. Alloys Compd.* **722**, 785–796 (2017).
195. Muniyappan, S. *et al.* Conventional hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: Systematic discussions on structural, optical, thermal and morphological properties. *Mod. Electron. Mater.* **3**, 174–178 (2017).
196. Mohanty, S. *et al.* Adsorption/photodegradation of crystal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT). *J. Water Process Eng.* **37**, 101428 (2020).
197. Manfroi, D. C. *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. *Ceram. Int.* **40**, 14483–14491 (2014).
198. Nguyen Phan, T.-D. *et al.* A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *J. Cryst. Growth* **312**, 79–85 (2009).
199. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chin. Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
200. Sandoval, A. *et al.* Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel* **198**, 22–30 (2017).
201. Plodinec, M. *et al.* High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications. *J. Alloys Compd.* **591**, 147–155 (2014).
202. Chandrakala, V. *et al.* Investigation of the morphology based properties of multidimensional titanate nanostructures for application as proficient photo anodes. *Mater. Today Proc.* **9**, 217–236 (2019).

203. Jule, L. T. *et al.* Experimental investigation on the impacts of annealing temperatures on titanium dioxide nanoparticles structure, size and optical properties synthesized through sol-gel methods. *Mater. Today Proc.* **45**, 5752–5758 (2021).
204. Dodoo-Arhin, D. *et al.* The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *Heliyon* **4**, e00681 (2018).
205. Ortega-Díaz, D. *et al.* Preparation of nanoparticulate TiO₂ containing nanocrystalline phases of anatase and brookite by electrochemical dissolution of remelted titanium components. *Arab. J. Chem.* **13**, 2858–2864 (2020).
206. Wang, Y. *et al.* Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* **5**, 100033 (2022).
207. Hu, W. *et al.* High-Quality Brookite TiO₂ Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. *Cryst. Growth Des.* **9**, 3676–3682 (2009).
208. Zhao, B. *et al.* Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chem. Commun.* 5115 (2009).
209. Yang, M.-H. *et al.* Anatase and brookite TiO₂ with various morphologies and their proposed building block. *CrystEngComm* **16**, 441–447 (2014).
210. Lin, H. *et al.* Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8328–8331 (2012).
211. Zhang, G. *et al.* New insight into the synergistic promotion effect of phosphorus and molybdenum on the ceria-titanium catalysts for superior SCR performance. *Mol. Catal.* **478**, 110562 (2019).
212. Maurya, M. R. *et al.* Amine-functionalized titanium dioxide supported dioxidomolybdenum(VI) complexes as functional model for phenoxazinone synthase enzyme. *Catal. Today* **388-389**, 274 - 287 (2022).

213. Albelda, J. A. V. *et al.* Graphene-titanium dioxide nanocomposite based hypoxanthine sensor for assessment of meat freshness. *Biosens. Bioelectron.* **89**, 518–524 (2017).
214. He, Q. *et al.* Kinetics of hydrogen reduction of titanium-doped molybdenum dioxide. *Scr. Mater.* **100**, 55–58 (2015).
215. Chen, D. *et al.* Single-crystalline MoO₃ nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* **21**, 9332 (2011).
216. Reshetenko, T. *et al.* Electron and proton conductivity of Fe-N-C cathodes for PEM fuel cells: A model-based electrochemical impedance spectroscopy measurement. *Electrochem. Commun.* **118**, 106795 (2020).
217. Nnamchi, P. S. & Obayi, C. S. Electrochemical Characterization of Nanomaterials. in *Characterization of Nanomaterials* 103–127 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-101973-3.00004-3.
218. Özdoğan, C. & Kökten, H. An approach for quantum capacitance of graphene, carbon nanotube, silicene and hexagonal boron nitride nanoscale supercapacitors by non-equilibrium Green's function method. *FlatChem* **31**, 100313 (2022).
219. Ma, K., Qin, B. & Wang, X. Understanding the Impedance of CNOs-Graphene hybrid electrode through both experimental and simulated electrochemical impedance spectrum. *Electrochimica Acta* **371**, 137839 (2021).
220. Zhao, J. *et al.* Improving the photovoltaic performance of cadmium sulfide quantum dots-sensitized solar cell by graphene/titania photoanode. *Electrochimica Acta* **96**, 110–116 (2013).

221. Suriani, A. B. *et al.* Titanium dioxide/agglomerated-free reduced graphene oxide hybrid photoanode film for dye-sensitized solar cells photovoltaic performance improvement. *Nano-Struct. Nano-Objects* **18**, 100314 (2019).
222. Liu, J. *et al.* Stacked graphene–TiO₂ photoanode via electrospray deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Org. Electron.* **23**, 158–163 (2015).
223. Wang, J.-F. *et al.* Flower-like TiO₂-B particles wrapped by graphene with different contents as an anode material for lithium-ion batteries. *Nano-Struct. Nano-Objects* **15**, 216–223 (2018).
224. Mallakpour, S. *et al.* Improving the direct methanol fuel cell performance with poly(vinyl alcohol)/titanium dioxide nanocomposites as a novel electrolyte additive. *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 12418–12426 (2013).
225. Zou, L. *et al.* Synergistic effect of titanium dioxide nanocrystal/reduced graphene oxide hybrid on enhancement of microbial electrocatalysis. *J. Power Sources* **276**, 208–214 (2015).
226. Xia, B. Y. *et al.* Sandwich-structured TiO₂–Pt–graphene ternary hybrid electrocatalysts with high efficiency and stability. *J. Mater. Chem.* **22**, 16499 (2012).
227. Deng, J. *et al.* Fabrication of layered porous TiO₂/carbon fiber paper decorated by Pt nanoparticles using atomic layer deposition for efficient methanol electro-oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **874**, 114468 (2020).
228. Liu, L., Zhang, Y., Zhang, B. & Feng, Y. A detailed investigation on the performance of dye-sensitized solar cells based on reduced graphene oxide-doped TiO₂ photoanode. *J. Mater. Sci.* **52**, 8070–8083 (2017).

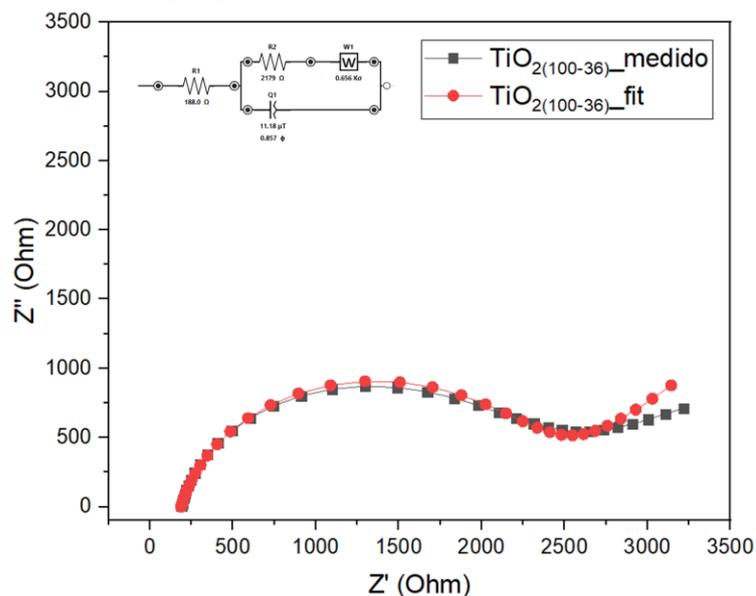
229. Yuan, S. *et al.* Reduced graphene oxide and carbon/elongated TiO₂ nanotubes composites as anodes for Li-ion batteries. *Nano-Struct. Nano-Objects* **12**, 27–32 (2017).
230. Easton, E. B. & Pickup, P. G. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta* **50**, 2469–2474 (2005).
231. Song, J. *et al.* Enhancement of Photogenerated Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells with Introduction of a Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Junction. *Chem. - Eur. J.* **17**, 10832–10837 (2011).
232. Cano, M. *et al.* Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroaromatic derivatives to anilines. *Mater. Today Commun.* **3**, 104–113 (2015).
233. Dey, S. & Mehta, N. S. Synthesis and applications of titanium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **3**, 100022 (2020).
234. Jędrzejczak, P. *et al.* The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions. *Mater. Res. Bull.* **160**, 112139 (2023).
235. Mehri, A., Kochkar, H., Berhault, G., Cómbita Merchán, D. F. & Blasco, T. One-pot deposition of gold on hybrid TiO₂ nanoparticles and catalytic application in the selective oxidation of benzyl alcohol. *Mater. Chem. Phys.* **149–150**, 59–68 (2015).
236. Moreau, F. *et al.* Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *J. Catal.* **231**, 105–114 (2005).

237. Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH* **6**, 102–115 (2002).
238. Fan, J.-J. *et al.* A novel strategy for the synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes as a highly efficient Pt catalyst support toward the methanol oxidation reaction. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19467–19475 (2017).
239. Li, J. *et al.* Fabrication of C@Mo Ti₁-O₂- δ nanocrystalline with functionalized interface as efficient and robust PtRu catalyst support for methanol electrooxidation. *J. Energy Chem.* **40**, 7–14 (2020).
240. Liu, J. *et al.* A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **64**, 1–15 (2018).
241. Velayutham, R. *et al.* Synergetic effect induced/tuned bimetallic nanoparticles (Pt-Ni) anchored graphene as a catalyst for oxygen reduction reaction and scalable SS-314L serpentine flow field proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *MSEB* **282**, 115780 (2022).
242. Shi, X. *et al.* The role of chemisorbed hydroxyl species in alkaline electrocatalysis of glycerol on gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 11432–11444 (2015).
243. Marshall, A. T. *et al.* Influence of gold nanoparticle loading in Au/C on the activity towards electrocatalytic glycerol oxidation. *Electrochimica Acta* **153**, 370–378 (2015).
244. Simões, M. *et al.* Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem* **5**, 2106–2124 (2012).

245. Arjona, N. *et al.* Gold structures on 3D carbon electrodes as highly active nanomaterials for the clean energy conversion of crude glycerol. *Electrochim. Acta* **430**, 141098 (2022).
246. Pattanayak, P. *et al.* Performance evaluation of poly(aniline-co-pyrrole) wrapped titanium dioxide nanocomposite as an air-cathode catalyst material for microbial fuel cell. *Mater. Sci. Eng. C* **118**, 111492 (2021).
247. Shahid, M. *et al.* Platinum doped titanium dioxide nanocomposite an efficient platform as anode material for methanol oxidation. *JMR&T* **15**, 6551 - 6561 (2021).

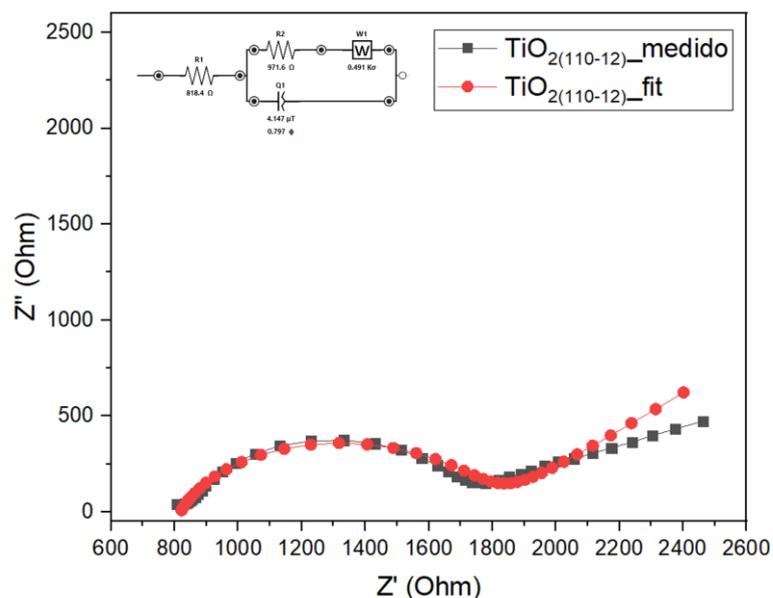
APÊNDICE

Figura 1A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(100-36)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



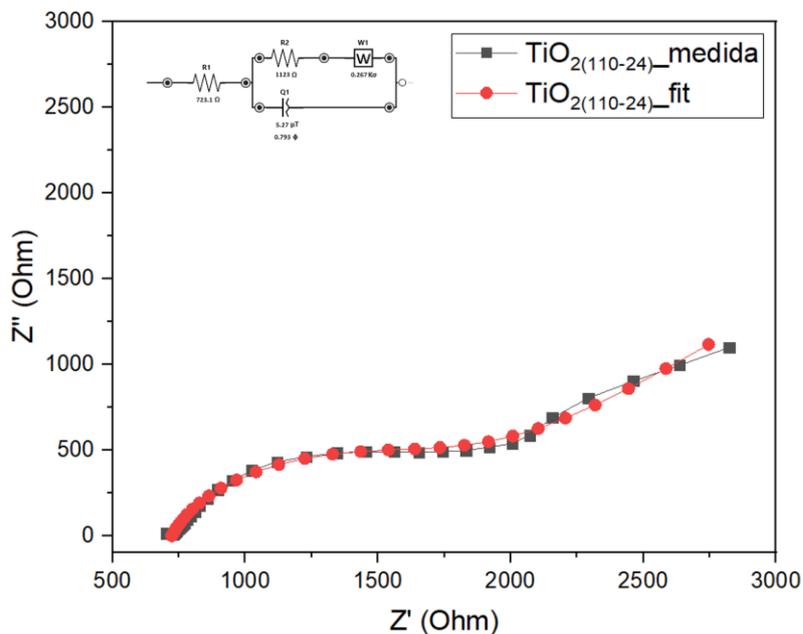
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 2A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(110-12)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



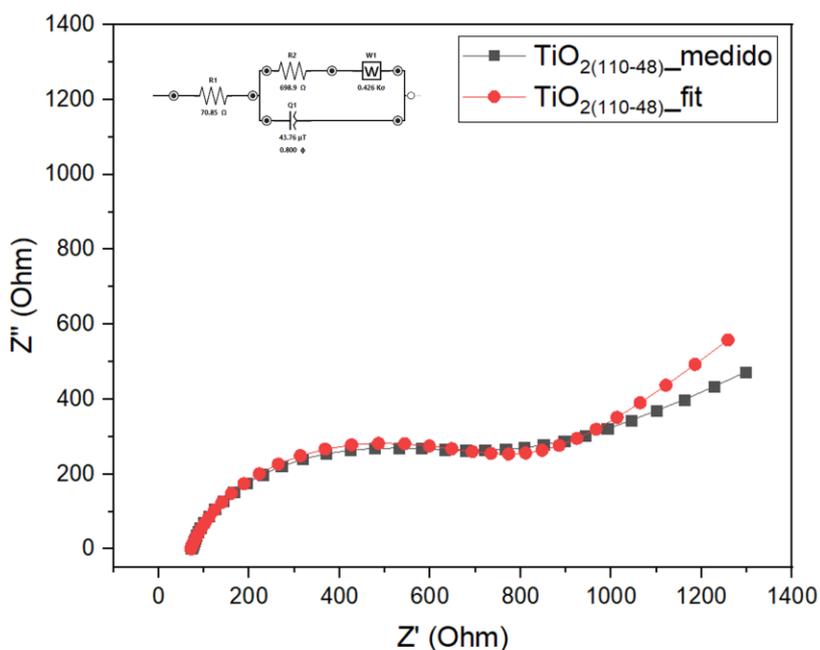
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 3A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(110-24)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



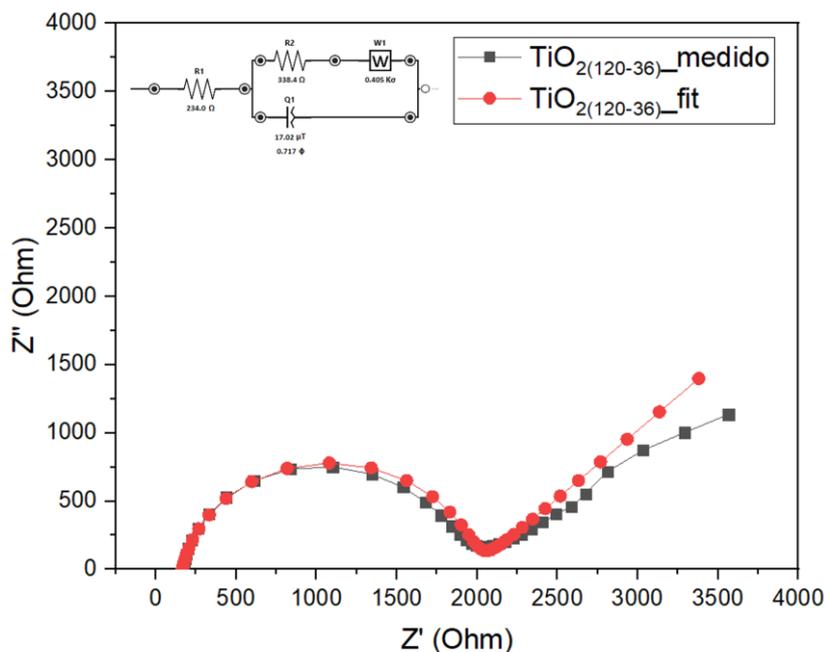
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 4A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(110-48)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



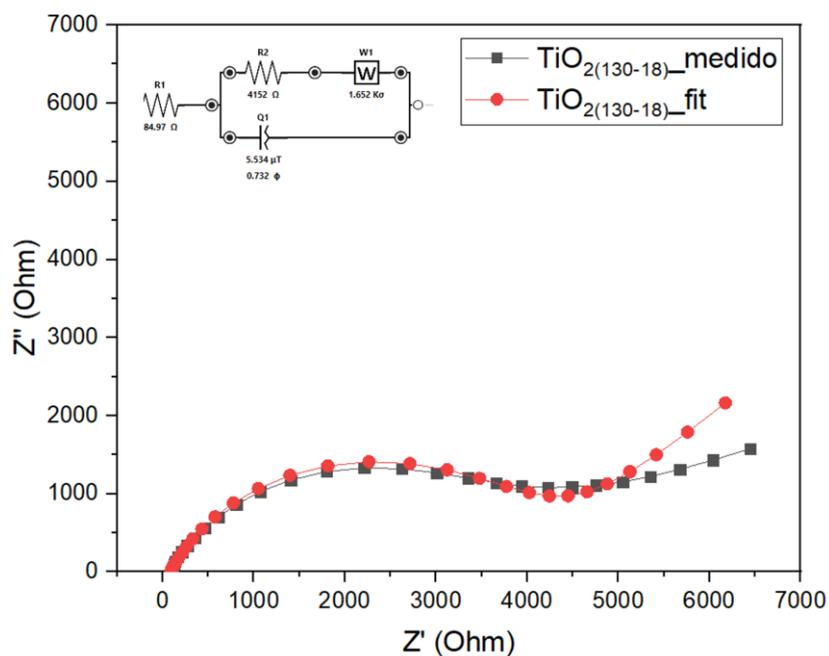
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 5A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(120-36)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



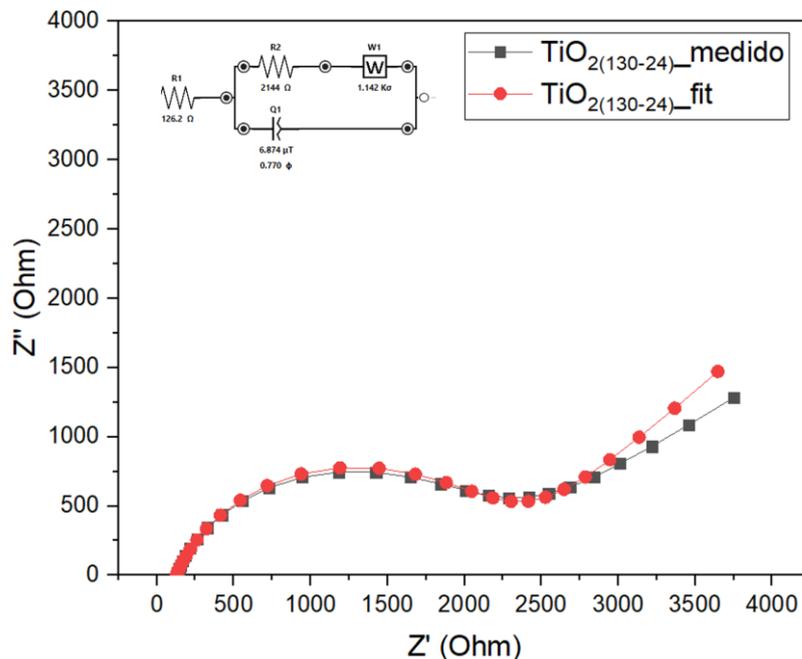
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 6A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(130-18)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



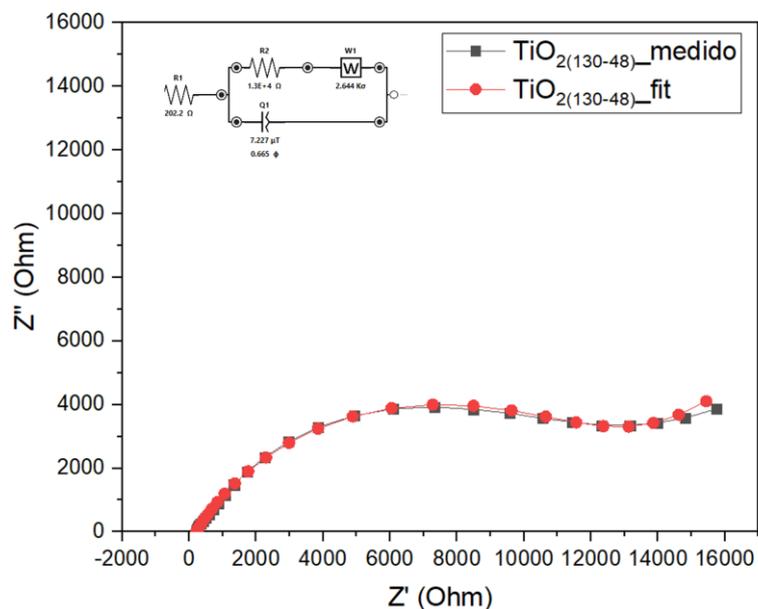
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 7A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(130-24)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



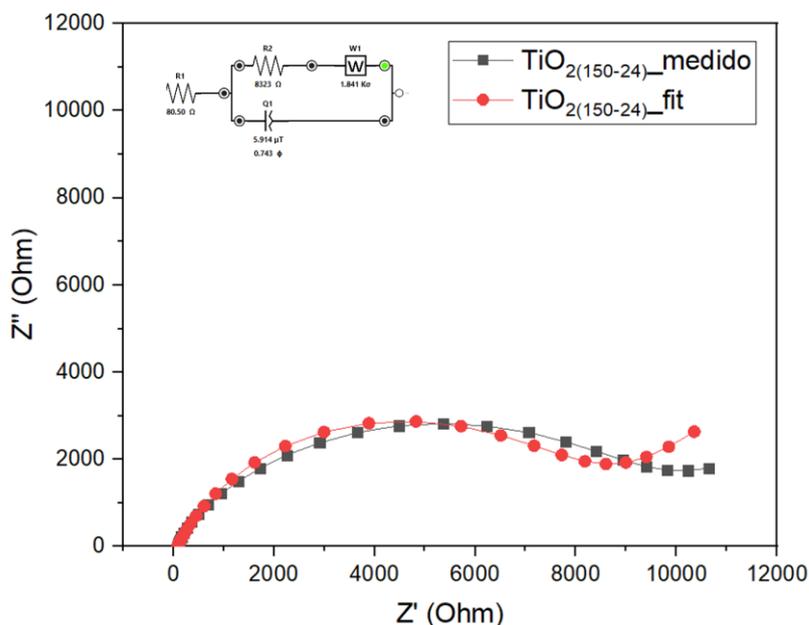
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 8A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(130-48)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



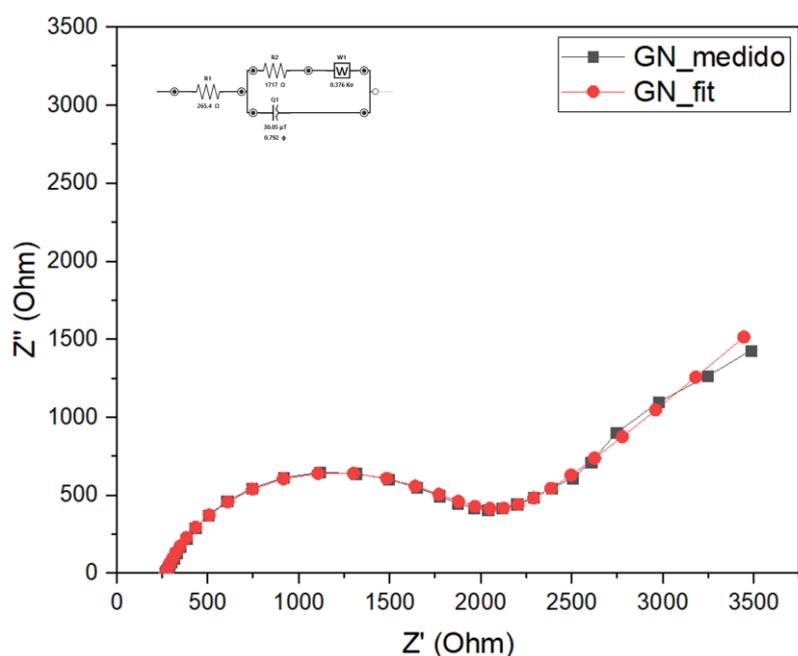
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 9A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura $\text{TiO}_2(150-24)$ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



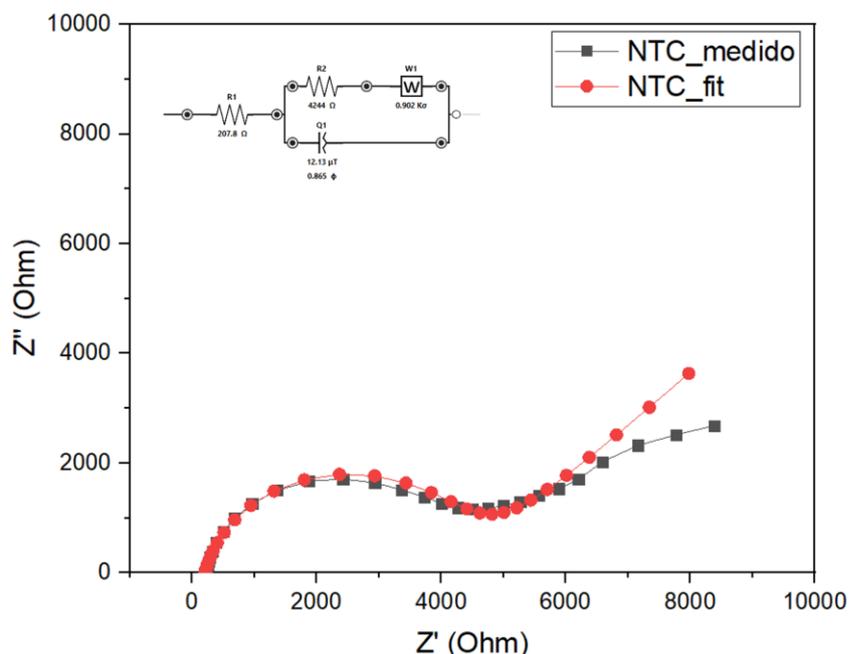
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 10A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura GN comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



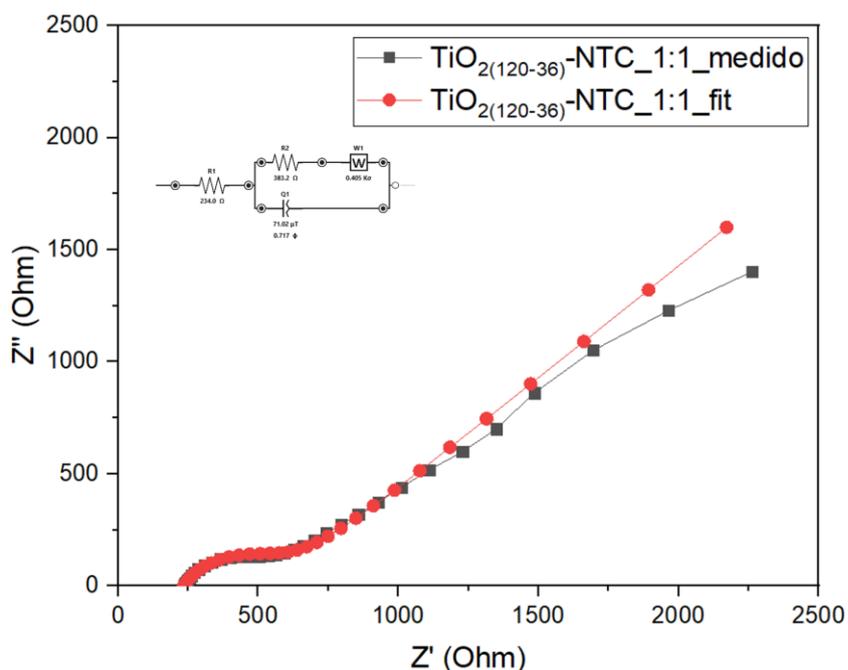
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 11A. Gráfico de Nyquist para a nanoestrutura NTC comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



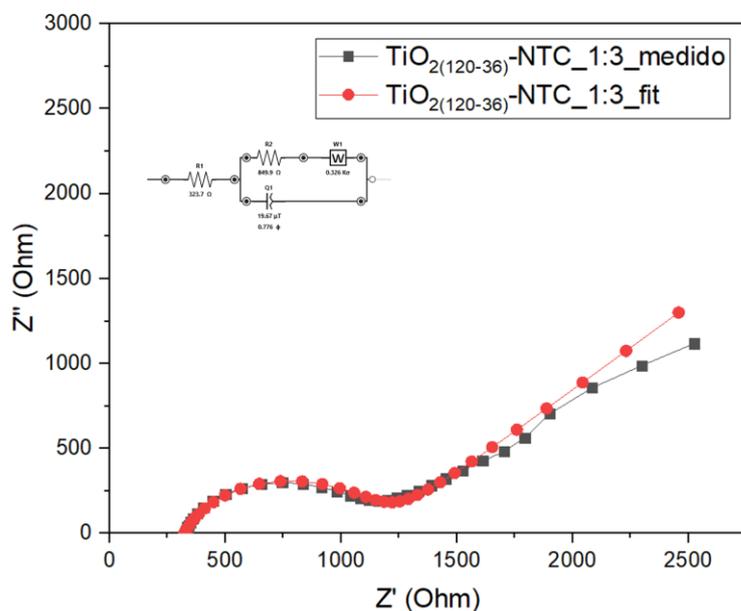
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 12A. Gráfico de Nyquist para o suporte catalítico $\text{TiO}_{2(120-36)}$ -NTC (1:1, m/m) comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



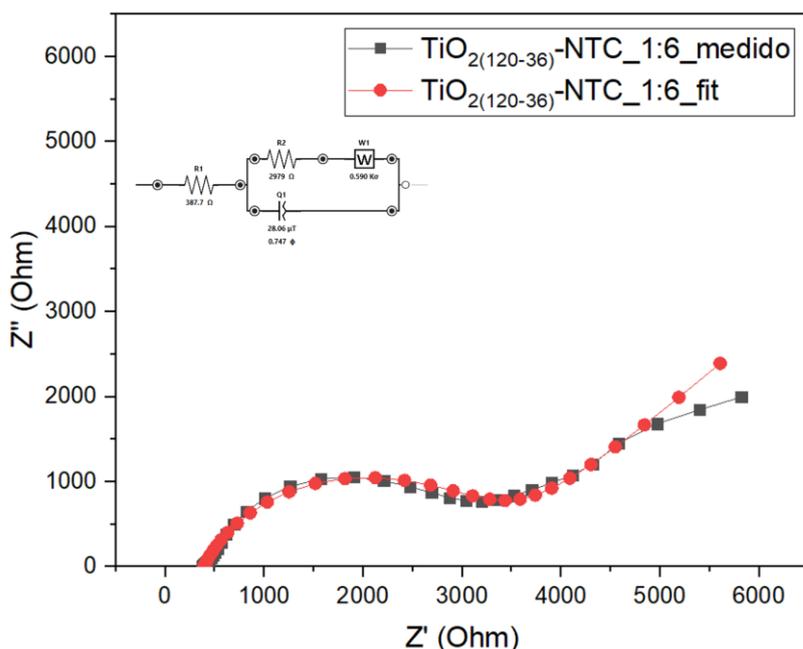
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 13A. Gráfico de Nyquist para o suporte catalítico $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC (1:3, m/m) comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



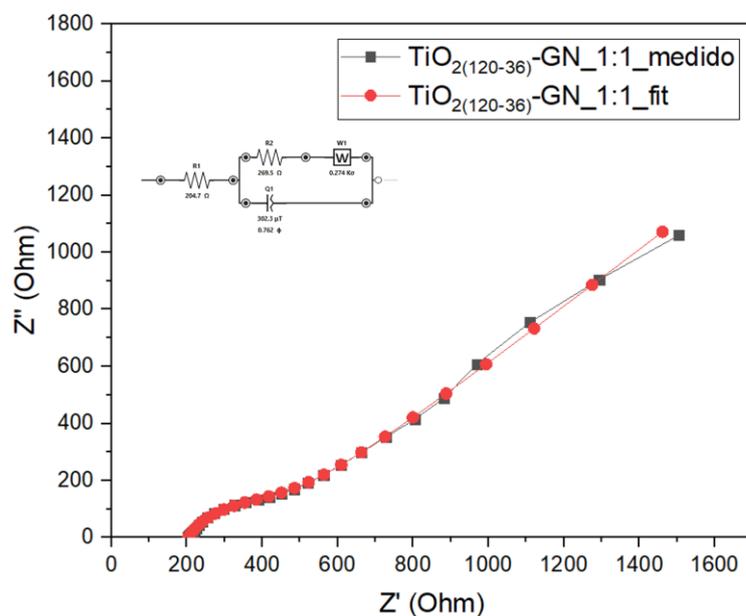
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 14A. Gráfico de Nyquist para o suporte catalítico $\text{TiO}_2(120-36)$ -NTC (1:6, m/m) comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



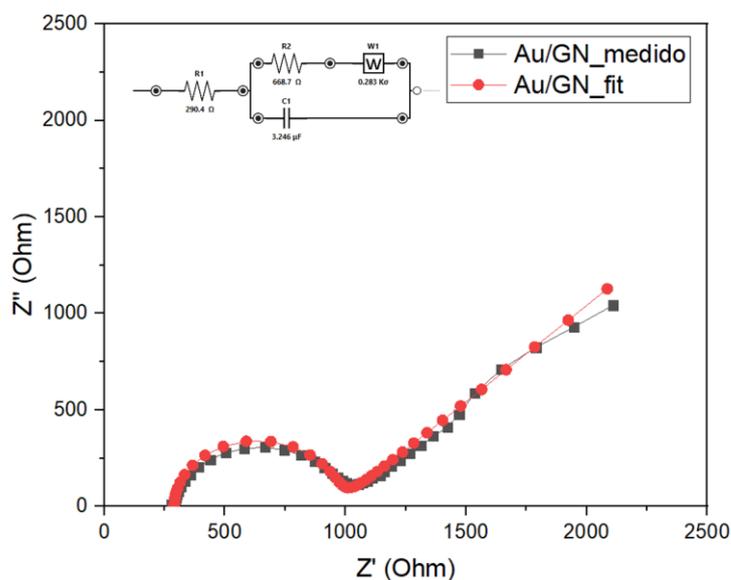
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 15A. Gráfico de Nyquist para o suporte catalítico $\text{TiO}_2(120-36)\text{-GN}$ (1:1, m/m) comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



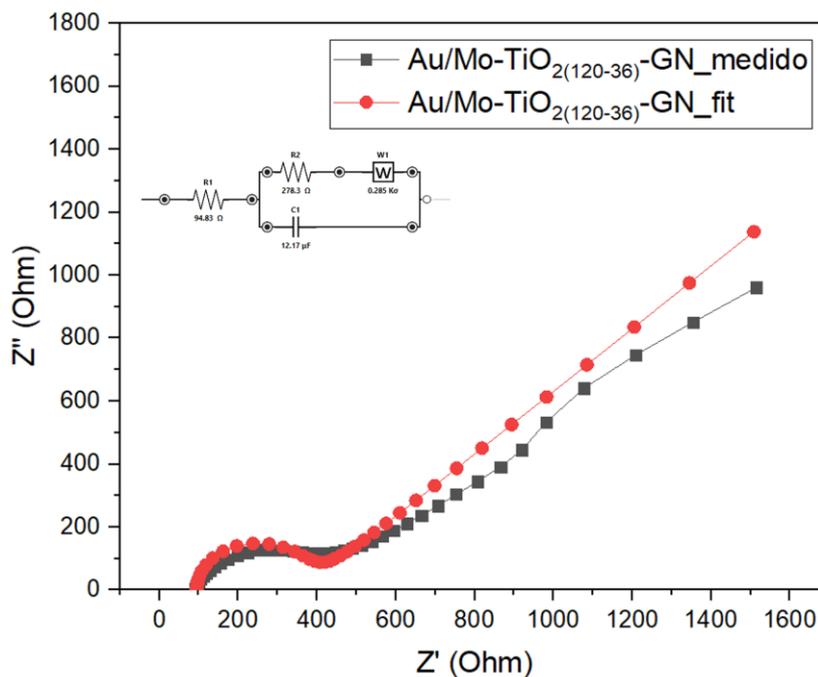
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 16A. Gráfico de Nyquist para o electrocatalisador Au/GN comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



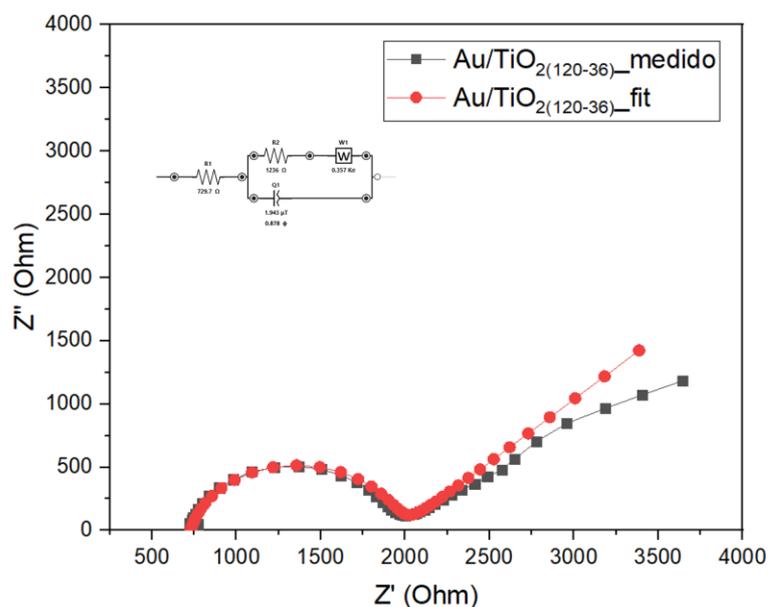
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 17A. Gráfico de Nyquist para o electrocatalisador Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎-GN comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



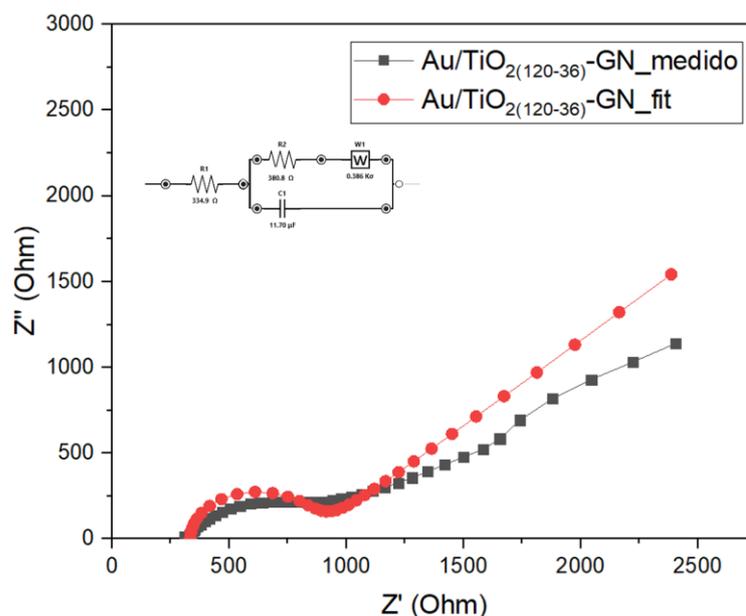
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 18A. Gráfico de Nyquist para o electrocatalisador Au/TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



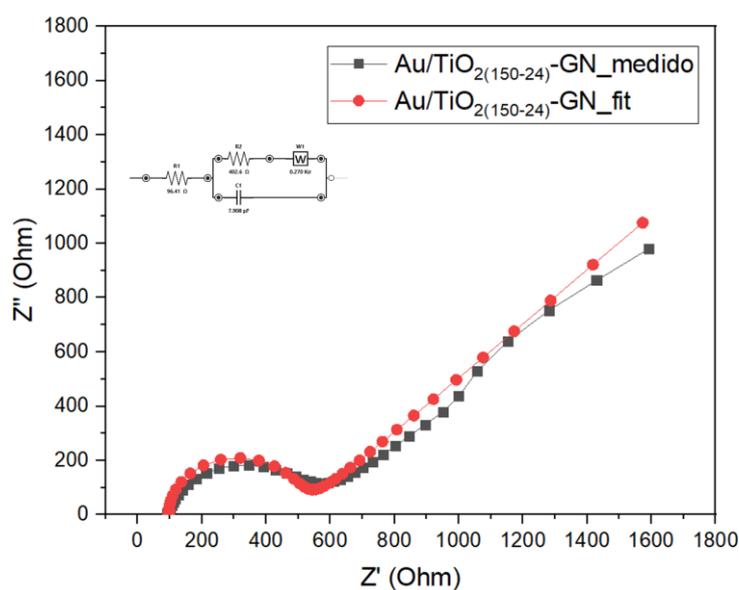
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 19A. Gráfico de Nyquist para o eletrocatalisador Au/TiO₂(120-36)-GN comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



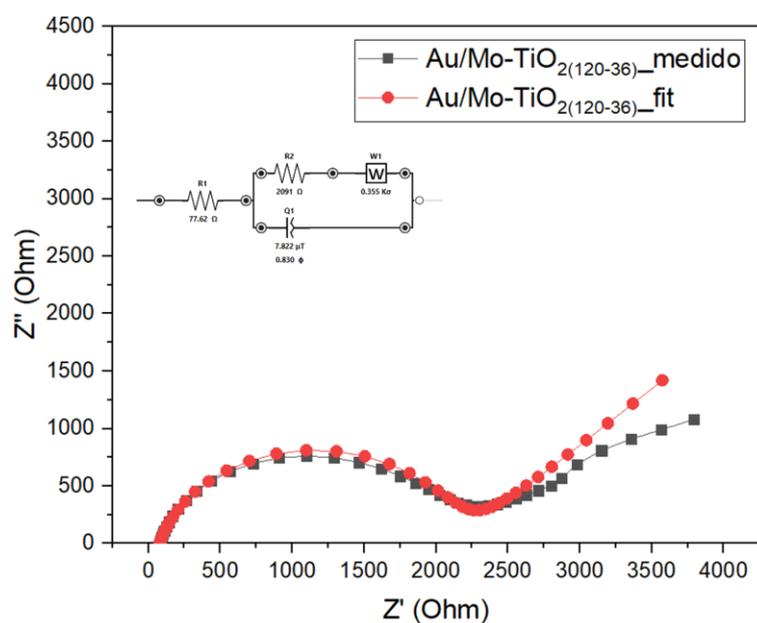
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 20A. Gráfico de Nyquist para o eletrocatalisador Au/TiO₂(150-24)-GN comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 21A. Gráfico de Nyquist para o electrocatalisador Au/Mo-TiO₂₍₁₂₀₋₃₆₎ comparando o valor experimental (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha), obtido empregando solução com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e como contra-eletrodo fio de Pt.



Fonte: Elaborado pela autora