



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MICHAEL DOUGLAS SANTOS MONTEIRO

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO DE BAIXO CARBONO EM
PROCESSOS ELETROCATALÍTICOS EMPREGANDO
ELETRODOS MODIFICADOS COM BIOCARVÕES**

***PRODUCTION OF LOW CARBON HYDROGEN IN
ELECTROCATALYTIC PROCESSES USING ELECTRODES
MODIFIED WITH BIOCHARS***





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Michael Douglas Santos Monteiro apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/02/2025.

Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
Departamento de Física - UFS

Prof. Dr. Luis Miguel Gomes Abegão
Departamento de Física - UFS

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Monteiro, Michael Douglas Santos
M775p Produção de hidrogênio de baixo carbono em processos
eletrocatalíticos empregando eletrodos modificados com
biocarvões / Michael Douglas Santos Monteiro ; orientadora Eliana
Midori Sussuchi - São Cristóvão, 2025.
205 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2025.

1. Esterco de gado. 2. Energia renovável. 3. Hidrólise. 4.
Biocombustíveis. Alexandre, Marcelo da Rosa orient. II. Título.

CDU 544.6

RESUMO

Um dos desafios para a reação eletrocatalítica de evolução do hidrogênio (HER) é encontrar opções sustentáveis para substituir catalisadores caros baseados em platina, paládio e outros metais nobres. O objetivo deste estudo foi a produção de hidrogênio de baixo carbono em processos eletrocatalíticos, empregando eletrodos modificados com biocarvões de esterco bovino e aguapé pirolisados nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Nesse trabalho, foram avaliadas a eficiência dos eletrodos de carbono vítreo (ECV), pasta de carbono (EPC) e esponjoso (ERAM), quando modificados com biocarvão de aguapé ou esterco bovino. O ECV modificado com o biocarvão de esterco bovino obtido a 600 °C (BE6) apresentou estabilidade durante 8000 ciclos de varredura linear (VL), um sobrepotencial de geração de hidrogênio de $-0,18$ V (vs. EPH) após ciclos de VL, indicando menor gasto energético, devido a composição e morfologia do BE6. O estudo cinético de Tafel apresentou um valor de $25,7$ mV dec^{-1} , indicando que o mecanismo cinético segue Volmer-Tafel. Já o EPC modificado com BE6, permaneceu estável por 200 h sob uma densidade de corrente aplicada de $-5,0$ mA cm^{-2} , apresentando um sobrepotencial de $-0,30$ V (vs. EPH), com um valor de $52,3$ mV dec^{-1} , indicando o mecanismo de Volmer-Heyrovsky. O ERAM reduziu a corrosão do substrato de aço em ácido sulfúrico $1,00$ mol L^{-1} , como também, apresentou aumento na intensidade de corrente após 2000 ciclos de varredura e foi estável durante 220 h de cronopotenciometria. Através das eletrólises, constatou-se a estabilidade em soluções ácidas, enquanto em meios básicos e salinos, exibiram degradação em diferentes potenciais. Esse estudo contribui para o desenvolvimento de novos eletrodos e materiais catalisadores para reações eletroquímicas para obtenção de hidrogênio de baixo carbono com 99% de pureza. As características observadas nos eletrodos estudados destacam as vantagens do uso dos biocarvões como potenciais materiais para modificação de eletrodos convencionais empregados para a produção de H_2 de baixa emissão de carbono a partir da hidrólise da água.

Palavras-chave: *Eichhornia crassipes*. Esterco bovino. Energia renovável. Hidrogênio verde. Hidrólise. Combustíveis avançados. Combustíveis verde.

ABSTRACT

A significant challenge in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) is to find sustainable options to replace expensive catalysts based on platinum, palladium and other noble metals. The aim of this study was to produce low-carbon hydrogen in electrocatalytic processes, using electrodes modified with biochars from cattle dung and water hyacinth pyrolyzed at temperatures of 400, 500 and 600 °C. In this work, the efficiency of glassy carbon (ECV), carbon paste (EPC) and spongy carbon (ERAM) electrodes were evaluated, when modified with biochar from water hyacinth or cattle dung. The ECV modified with bovine manure biochar obtained at 600 °C (BE6) showed stability during 8000 linear sweep (VL) cycles, a hydrogen generation overpotential of -0.18 V (vs. EPH) after VL cycles, indicating lower energy expenditure due to the composition and morphology of BE6. The Tafel kinetic study showed a value of 25.7 mV dec⁻¹, indicating that the kinetic mechanism follows the Volmer-Tafel. The EPC modified with BE6 remained stable for 200 h under an applied current density of -5.0 mA cm⁻², presenting an overpotential of -0.30 V (vs. EPH), with a value of 52.3 mV dec⁻¹, indicating the Volmer-Heyrovsky mechanism. ERAM reduced the corrosion of the steel substrate in 1.00 mol L⁻¹ sulfuric acid, and also showed an increase in current intensity after 2000 scanning cycles and was stable during 220 h of chronopotentiometry. Through electrolysis, stability was observed in acidic solutions, while in basic and saline media, degradation was observed at different potentials. This study contributes to the development of new electrodes and catalyst materials for electrochemical reactions to obtain low-carbon hydrogen with 99% purity. The characteristics observed in the studied electrodes highlight the advantages of using biochars as potential materials for modifying conventional electrodes used for the production of low-carbon H₂ from water hydrolysis.

Keywords: Cattle manure. Renewable energy. Green hydrogen. Hydrolysis. Advanced fuels. Green fuels.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Gás hidrogênio	5
1.2 Obtenção do gás hidrogênio.....	10
1.2.1 Produção de hidrogênio por meio de combustíveis fósseis.....	10
1.2.2 Produção de gás hidrogênio através de eletrólise da água	11
1.3 Reações de evolução de hidrogênio (HER)	13
1.4 Eletrodos modificados para produção de Hidrogênio.....	17
1.4.1 Eletrodo de pasta de carbono	19
1.4.2 Eletrodo de placa de aço	19
1.4.3 Eletrodos de esponja de biocarvão	20
1.5 Modificantes utilizados como catalisadores.....	21
1.5.1 Catalisadores metálicos para evolução de H ₂	22
1.5.2 Biomassa e biocarvão	24
1.6 Técnicas eletroquímicas.....	32
1.6.1 Voltametria de varredura linear (VL)	32
1.6.2 Estudo cinético de Tafel	35
1.7 Justificativa	36
2. OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo Geral	39
2.2 Objetivos Específicos.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Reagentes e soluções	41
3.2 Pirólises dos biocarvões	42
Pirólise da biomassa de aguapé	42
Pirólise da biomassa de estercó bovino	43
3.3 Caracterização física dos materiais	45
Análise imediata.....	45
Análise elementar	46
Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....	47
Análise termogravimétrica.....	47
Difração de raios X (DRX)	48
Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	48
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	48
Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	49
Espectroscopia Raman	49
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
3.4 Preparação das soluções.....	50
3.5 Obtenção dos eletrodos modificados	51
Eletrodo de carbono vítreo (ECV).....	51
Eletrodos modificados de pasta de carbono (EPC)	52
Eletrodo de material esponjoso	54
3.6 Análises eletroquímicas.....	55
Voltametria Linear (VL)	56
Estudo de ativação eletroquímica.....	56
Estudo de estabilidade	57
Estudo cinético de Tafel	57
Análises de impedância eletroquímica	57

Conversão do potencial do Ag/AgCl para EPH	57
3.6 Eletrólises	58
Sistema fotovoltaico.....	58
Sistema da eletrólise	59
Sistema de coleta de gás hidrogênio.....	61
Determinação da pureza	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Análise das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas da biomassa e biocarvão.....	65
4.1.1 Caracterização estrutural	66
4.1.2 Caracterização de superfície	98
4.2 Evolução de hidrogênio utilizando carbono vítreo modificado com biocarvão	104
4.2.1 Eletrodos de carbono vítreo modificados com Nafion®/biocarvão.....	105
4.3 Evolução de hidrogênio utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão.....	123
4.3.1 Eletrodos modificados de pasta de carbono.....	124
4.4 Avaliação dos eletrodos modificados com material esponjoso de biocarvão para aplicação em HER.....	134
4.4.1 Características do substrato e do material esponjoso.....	135
4.4.2 Análises eletroquímicas e eletrólises da água para geração de hidrogênio verde ..	145
4.4.3 Análises cromatográficas dos gases.....	155
5. CONCLUSÕES.....	158
6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO	159
7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	160
8. REFERÊNCIAS	168

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Sergipe (UFS) pela oportunidade de realizar o mestrado e ao IFS pela oportunidade da graduação. Às agências de fomento, CNPq, CAPES e FAPITEC, pelo auxílio financeiro. Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e a todos os professores por possibilitaram o aprendizado e a formação profissional.

Agradecimento por esse projeto ter sido selecionado pelo Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH₂Brasil) na categoria de instituições sem fins lucrativos. Este programa é uma realização da Aliança Brasil-Alemanha de Hidrogênio Verde com apoio do projeto H₂Brasil, que integra a Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável e é implementado pela GIZ (Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH) e pelo Ministério de Minas e Energia (MME) com apoio do Ministério Federal da Cooperação Econômica e do Desenvolvimento (BMZ) da Alemanha. O principal objetivo do H₂Brasil foi apoiar a expansão do mercado de hidrogênio verde e produtos derivados no Brasil.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), ao Sergipe Parque Tecnológico (SergipeTec), ao Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte para a execução das análises. Ao Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) pelos biocarvões. Ao Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), à PETROBRAS e ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) pela infraestrutura fornecida. A todos do LCNT pela cooperação e amizade.

À Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi e Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior pela orientação, pelo incentivo, pela paciência e por todos os momentos de aprendizado que foram proporcionados. Aos professores que compõem a banca avaliadora pelas contribuições construtivas à melhoria do trabalho.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho. Aos colaboradores do projeto por toda atenção, ajuda, dicas e contribuições valiosas. Aos amigos do grupo “Ur menino da Creatina”, a Iasmin, Ju, Iasmim, Tissiane, Nayane, Deidyane. À minha mãe, Maria Nildes dos Santos, por ter me oferecido a oportunidade de me desenvolver e viver, por ter me apresentado o mundo e o prazer nas obras literárias.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η	–	Sobrepotencial na reação eletroquímica
v	–	Velocidade de varredura
σ	–	Desvio padrão
ACN	–	Acetonitrila
BA	–	Biocarvão de aguapé
BA4	–	Biocarvão de aguapé obtido a 400 °C
BA5	–	Biocarvão de aguapé obtido a 500 °C
BA6	–	Biocarvão de aguapé obtido a 600 °C
BE	–	Biocarvão de esterco bovino
BE4	–	Biocarvão de esterco bovino obtido a 400 °C
BE5	–	Biocarvão de esterco bovino obtido a 500 °C
BE6	–	Biocarvão de esterco bovino obtido a 600 °C
CE	–	Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar
DRX	–	Difração de raios X
E	–	Potencial
E°	–	Potencial padrão
e^-	–	Elétron
E_{HER}	–	Potencial necessário para conduzir a HER
ECV	–	Eletrodo de carbono vítreo
ECVBA4	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de aguapé obtido a 400 °C
ECVBA5	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de aguapé obtido a 500 °C
ECVBA6	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de aguapé obtido a 600 °C
ECVBE4	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 400 °C
ECVBE5	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 500 °C
ECVBE6	–	Eletrodo de carbono vítreo modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 600 °C
EIE	–	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EPA	–	Eletrodo de placa de aço
EPH	–	Eletrodo padrão de hidrogênio
EPBA4	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de aguapé obtido a 400 °C
EPBA5	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de aguapé obtido a 500 °C
EPBA6	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de aguapé obtido a 600 °C
EPBE4	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 400 °C
EPBE5	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 500 °C
EPBE6	–	Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão de esterco bovino obtido a 600 °C
EPC	–	Eletrodo de pasta de carbono
EPH	–	Eletrodo padrão de hidrogênio

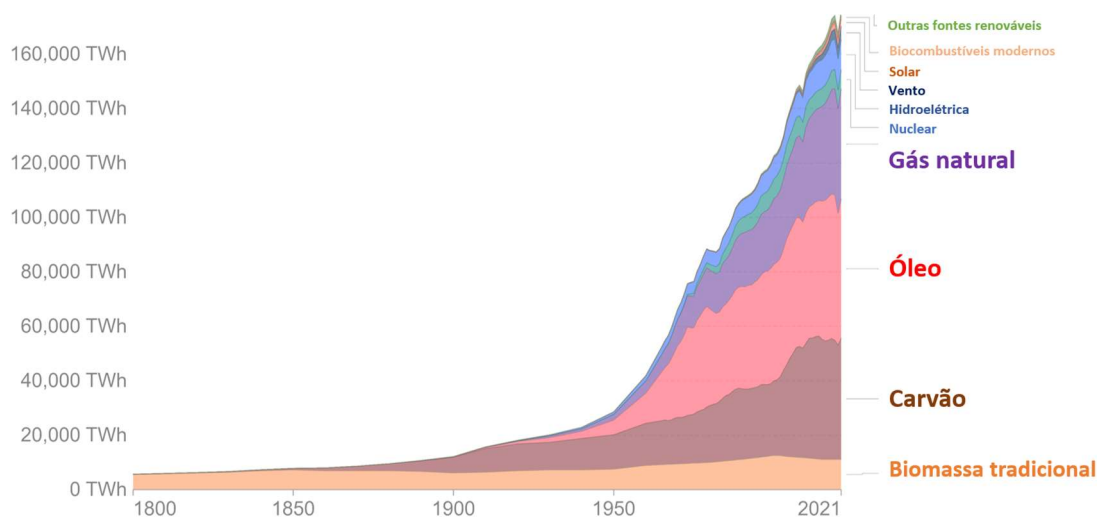
EQM	–	Eletrodos quimicamente modificado
ER	–	Eletrodo de referência
ERA	–	Eletrodo de rede de aço
ERAM	–	Eletrodo modificado com material esponjoso de grafite e biocarvão em sua composição
ERP	–	Eletrodo de rede de platina
ES	–	Esmalte a base de nitrocelulose
ET	–	Eletrodo de trabalho
FTIR	–	Tradução do inglês <i>Fourir Transform Infrared Spectroscopy</i> como Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier
ΔG	–	Variação da energia de Gibbs
ΔG_{H^+}	–	Energia de adsorção de hidrogênio
GR	–	Grafite
GRES	–	Material esponjoso de grafite
GRESB	–	Material esponjoso de grafite e biocarvão
H_3O^+	–	Íon hidrogênio
H_2	–	Molécula do gás hidrogênio
H_{ad}	–	Representa uma espécie ativa, um átomo de hidrogênio, na superfície do catalisador
HER	–	Reação de evolução de hidrogênio (do inglês <i>hydrogen evolution reaction</i>)
j	–	Densidade de corrente
MEB	–	Material esponjoso modificado com o biocarvão
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	–	Potencial hidrogeniônico
Pt	–	Platina
R_{ct}	–	Resistência a transferência de carga
R_i	–	Resistência interna
V	–	Volt (Unidade do SI para potência elétrica)
VC	–	Voltametria Cíclica
VL	–	Voltametria linear
v_m	–	Volume de modificante

1. INTRODUÇÃO



O desenvolvimento da sociedade depende de diversos fatores essenciais como alimentação, segurança e educação [1]. Entre esses, a energia destaca-se como uma das principais fontes para a estabilidade e qualidade de vida da população [2,3]. Devido à sua importância, a demanda por energia tem aumentado significativamente, e projeta-se que, em 2050, alcance 30 Terawatt, um valor três vezes superior ao exigido em 2010 (Figura 1) [4].

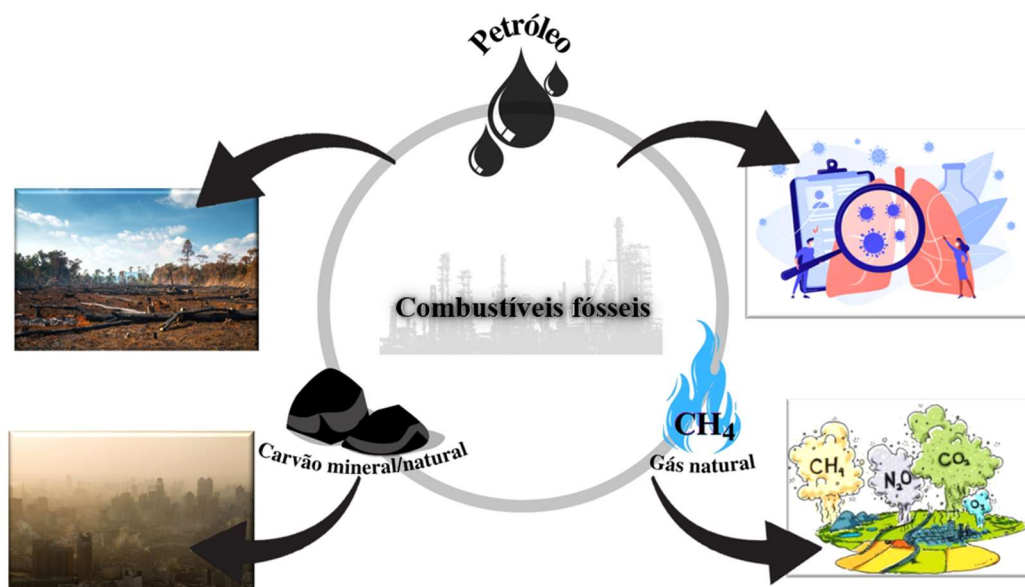
Figura 1 – Fontes de energia e consumo energético mundial.



Fonte: Adaptado de Yolcan *et. al.* [5].

A produção de energia global é principalmente baseada na queima de combustíveis não renováveis, tais como o gás natural, carvão e entre outros [6]. Em 2018, essas fontes de energias não renováveis ainda representavam 79,5% da fonte energética mundial [4]. O crescimento desenfreado das cidades, a superexploração da natureza e seus recursos, além da utilização irracional das tecnologias desenvolvidas, geraram diversos problemas para a sociedade e para o equilíbrio do meio ambiente, como elucidado na Figura 2 [2,3].

Figura 2 – Fontes de energias não renováveis e problemas que podem acarretar.



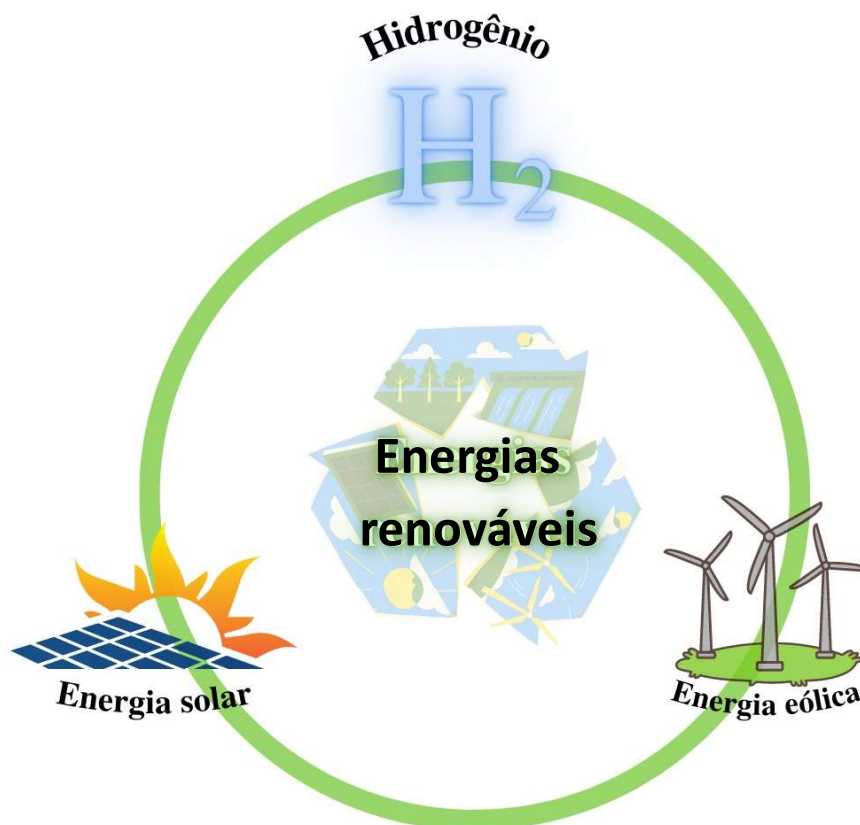
Fonte: Adaptado de Chen *et. al.* [7].

O Acordo de Paris, de 2016, definiu que a maioria dos países deveriam limitar o aumento da temperatura global a 2 °C, acima dos níveis pré-industriais. Esse objetivo exige reduções nas emissões globais de gases de efeito estufa. O dióxido de carbono é responsável por aproximadamente 75,0% de todas as emissões de gases com efeito estufa causadas pelo homem e 92,0% das emissões de carbono provêm da combustão de combustíveis fósseis [8].

Diante de todas essas questões, cientistas, governos e diversos membros da sociedade têm se envolvido na elaboração de estratégias para transformar o suprimento de energia de sua região em um futuro sistema de energia sustentável. A energia sustentável foi um debate central para o sucesso da Agenda 2030, determinada pela Assembleia Geral das Nações Unidas em 2015. Em 2020, o governo chinês propôs a meta de desenvolvimento de “pico de carbono” para 2030, e “neutralidade de carbono” para 2060. Nova York, Estados Unidos da América (EUA) deseja reduzir as emissões de carbono em 80,0% até 2050 [9–11].

Assim, é necessário controlar as emissões de carbono dos combustíveis fósseis tradicionais, como também aumentar a utilização de fontes alternativas de energia como eólica, hídrica, biomassa, solar, ou geotérmica (Figura 3) [6,12]. Entretanto, fontes como eólica, hídrica e solar são limitadas pelas condições naturais, não atendendo assim à demanda global de energia [13].

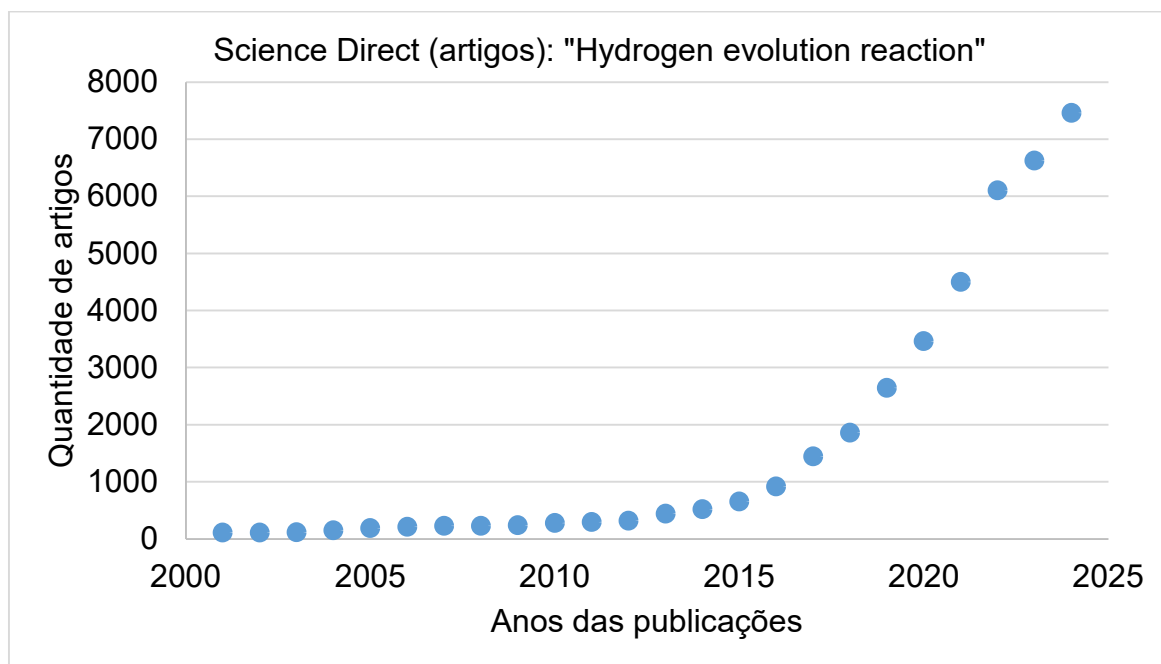
Figura 3 – Exemplos de fontes de energias renováveis.



Fonte: Adaptado de Mei *et al.* [9].

O gás hidrogênio (H_2) se caracteriza como uma alternativa para contribuir com as fontes de energia limpas, e assim, reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. O processo de produção pode se dar via reação de evolução de hidrogênio (do inglês *hydrogen evolution reactions*, HER), por meio da eletrocatalise para conversão de eletricidade em energia química [14]. A pesquisa sobre a HER vem sendo intensificada e a Figura 4 demonstra a evolução do quantitativo de trabalhos científicos na área.

Figura 4 - Quantidade de artigos sobre HER, pesquisado na base de dados Science Direct, com o termo “*Hydrogen Evolution Reaction*”.



Fonte: Autoria própria. Busca disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/search?q=hydrogen%20evolution%20reaction>.

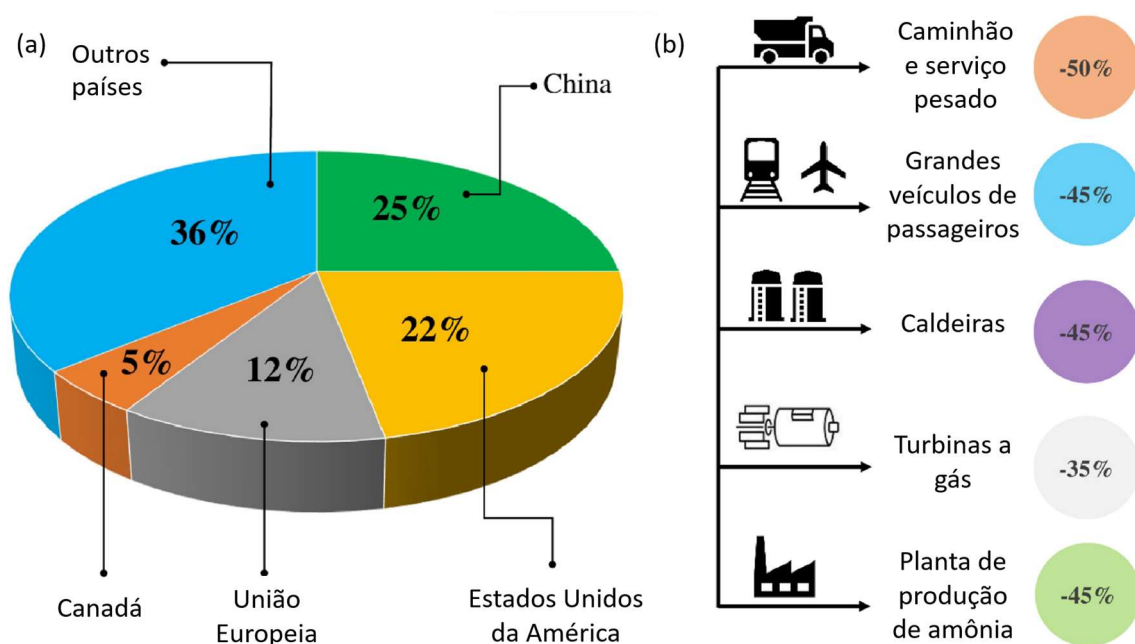
Os materiais dos eletrodos são cruciais para a produção de hidrogênio eletrolítico em larga escala [15], pois, esses catalisadores podem aumentar a estabilidade e a cinética, além de reduzir o gasto energético e os custos [16]. Neste contexto, este estudo visa investigar o potencial e a eficiência de eletrodos modificados com biocarvões obtidos a partir da planta de aguapé e esterco bovino, como catalisadores em reações eletroquímicas para a obtenção de hidrogênio de baixo carbono, cujas atividades eletrocatalíticas foram avaliadas em termos de sua capacidade de proporcionar a reação de evolução de hidrogênio em meio aquoso.

1.1 Gás hidrogênio

Em comparação com os combustíveis fósseis convencionais, o H_2 atrai atenção significativa devido suas características, como alta velocidade de propagação da chama, baixa toxicidade, alto valor de aquecimento da combustão e zero emissões de carbono [2,3,17]. O H_2 tem se tornado uma das soluções atuais mais promissoras para as problemáticas ambientais e crises

energéticas, como demonstrado nas Figuras 5(a-b), substituindo os combustíveis fósseis, os quais tendem a se tornarem cada vez menos abundantes no planeta [18].

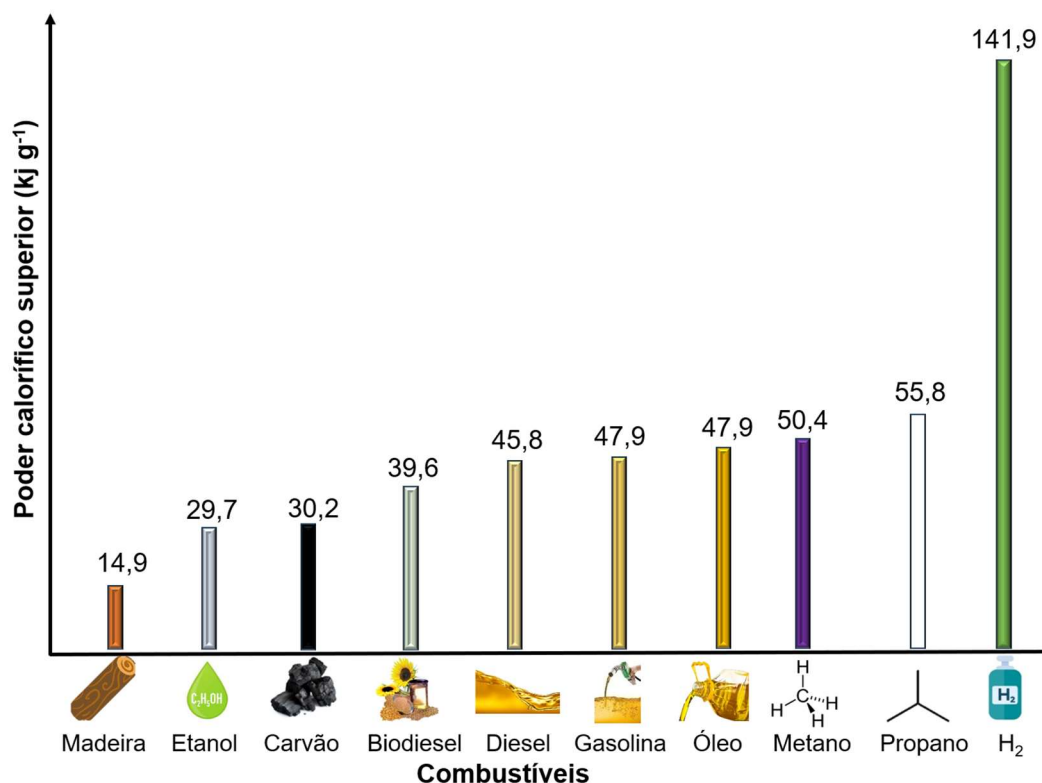
Figura 5 - (a) Produção global de hidrogênio por ano (~50 milhões de toneladas); (b) queda de custos prevista pelo Conselho de Hidrogênio (entre 2020 e 2030) se o H₂ for adotado como combustível auxiliar aos utilizados atualmente.



Fonte: Adaptado de Sridhar *et al.* [19].

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, pode ser encontrado na água, açúcares, proteínas, hidrocarbonetos e outros compostos. A molécula de gás hidrogênio (H₂) contém dois átomos desse elemento, é um gás de baixa densidade, incolor, inodoro, extremamente inflamável e com uma elevada densidade de energia [6,20]. O poder calorífico do H₂ é cerca de 141,9 MJ kg⁻¹, 3 a 4 vezes maior do que os derivados de combustíveis fósseis, como por exemplo, a gasolina e outros que são demonstrados na Figura 6 e Tabela 1 [21].

Figura 6 - Comparação dos poderes caloríficos em (kJ g^{-1}) de diferentes combustíveis.



Fonte: Adaptado de Stetson e Wieliczko [22].

Tabela 1 - Dados físico-químicos do gás hidrogênio.

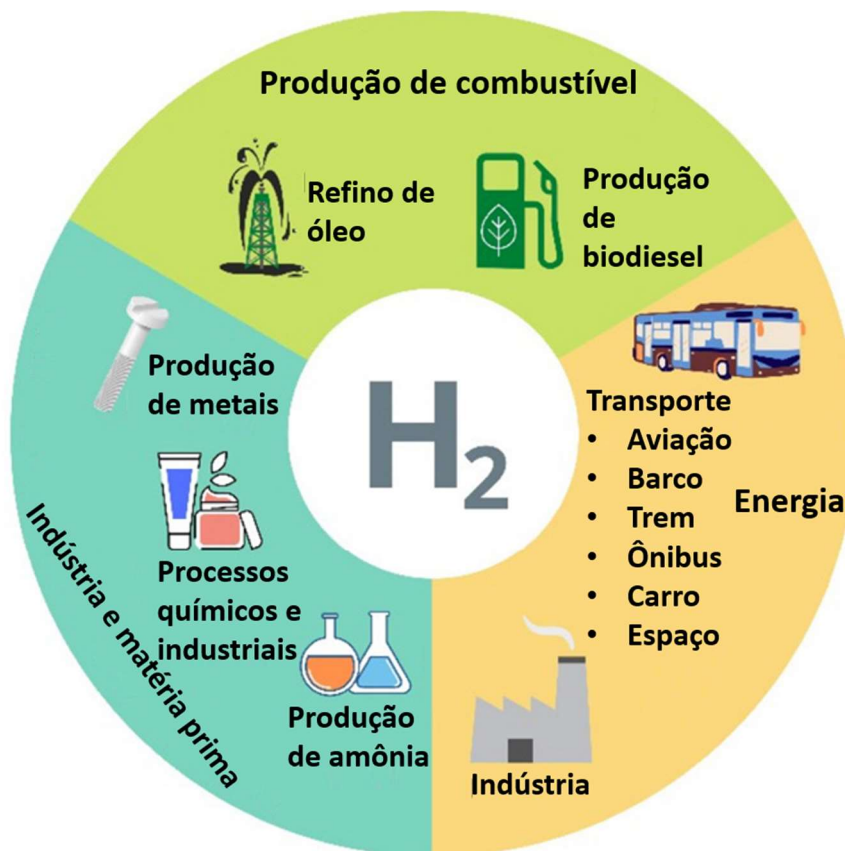
Característica	Valor
Massa molecular	$2,016 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de fusão	$-259,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ponto de bolha (1,013 bar)	$-252,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Calor de evaporação (1,013 bar em ponto de bolha)	$454,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Densidade em fase gasosa (1,013 bar e em $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	$0,0696 \text{ kg m}^{-3}$
Solubilidade em água (1,013 bar e em $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	$0,0214 \text{ vol/vol}$

Fonte: Adaptado de Naimi [20].

O H₂ possui um consumo mundial médio de cerca de 40 milhões de toneladas e pode ser armazenado em condições líquidas, gasosas e em hidretos metálicos. Também é possível transportá-lo por longas distâncias através de dutos e navios-tanques [6,20]. Esse gás possui um vasto campo de aplicações, como a produção de amônia, refino de petróleo e de metais, fabricação de

eletrônicos, utilizado como combustível alternativo para motores de combustão interna e turbinas a gás, entre outros (Figura 7) [2,3,17,21].

Figura 7 – Campos de aplicações para o hidrogênio.



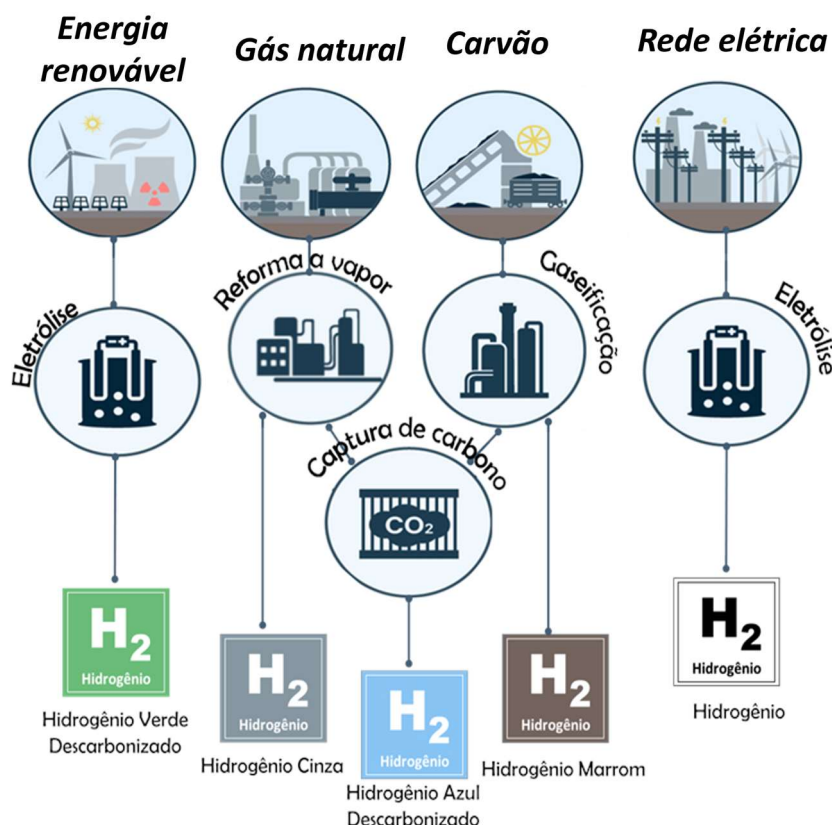
Fonte: Adaptado de Zuben e colaboradores [23].

Além disso, o H_2 é utilizado como combustível por possuir elevada reatividade eletroquímica e disponibilidade (desde que possa ser obtido pela eletrólise da água). Esse composto é capaz de gerar energia elétrica em uma célula de combustível, e quando combinado com oxigênio, emite apenas vapor de água [6,20].

A escolha do método de produção de H_2 determina o custo e o impacto ambiental. Segundo as pesquisas Incer-Valverde *et al.* [24] e Hammi *et al.* [25], dependendo da fonte de energia e do método utilizado para obtenção do H_2 , esse pode ser classificado em diferentes cores. As mais claras são destacadas como processos menos prejudiciais ao meio ambiente. O hidrogênio azul é relacionado com menores emissões de carbono por meio da tecnologia de reforma a vapor do gás natural, com captura e armazenamento de carbono.

Enquanto as cores mais escuras, estão relacionadas com processos mais prejudiciais. Por exemplo, o hidrogênio marrom é obtido por gaseificação de carvão e a produção de hidrogênio cinza, usando gás natural por meio da reforma a vapor (Figura 8) [26].

Figura 8 – Representação da fonte de energia, método e a cor do H₂.



Fonte: Adaptado de Bartlett e Krupnick [27].

A maioria das pesquisas sobre a produção de hidrogênio com energia limpa se concentrou na produção de hidrogênio verde, ou seja, hidrogênio produzido por eletrólise da água usando fontes de energia renováveis (eólica, solar e nuclear), que produz hidrogênio sem nenhuma emissão de gases de efeito estufa, reduzindo o impacto ambiental e alcançando a produção de baixo carbono. A classificação mais recente, e mais detalhada, se refere ao uso de energia solar para a eletrólise da água, produzindo o hidrogênio amarelo, enquanto a energia nuclear é associada ao hidrogênio rosa ou roxo [26].

A literatura não tem uma nomenclatura definida para os tipos de produção de H₂. Os termos “hidrogênio verde e cinza” ganharam visibilidade e aceitação entre cientistas, indústria e políticos. Atualmente, os termos “hidrogênio verde,

limpo ou ecologicamente correto” têm sido usados de forma intensa [24]. Alguns pesquisadores abordam “hidrogênio de baixo carbono” (do inglês, *low-carbon hydrogen*) como um termo relacionado com as tecnologias que são aplicadas para produção do H_2 [28].

Segundo Incer-Valverde *et al.* [24], “hidrogênio de baixa emissão” ou “baixo carbono” são abordados para aqueles produzidos via eletrólise, na qual, a eletricidade é gerada de uma fonte de baixa emissão (renováveis ou nucleares), biomassa ou combustíveis fósseis. Neste caso, o hidrogênio verde pode ser “hidrogênio renovável, hidrogênio de baixa emissão ou baixo carbono”, mas esses não se referem necessariamente ao hidrogênio verde.

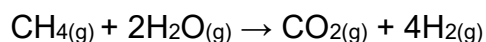
Assim, uma economia baseada no hidrogênio é vital para o processo de descarbonização. Numerosas indústrias, como manufatura (minério de ferro e aço), fertilizantes, refinarias e transporte produzem volumes significativos de dióxido de carbono [29]. Para outras indústrias de alta emissão, incluindo transporte marítimo e aviação, o hidrogênio verde está entre as possibilidades mais promissoras para reduzir a emissão de gases poluentes, demonstrando-se como um combustível promissor para esses setores [19]. Consequentemente, tem ocorrido um aumento no apoio mundial ao hidrogênio verde, obtido pela eletrólise da água com energia gerada a partir de recursos renováveis [30].

1.2 Obtenção do gás hidrogênio

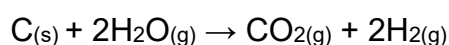
1.2.1 Produção de hidrogênio por meio de combustíveis fósseis

A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis é um método tradicional, muito utilizado e prejudicial ao meio ambiente. A obtenção do H_2 geralmente é baseada na reforma de gás natural, gaseificação de carvão, conversão de óleo leve, oxidação de óleo pesado, entre outros [14,21].

Os processos de craqueamento, gaseificação e reforma catalítica resultam em uma baixa conversão dos combustíveis fósseis. Além disso, são fontes de energia não renováveis e a sua combustão produz compostos poluentes, como óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, entre outros gases [14,21]. No processo de reforma a vapor do metano (CH_4), a reação química geral envolvida no processo é demonstrada na Equação 1.

**Equação 1**

O hidrogênio também pode ser obtido por meio da gaseificação do carvão. Primeiro, a mistura (carvão, oxigênio e vapor) reage sob alta temperatura e pressão, produzindo uma mistura gasosa composta por monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Em seguida, essa mistura gasosa pode reagir ainda mais para produzir uma combinação de H_2 e CO_2 como apresentado na Equação 2 [21,31].

**Equação 2**

Outro método para obtenção de H_2 , é através da reação de vapor de água em presença de catalisador, utilizando o óleo leve como matéria-prima. Ao substituir o óleo leve por óleo pesado, apesar do processo necessitar de uma maior porcentagem de oxigênio, o custo da matéria-prima reduz o gasto do processo [21]. Dessa forma, a eletrólise da água pode ser uma alternativa que permite gerar menos poluição e maior produção de H_2 .

1.2.2 Produção de gás hidrogênio através de eletrólise da água

A eletrólise é um processo no qual uma reação química é produzida pela passagem de corrente elétrica em um eletrólito aquoso [32]. O método de produção de H_2 por meio da eletrólise da água é uma técnica bem consolidada [21,33]. Nesse processo ocorre a dissociação da molécula nos seus constituintes, o H_2 e O_2 (Figura 9 e Equação 3) [34]. Assim, o processo de geração de hidrogênio a partir dos processos de eletrólise mencionados acima compreende duas semi-reações nas quais uma corrente elétrica faz com que o ânodo conduza uma reação de oxidação para produzir oxigênio (reação de evolução de oxigênio (OER)) e o cátodo sofra uma reação de redução para produzir hidrogênio (reação de evolução de hidrogênio - HER) [35].

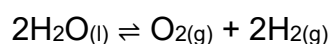
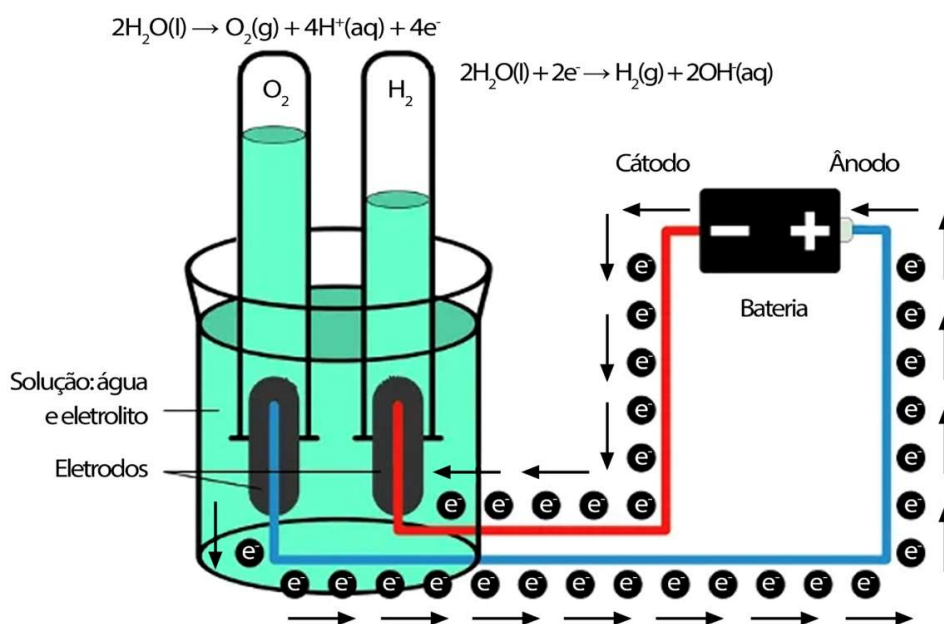
**Equação 3**

Figura 9 - Esquema representativo da eletrólise da água.



Fonte: Adaptado de Gomes [34].

Os eletrodos são dispositivos que permitem o estudo do transporte e de transferência de carga, como também permitem a análise do sistema, através da magnitude da diferença de potencial. No processo de eletrólise, o potencial aplicado no eletrodo atua como força motriz, com o objetivo de permitir que ocorra a reação eletroquímica [36].

O eletrodo se torna uma fonte de elétrons ao se aplicar um potencial mais negativo, o que favorece a reação de redução da água para obter o H_2 . Por outro lado, em potenciais mais positivos, favorece-se uma produção mais limpa devido ao menor gasto energético [37–39].

O primeiro experimento da eletrólise da água foi realizado e reportado por Deiman e Troostwijk em 1789. A eletricidade usada no experimento foi produzida por uma máquina e a descarga em eletrodos de ouro em água. Em 1800, Alessandro Volta aplicou a pilha voltaica desenvolvida para o processo de eletrólise. Enquanto no mesmo ano, Nicholson e Carlisle utilizaram eletrodos de cobre e uma pilha voltaica. Um mês depois, J. Ritter realizou a eletrólise da água e conseguiu coletar os gases oxigênio e hidrogênio, separadamente. Apesar desses desenvolvimentos iniciais promissores, a aplicação industrial da eletrólise da água só começou no final do século XIX. Em 1902, mais de 400

unidades de eletrólise (usando eletrólitos alcalinos) estavam em operação [34,40].

A produção de H_2 a partir da eletrólise da água tem sido frequentemente usada nas últimas décadas como um complemento às fontes de hidrocarbonetos, e é usada apenas em situações de hidrogênio de alta pureza. Geralmente a eficiência do processo é de 75,8% e a pureza dos produtos obtidos pode chegar a mais de 99,0%. Além de que, o método é considerado mais eficaz devido a velocidade de obtenção e ocorrer em uma etapa [21].

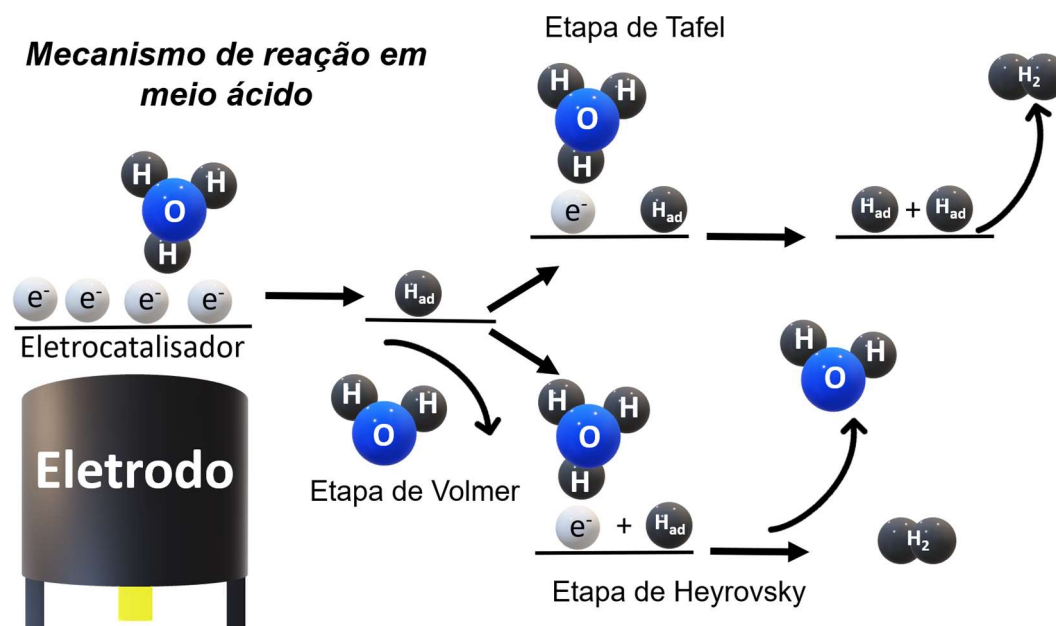
A tecnologia e os equipamentos de obtenção de H_2 também estão em constante aprimoramento, como o desenvolvimento dos materiais constituintes do eletrodo no reator e o uso de membranas de troca iônica de polímero sólido nos eletrólitos. Outro fator é a fonte de energia utilizada para que o processo seja executado (energia eólica, energia solar e outras), o que permitiria uma maior gama de aplicações e menor poluição [15].

No entanto, essas fontes de energia podem oferecer desvantagens, como obtenções intermitentes e às vezes instáveis, o que dificulta a aplicação comercial da produção de H_2 por eletrólise. Em larga escala, necessita-se de uma enorme quantidade de energia, aproximadamente 4,5 a 5,5 $kW\ h^{-1}$ de eletricidade para produzir um metro cúbico de H_2 , o que contribui para 80,0% da energia de hidrogênio produzida. Como também, o alto custo dos materiais dos eletrodos utilizados e a alta qualidade da água são outras desvantagens desse processo [21].

1.3 Reações de evolução de hidrogênio (HER)

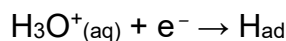
A reação de evolução de hidrogênio (HER) é um processo eletrocatalítico [41]. O H_2 pode ser obtido ao se aplicar uma corrente elétrica contínua em uma solução aquosa contendo eletrólitos (ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, entre outros) [21,33]. O pH do meio influencia, pois pode ocorrer a produção de H_2 , via redução do próton (H_3O^+) ou por meio da quebra da molécula da H_2O , ambos envolvem uma série de etapas elementares. As vias do mecanismo eletrocatalítico da HER em meio ácido estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Vias dos mecanismos eletrocatalíticos da HER em meio ácido.

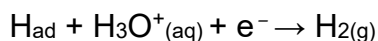


Fonte: Adaptado de Manoj *et al.* [42].

A Figura 10 demonstra que a HER em meio ácido se inicia com a adsorção do H_3O^+ na superfície do catalisador (cátodo) para formar um átomo de hidrogênio adsorvido (H_{ad} , o $_{\text{ad}}$ representa uma espécie ativa adsorvida na superfície do catalisador) (Equação 4). Essa adsorção dos prótons na superfície do cátodo está relacionada com a passagem de elétrons para o H_3O^+ [43]. Esse processo é chamado de etapa de Volmer ou de etapa de descarga. Então um H_{ad} combina com um H_3O^+ e um elétron (e^-) para formar a molécula de H_2 , como descrito na Equação 5, a qual é denominada como etapa de Heyrovsky ou etapa de dessorção eletroquímica.

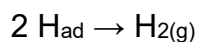


Equação 4



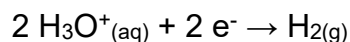
Equação 5

Alternativamente, o H_2 pode ser formado via etapa de Tafel, a qual também é conhecida como etapa de dessorção química, que ocorre a combinação de dois H_{ad} na superfície do catalisador (Equação 6).



Equação 6

A reação geral da HER em meio ácido é representada na Equação 7 [44].

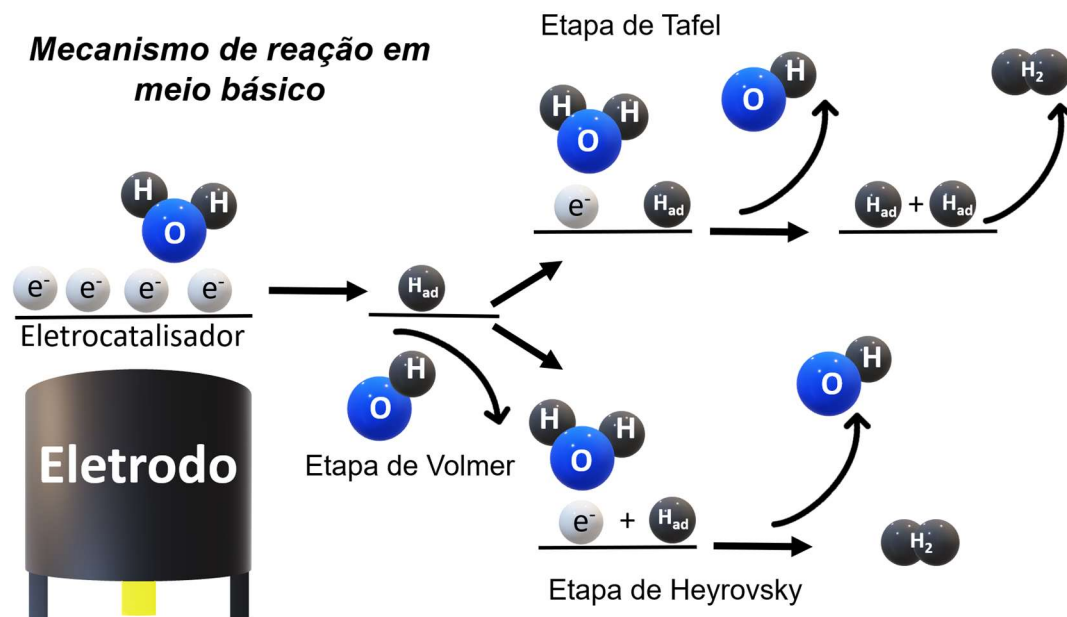


Equação 7

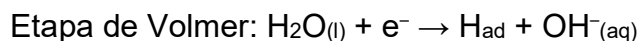
Os valores para os mecanismos são relacionados com estudos de adsorção de H e HER na superfície de Pt. A HER segue a via Volmer–Tafel com valor de inclinação de Tafel ~ 35 a 40 mV dec^{-1} , a taxa é relacionada a etapa limitante, ou seja, a formação de H_2 gasoso a partir de átomos de hidrogênio adsorvidos, exige menos energia. Enquanto a etapa de Heyrovsky possui ~ 120 a 137 mV dec^{-1} , pois, a etapa limitante é a reação de um átomo de hidrogênio adsorvido com um próton e um elétron para formar H_2 gasoso [218].

Na HER alcalina, a energia de Gibbs (ΔG) se relaciona com o processo de adsorção de hidrogênio na superfície do catalisador. A densidade de corrente (j) é o valor de corrente obtido no processo, dividido pela área do eletrodo (mA cm^{-2}). Especialmente, a j da HER na maioria dos metais catalisadores em soluções básicas são duas ou três vezes menores em magnitude em relação as soluções ácidas. Esse fato decorre do mecanismo de reação no meio alcalino ocorrer por uma via distinta daquelas encontradas em soluções ácidas. Devido à ausência de íons H_3O^+ , a HER inicia-se pela dissociação das moléculas de água para gerar prótons, o que resulta em um processo que exige um maior gasto energético [44]. As vias do mecanismo eletrocatalítico da HER em meio básico estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Vias dos mecanismos eletrocatalíticos da HER em meio alcalino.

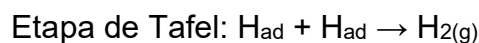


Em relação ao meio alcalino, como representado na Figura 11, a denominada etapa de Volmer é a reação da molécula de água, com a formação do H_{ad} na superfície do cátodo e a formação do ânion hidróxido (Equação 8).



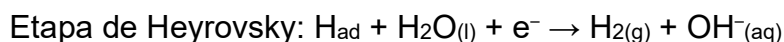
Equação 8

Assim, há duas possibilidades de mecanismos, a primeira é a etapa de Tafel, a qual, outro H_{ad} é formado na superfície do cátodo (geralmente através da etapa de Volmer), e a combinação entre os dois H_{ad} formam a molécula de hidrogênio que sai da superfície do catalisador (Equação 9).



Equação 9

A segunda etapa, denominada de Heyrovsky, o átomo de hidrogênio (geralmente devido a etapa de Volmer) reage com uma molécula de água e o H_{ad} para gerar a molécula de H_2 e o ânion hidróxido (Equação 10) [45].



Equação 10

Os eletrodos têm fundamental influência na cinética das reações, na seletividade dos reagentes e na diminuição das barreiras energéticas. Dessa forma, o estudo dos eletrodos e os modificantes são de importantes para a HER.

1.4 Eletrodos modificados para produção de Hidrogênio

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) foram introduzidos no meio científico por Murray em 1977 [46]. Esse termo designa a inserção de espécies quimicamente ativas à superfície dos eletrodos, com a finalidade de intensificar as propriedades das interações eletrodo/espécie, aumento da reatividade, a seletividade entre solução/espécie/eletrodo, uma maior transferência de elétrons, maior estabilidade nas faixas de potenciais necessários para ocorrer o processo de oxidação e redução da espécie de interesse [36,47–49].

Segundo Duan *et al.* [15], existem dois tipos de eletrodos: eletrodos em pó e eletrodos autossuportados. A preparação dos eletrodos em pó exige aglutinantes para agregar os catalisadores em pó (por exemplo, Náfion® ou politetrafluoroetileno). Este processo reduz a condutividade elétrica dos catalisadores e os sítios ativos, reduzindo parcialmente o desempenho catalítico, porém, possuem maior estabilidade. Enquanto o eletrodo auto suportado, pode ser sintetizado diretamente no substrato ou produzir um filme sobre o eletrodo, reduzindo o processo de preparação e a resistência, aumentando o desempenho catalítico [15].

Os EQM podem ser compostos por materiais condutores ou semicondutores [49], tais como polímeros [50], moléculas orgânicas [51], líquido iônico [52], nanomateriais [53], biocarvão [54], dentre outros [55–57] (Figura 12).

Figura 12 – Representação de eletrodos e modificantes para aprimorar as capacidades eletrocatalíticas dos eletrodos.



Fonte: Autoria própria.

O objetivo da modificação dos eletrodos é reduzir o sobrepotencial (η – energia necessária para que um processo ocorra) e aumentar a densidade de corrente na HER. Os eletrodos tradicionais empregados nesses processos são constituídos por uma camada de materiais ativos na superfície, que deve ser quimicamente estável e eletricamente condutora. Os materiais ativos funcionam como uma camada porosa para catalisar a HER, enquanto o substrato atua como coletor de corrente. Durante a HER nos eletrodos, três processos principais ocorrem: transferência de elétrons, difusão de prótons e liberação de bolhas, todos exercendo grande influência no desempenho do processo [58].

A eficácia dos eletrodos da HER precisam atender a três princípios: os catalisadores utilizados devem ter alta atividade eletrocatalítica intrínseca, para facilitar a transferência de elétrons entre o íon H_3O^+ e o eletrodo; o eletrodo e o catalisador necessitam ter uma estrutura altamente porosa, o que pode fornecer canais suficientes para difusão dos íons H_3O^+ e transporte de bolhas dentro do eletrodo; a superfície do eletrodo deve favorecer a liberação de bolhas de hidrogênio, pois as bolhas podem obstruir a difusão de íons e reduzir a área de superfície efetiva do eletrodo. Assim, uma estrutura de poros abundante e alta condutividade elétrica, têm sido amplamente utilizados como substratos de eletrodos [58,59]. Alguns exemplos de materiais dos substratos utilizados para

atender a esses requisitos são: espuma de níquel [60], filme de grafeno [61], feltro de carbono [62], entre outros [58].

1.4.1 Eletrodo de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) demonstram diversas vantagens como baixo custo, inércia química, baixa resistência atômica, grandes janelas de potenciais e a passivação pode ser facilmente eliminada renovando sua superfície. Além de baixa corrente de fundo, rápida resposta, ecologicamente corretos e não tóxicos. Os EQM podem ser compostos por materiais condutores e/ou semicondutores, tais como, materiais carbonáceos [54,57], metais [63], biocompostos [64], entre outros [55,56]. A modificação pode ser realizada por diferentes métodos, incluindo eletrodeposição [55], inserção de eletrodos impressos [65], mistura física dos componentes [66] e outros métodos [67]. A inserção desses compostos eletrocatalisadores intensificam a velocidade de transferência de elétrons e menor sobrepotencial para processo eletrocatalítico [48,68–71].

A literatura possui trabalhos com a aplicação de eletrodos de pasta de carbono no estudo da evolução de H_2 . O trabalho de Abbaspour e Mirahmadi [72] utilizou EPC modificado com nanopartículas de óxidos mistos de Fe e Ni em meio ácido e obteve um eletrocatalisador de baixo custo e com facilidade de fabricação em larga escala. Abbaspour, Norouz-sarvestani e Mirahmadi [73] desenvolveu um eletrodo impregnado com nanopartículas de Zn e Ni com ftalocianina para produção de H_2 em soluções tampão de fosfato aquosas em diferentes pH. Gao *et al.* [74] demonstrou que o eletrodo modificado com complexos de Fe e Ni podem aprimorar a capacidade da HER.

1.4.2 Eletrodo de placa de aço

A razão para a seleção do material é a disponibilidade, o baixo custo, a capacidade de fabricação e sua estabilidade mecânica e química, e facilidade de modificação de sua superfície são as principais razões para sua seleção como um eletrocatalisador HER [75]. O aço apresenta as características necessárias para ser utilizado como um eletrocatalisador, como o baixo potencial de evolução

do hidrogênio, porém apresenta algumas desvantagens como a baixa resistência à corrosão em potenciais mais negativos [76]. Tanto o estudo de Chen e Niu [77], quanto de Yule *et al.* [78] relacionam a problemática da fragilização do aço na produção de H_2 .

O processo denominado de fragilização por hidrogênio é relacionado à baixa resistência à corrosão em regiões de sobrepotencial negativo. A reação para evolução de hidrogênio, devido os átomos de hidrogênio presentes no meio apresentarem pequeno tamanho, podem entrar na rede metálica e reduzir as forças das ligações interatômicas. Esse processo inviabiliza a aplicação do aço em larga escala para a HER [37].

Devido a isso, o trabalho de Hu *et al.* [79] demonstra a capacidade da aplicação do aço inoxidável como substratos para a produção de eletrodos para a HER. Pois, a modificação da superfície do aço com materiais permite a proteção do substrato e redução do processo de corrosão. Outra alternativa é a utilização dos aços inoxidáveis, que contêm ferro (Fe) e níquel (Ni), que podem ser caracterizados como eletrocatalisadores mais adequados para a HER. Além disso, os aços inoxidáveis são cobertos por um filme superficial fino de óxido/hidróxido passivo que pode ser catalítico para a HER [80].

Em relação a facilidade de se modificar a superfície do aço inoxidável, o efeito do potencial aplicado no diâmetro e profundidade dos poros deve ser levado em conta, pois o diâmetro e a profundidade aumentam linearmente com o aumento do potencial aplicado, ou seja, o diâmetro médio [81]. Consequentemente, com o aumento da porosidade do material, há um incremento na quantidade de corrente obtida na reação de evolução de hidrogênio [59].

1.4.3 Eletrodos de esponja de biocarvão

Os materiais com estruturas esponjosas apresentam muitas vantagens devido a sua morfologia porosa, que auxilia no aumento da superfície específica do material, tornando um excelente substrato de suporte para carregamento de materiais ativos. O que pode fornecer mais locais para adsorção, difusão de íons e eletrólitos, além de reduzir a resistência geral do material do eletrodo, resultando em uma maior condutividade elétrica e resistência mecânica [82–84].

Os métodos atuais para a preparação de esponja de nanotubos de carbono são comumente realizados por deposição química de vapor (CVD) e liofilização. Já as esponjas de grafeno, incluem automontagem de grafeno 3D por método químico, assistido por molde e CVD assistido por molde. Porém, esses processos geralmente envolvem alto custo e procedimentos operacionais complexos. O qual, um modo de preparo mais simples e em larga escala é altamente necessário para aplicações práticas [84].

Os estudos apontam que a funcionalização de eletrodos de esponja de grafeno pode aumentar sua atividade eletrocatalítica e modular a interação com contaminantes orgânicos específicos, abrindo novas possibilidades para projetar eletrodos sob medida para remover grupos específicos de poluentes, além de outras aplicações [85].

Devido a essas características, materiais como esses estão sendo aplicadas em várias áreas de estudo. Duinslaeger e Radjenovic [86] apresentaram um novo eletrodo de esponja à base de grafeno, que exibiu alta atividade eletrocatalítica para degradação eletroquímica de contaminantes orgânicos e microbianos persistentes. Peçenek e colaboradores [87] relataram um eletrodo supercapacitor que é preparado pelo revestimento de um compósito NiO/MnO₂/nanotubo de carbono eletricamente ativo em uma esponja. O estudo de Gebreslase *et al.* [88] demonstra a aplicação de material esponjoso modificado com NiCoP-CoP interconectada em substrato rede de aço inoxidável sem aglutinante para a HER, que apresentou estabilidade de 24 h na produção do H₂.

1.5 Modificantes utilizados como catalisadores

A HER envolve primordialmente duas rotas, como mencionada, a etapa Volmer-Tafel e a etapa Volmer-Heyrovsky. A eficiência do processo depende significativamente do catalisador escolhido [58]. Em escala comercialmente industrial, a eletrólise da água é afetada pelo elevado η catódico e a dificuldade da obtenção em grande quantidade dos metais nobres. De acordo com o princípio de Sabatier, a cinética HER depende fortemente da interação entre o catalisador e o H_{ad} [44]. Desde o trabalho pioneiro de HER usando eletrodos de platina (Pt) e óxido de titânio por Honda e Fujishima (1972), assim, observa-se

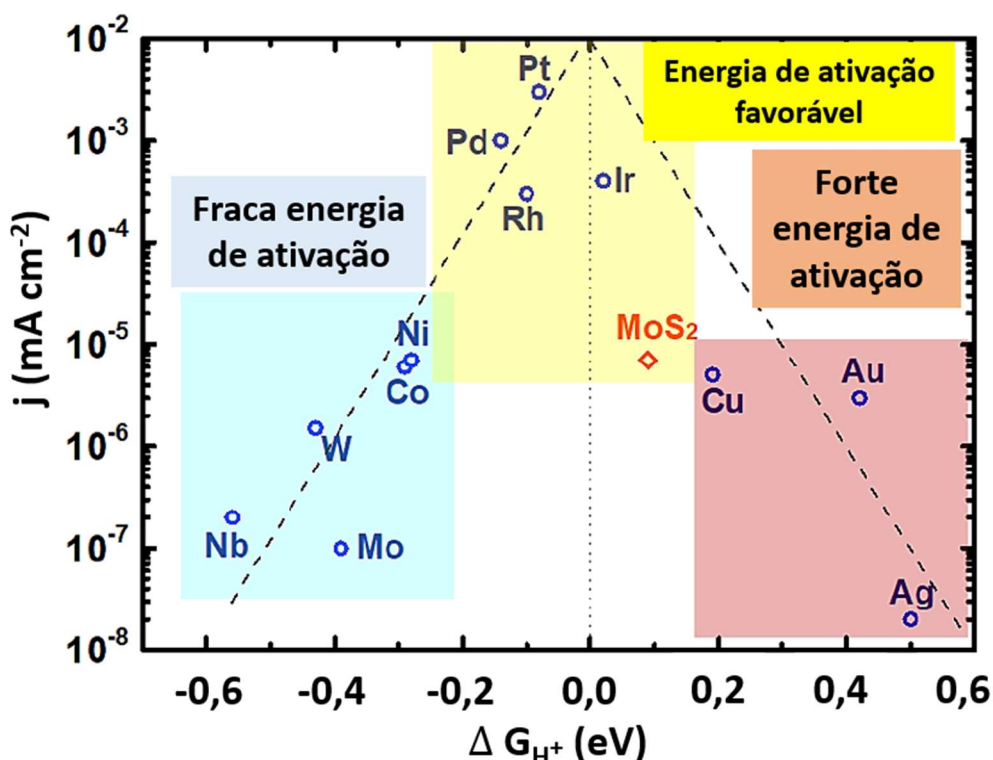
uma elevada pesquisa para o desenvolvimento de diferentes fotocatalisadores e catalisadores [6,89,90].

Os materiais à base de Pt têm sido amplamente usados como eletrocatalisadores para a HER, no entanto, seu alto custo dificulta sua aplicação em larga escala em dispositivos de conversão de energia. Assim, a busca pelo desenvolvimento de compostos de metais não nobres de baixo custo e alta eficiência, capazes de substituir os catalisadores à base de Pt são primordiais. Dessa forma, busca-se materiais com elevada atividade catalítica, estabilidade e baixo custo para serem aplicados em larga escala [6,90].

1.5.1 Catalisadores metálicos para evolução de H_2

Os materiais catalíticos mais comuns para os eletrodos da HER são os metais, tais como platina, paládio e suas ligas e compostos, juntamente com ligas de outros metais de transição. A Figura 13 apresenta o gráfico tipo Volcano, relaciona a densidade de corrente pela energia de adsorção de hidrogênio (ΔG_{H^+}). De acordo com o princípio de Sabatier, se ΔG_{H^+} for muito fraco, valores muito negativos de potencial (eV), a etapa de adsorção de hidrogênio limitará a taxa geral de reação, como os metais destacados na região em azul. Além disso, se ΔG_{H^+} for muito forte, valores muito positivos de potencial (eV), a etapa de dessorção do hidrogênio limitará a taxa de reação geral, os metais destacados na região em vermelho. Dessa forma, um catalisador HER com maior capacidade eletrocatalítica tem valores de ΔG_{H^+} próximos de zero, os metais destacados na região em amarelo [91,92].

Figura 13 – Ilustração da densidade de corrente (j), em função da energia livre de adsorção de hidrogênio (ΔG_{H^+}) para reação evolução de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Campos-Roldán e Alonso-Vante [91].

Os catalisadores à base de Pt são relativamente mais caros, porém eles possuem baixo sobrepotencial (η) e elevada estabilidade química, além de apresentar um excelente desempenho na evolução de hidrogênio, o que os torna incomparáveis quando comparados com outros catalisadores. Os catalisadores de metais não preciosos são menos dispendiosos, eles apresentam um desempenho de HER inferior e menor estabilidade em comparação com os metais nobres [93]. Os elementos de metais de transição como ferro (Fe) [94], cobalto (Co) [95], níquel (Ni) [96], molibdênio (Mo) [97] são amplamente estudados para construir eletrocatalisadores baseados em metais de transição, devido ao seu baixo custo e propriedades físico-químicas únicas [93].

Entretanto, compostos metálicos podem agregar alguns problemas na HER, como: corrosão que ocorre em substratos e modificantes metálicos em eletrólitos ácidos ou básicos, baixa abundância, degradação e corrosão, reações secundárias indesejadas e tolerância a impurezas [4].

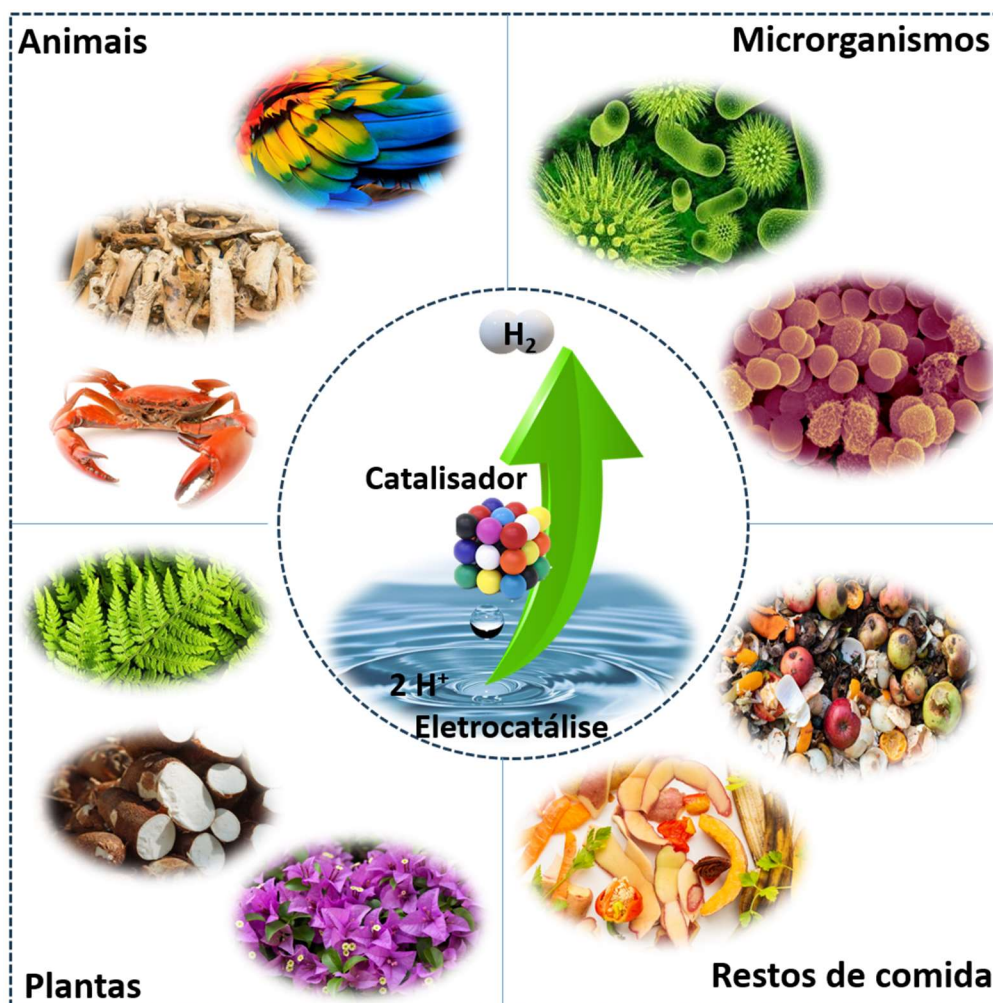
O método de utilizar um substrato de carbono condutor como suporte do catalisador baseado em metal de transição demonstrou-se muito promissor para melhorar o desempenho de HER. A vida útil e a durabilidade da operação foram bastante aprimoradas com a proteção do substrato de carbono, que pode inibir a corrosão dos eletrodos e reduzir a aglomeração de nanopartículas do eletrocatalisador. O suporte de grafeno e de nanotubos de carbono são amplamente utilizados, porém são caros e difíceis de sintetizar. É necessário um protocolo simples, eficiente e verde com o uso de matérias-primas amplamente distribuídas para sintetizar um catalisador de alto desempenho para a produção de gás hidrogênio [4].

Portanto, é de fundamental importância o estudo de catalisadores mais eficientes para otimizar a geração industrial de H_2 [14]. Os últimos avanços sugerem que a utilização de compostos advindos de biomassa nas células eletrolíticas pode ser utilizada para aprimorar a produção de energia limpa do gás hidrogênio [12].

1.5.2 Biomassa e biocarvão

A biomassa é um material obtido a partir da matéria orgânica advinda de animais, plantas, microrganismos e restos de comida como apresentado na Figura 14. A biomassa apresenta uma ampla distribuição e reservas, além de possuir a capacidade de armazenamento de carbono na biosfera. Devido ao desenvolvimento da tecnologia de energia verde nos últimos anos e o crescente interesse pela proteção ambiental, as biomassas também têm atraído grande atenção. O “Plano de Ação de Biomassa” e o “Plano Plurianual” formulados pela Comissão Europeia e pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, respectivamente, que enfatizam a importância econômica e política da biomassa [12,98,99]. A biomassa é uma fonte de carbono amplamente distribuída para a preparação de materiais de carbono por meio de métodos termoquímicos fáceis (por exemplo, tratamento térmico, hidrotérmico e ativação). A biomassa pode ser usada para diversas aplicações, desde armazenamento de energia eletroquímica, tratamento de água, catálise, dentre outros [4].

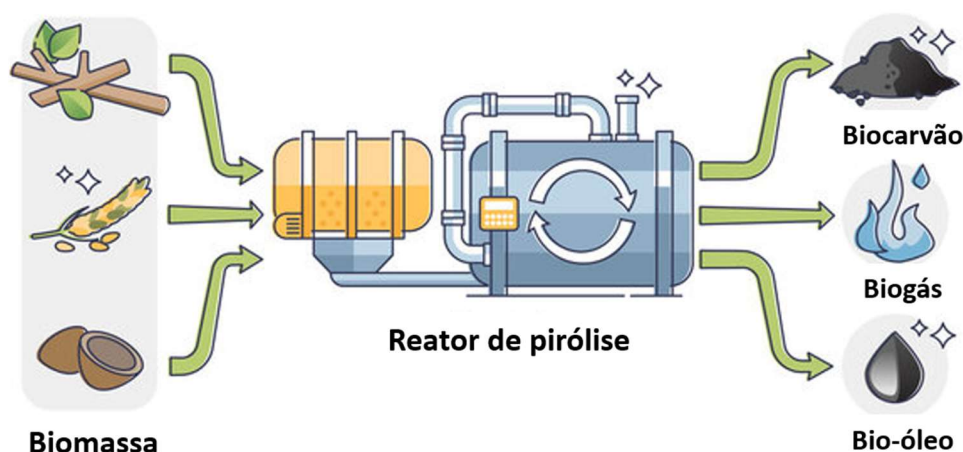
Figura 14 - Exemplos de diferentes fontes de biomassas.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* [4].

O biocarvão, em inglês *biochar*, é um material sólido poroso estável, rico em carbono, formado pela pirólise da biomassa. Na literatura [100–102], é conhecido por muitos nomes, como carvão negro e carbono pirogênico. Trata-se de um material carbonáceo poroso formado pela decomposição térmica da biomassa de plantas e/ou animais, na ausência parcial ou total de oxigênio. O tipo de biomassa, o método de pré-tratamento e as condições de pirólise (temperatura, duração e gás de arraste) afetam as propriedades físico-químicas do biocarvão [102–106]. Como também, pode reduzir as emissões de CO_2 dos solos e a conversão de biomassa em biocarvão pode reduzir os efeitos adversos da combustão direta de biomassa no meio ambiente [105]. A partir da pirólise pode-se obter o biocarvão, o biogás e o bio-óleo, a Figura 15 mostra um resumo das obtenções desses produtos [107].

Figura 15 - Esquema representativo da pirólise de biomassa.



Fonte: Adaptado de Mine [108].

A composição dos elementos do biocarvão está sujeita a variações nas matérias-primas e nas condições de preparação [109]. Ao usar o método de ativação química, a porosidade e a área de superfície específica de materiais de carbono à base de biocarvão podem ser significativamente aumentadas [4]. Vários grupos funcionais na superfície do material, como éter, ácido carboxílico (COOH), álcool, fenol, entre outros, permitem a modificação da superfície, posterior funcionalização e ajuste das propriedades físico-químicas. A funcionalização e modificação podem ser obtidas usando diferentes métodos. Durante o processo de conversão para biocarvão, a introdução do composto de metal na estrutura de carbono pode melhorar o desempenho eletrocatalítico dos materiais compostos [4].

A estrutura no biocarvão pode ser projetada como um canal natural para transmissão de elétrons que aumentará a capacidade de difusão e transporte de íons. Os parâmetros morfológicos como tamanho, forma e porosidades são flexíveis devido ao processo de carbonização ajustável por temperatura de carbonização ou ativador [59]. O biocarvão ativado tem sido amplamente utilizado como adsorventes, suporte de catalisadores e materiais de armazenamento de energia [110]. Compostos como a ajuda de hidróxido de potássio (KOH), cloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), como outros reagentes utilizados para ativação [111,112].

A literatura apresenta trabalhos com eletrodos modificados com materiais porosos carbonáceos, esses podem ser obtidos usando precursores de base

fóssil (por exemplo, piche, carvão e fenol), o que resulta em poluição ambiental. Enquanto, eletrodos porosos que utilizam derivados de biomassa têm atraído significativa atenção, devido às características da biomassa, incluindo renovabilidade, custo relativamente baixo, sustentabilidade e estruturas de poros bem definidas [113].

Cao e colaboradores [114] sintetizaram materiais carbonáceos porosos de biomassa partindo de brotos de feijão para eletrocatálise de reação de evolução de hidrogênio. A fonte de carbono foi utilizada devido à sua característica auto dopada com nitrogênio, processo de produção simples e de baixo custo. Além de uma grande área de superfície específica e abundante estrutura de poros. Suas características estruturais fazem com que eles exponham mais sítios ativos e permitem que os íons eletrolíticos permeiem com mais facilidade, o que indica que eles têm grandes perspectivas de aplicação HER.

Yang e colaboradores [115] utilizaram a casca de melancia como fonte de carbono. Observaram que a composição do material contém grandes quantidades de metal alcalino e metal alcalino terroso, que podem ativar o carbono e promover a formação de estruturas porosas por meio do efeito de migração iônica em alta temperatura.

Deng e colaboradores [116] desenvolveram um trabalho com um biocarvão codopado com nitrogênio, fósforo e cálcio a partir de osso animal, por tratamento térmico a 800 °C. Este catalisador exibe alto conteúdo atômico com efeitos sinérgicos, uma grande área de superfície eletroquimicamente ativa, uma baixa resistência à transferência de carga, alta condutividade e uma grande área específica. Essas características levam a uma excelente atividade de reação de evolução de hidrogênio e boa estabilidade em uma solução de ácido sulfúrico, que são comparáveis ou até melhores do que os catalisadores sintéticos à base de carbono dopados com heteroátomos ou dopados com metais de transição.

1.5.2.1 Aguapé

A espécie *Eichhornia crassipes*, denominada também como aguapé (Jalkumbhi) e Jacinto d'água, é uma das dez ervas daninhas aquáticas mais persistentes no mundo devido à sua rápida adaptação ecológica, elevada taxa de crescimento, e impactos ambientais negativos. O que afeta no fluxo de água

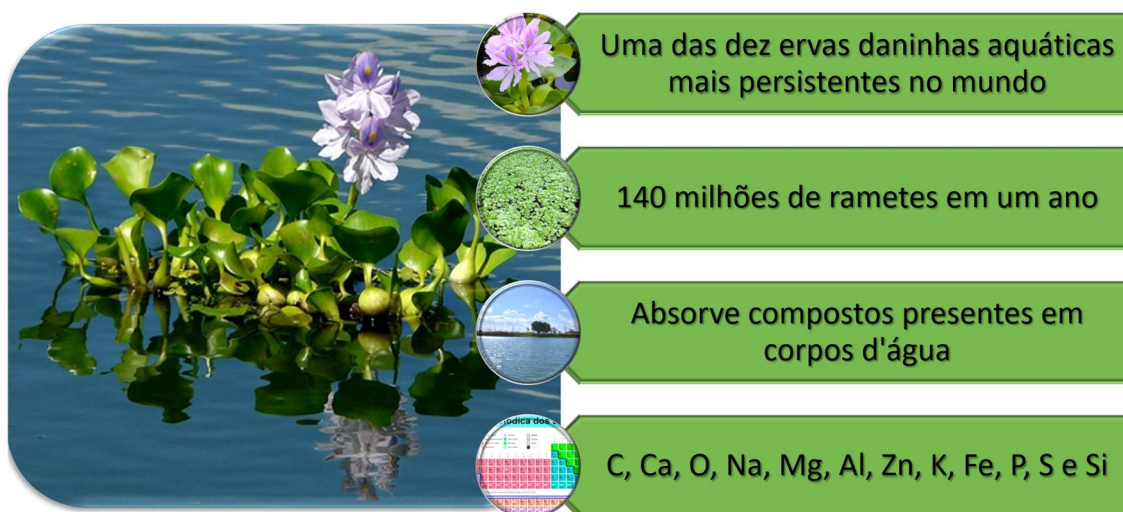
para irrigação e para transporte, restrição da disponibilidade de oxigênio, mudanças na qualidade da água potável, além da vida aquática [117,118].

O Jacinto d'água se espalhou da bacia amazônica para muitas regiões tropicais e subtropicais do mundo. Foi relatado no Brasil, Argentina, Paraguai, Venezuela e Chile, El Salvador, Panamá, Costa Rica, México, Portugal, Espanha, Israel, Itália, Japão, Índia e Indonésia, Estados Unidos da América e várias partes da África, incluindo Nigéria, Etiópia, Quênia, África do Sul, Zâmbia e Zimbábue [119].

O processo reprodutivo do aguapé é realizado de forma vegetativa, através da formação de sementes. As sementes dessa espécie possuem capacidade de sobrevivência na água por até seis anos, dificultando o controle do seu crescimento. Em condições favoráveis de crescimento, a quantidade de jacintos de água pode dobrar em uma semana. Ademais, uma única planta de aguapé tem a capacidade de produzir cerca de 140 milhões de rametes em um ano, com um peso fresco total de 28.000 toneladas [120].

Essa espécie apresenta uma fonte ideal de biomassa devido a presença de celulose, hemicelulose e lignina. Assim, devido as suas características e danos a vida humana, observa-se estudos para diferentes aplicações dessa planta [117,118]. A sua composição contém elementos químicos como carbono (C), cálcio (Ca), oxigênio (O), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), zinco (Zn), potássio (K), ferro (Fe), fósforo (P), enxofre (S) e silício (Si). Com destaque para a presença de carbono e oxigênio em maiores proporções, o que concede um potencial para produção de biocombustíveis. As raízes têm a capacidade de absorver compostos presentes em corpos d'água em concentrações elevadas. A análise dos extratos etanólico e metanólico do aguapé demonstrou a existência de diversos compostos, tais como alcaloides, flavonoides, fenóis, carboidratos, proteínas, aminoácidos, taninos, terpenoides, saponinas e glicosídeos [119] (Figura 16).

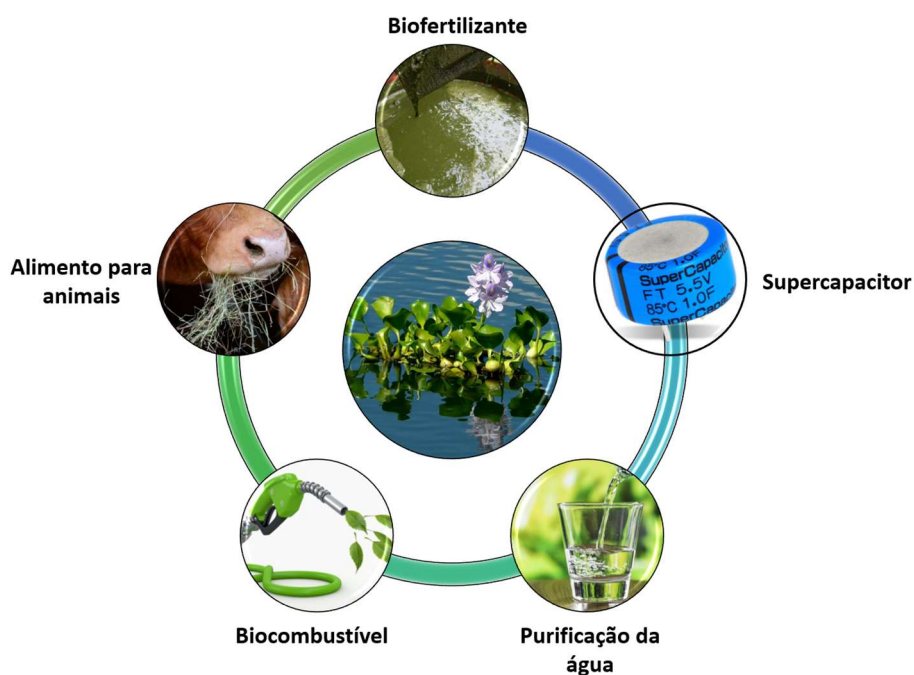
Figura 16 – Aguapé e informações da planta.



Fonte: Adaptado Ayanda *et. al.* [119].

A aguapé tem sido foco de trabalhos científicos devido as características informadas anteriormente. Estudada em aplicações como adsorção de contaminantes [121], sensores eletroquímicos [122], entre outras [123] (Figura 17). Tais características reforçam a utilização do biocarvão do Jacinto d'água para evolução de hidrogênio.

Figura 17 - Aplicações para a *Eichhornia crassipes*.



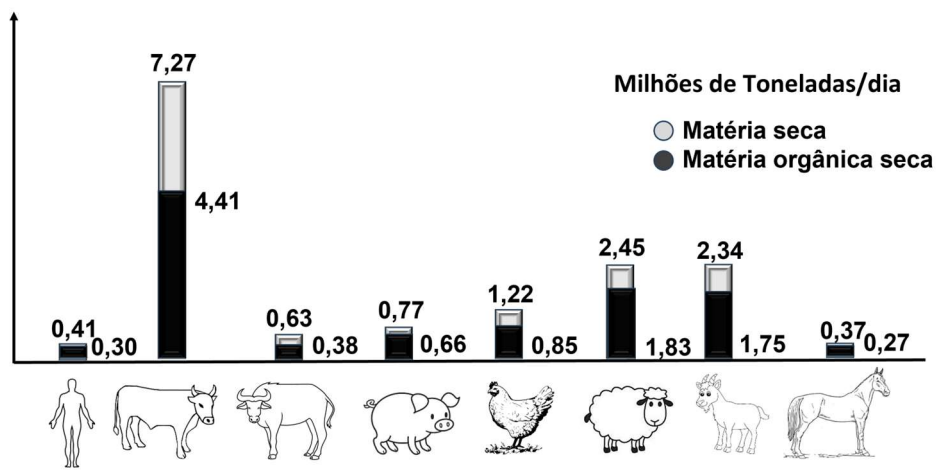
Fonte: Adaptado de Guna *et al.* [124].

1.5.2.2 Esterco bovino

A pecuária é uma das atividades de mais importância econômica, principalmente para países em desenvolvimento [113]. No Reino Unido, a criação anual de bovinos e bezerros chega a dez milhões, enquanto nos EUA o estoque anual é de 94 milhões. Os estados de Texas, Kansas e Nebraska são os maiores produtores de gado de corte, com outros importantes produtores incluindo o Brasil, com um total de 218 milhões de cabeças, seguido pela Índia com 186 milhões, China com 83 milhões, Argentina com 53 milhões e Austrália com 26 milhões em 2017 [125].

Entretanto, o manejo do esterco bovino é uma das maiores problemáticas dessa atividade, o qual pode acarretar em poluição da água, eutrofização, mau cheiro e outras. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção anual de esterco é superior a 1,1 bilhão de toneladas nos Estados Unidos. Enquanto na República da Coreia, em 2018, a produção diária foi de aproximadamente 0,2 milhões de toneladas [113]. A quantidade estimada de esterco bovino produzida apenas no Brasil atingiu cerca de 1,9 bilhão de toneladas em 2013, provenientes de 211,7 milhões de animais. Esses números podem ser ainda mais significativos quando se contabilizam os maiores rebanhos do mundo, atingindo 809 milhões de animais em todo o mundo com uma quantidade estimada de 7,1 bilhões de toneladas de esterco [126]. A Figura 18 ilustra a taxa global de produção de estrume em 2014 em milhões de toneladas/dia [127].

Figura 18 - Ilustração da produção de matéria seca e matéria orgânica seca em milhões de toneladas/dia.



Fonte: Adaptado de Fuentes *et al.* [127].

A biomassa residual como esterco bovino pode ser considerada uma fonte promissora de matéria-prima para a produção de produtos de valor agregado, uma vez que representa uma matéria-prima importante em termos de quantidade disponível [126]. Esse produto pode ser utilizado como fonte de matéria orgânica, fertilizante para pastagens e produção agrícola ou como matéria-prima para o biogás para fornecer energia [113]. O esterco bovino apresenta um alto teor de umidade e cinzas, alto teor de componentes lignocelulósicos (igual ou superior a 50,0%), presença de metais alcalinos (Ca e Mg) com capacidade tampão, uma excelente fonte de nutrientes, tais como N, P, K, S e Mg, que são provenientes da dieta dos animais, além de outros oligoelementos. Os valores de nutrientes encontrados no esterco bovino relatados na literatura incluem 7,89 g kg⁻¹ para o P, 38,45 g kg⁻¹ para o K, e entre 2-8,1 g kg⁻¹ para o N [125,128]. Devido a esses atributos, o esterco bovino é utilizado compostagem [129], material para bioenergia [130], produção de biogás [131] e outras aplicações [132].

A compreensão da capacidade eletrocatalítica desses eletrodos com os biocarvões exige técnicas eletroquímicas que possam demonstrar essas características. Dessa forma, foram feitas análises como voltametria linear e estudo cinético de Tafel.

1.6 Técnicas eletroquímicas

As técnicas voltamétricas são usadas para investigar os processos de oxidação e redução das espécies eletroativas, bem como suas concentrações no sistema. Diferentes tipos de técnicas geram sinais que são apresentados em voltamogramas [36]. Na interface eletrodo-solução ocorre a transferência de carga, resultando em processos eletródicos de oxidação e redução que geram variação na corrente elétrica [39].

Os sistemas eletroquímicos podem ser compostos por dois ou três eletrodos. No caso de sistemas de três eletrodos, há uma maior capacidade de análise de eletrólitos suporte mais diluídos, além de proporcionar alta resistência à transferência de carga. O eletrodo de referência (ER) é responsável por manter o potencial constante durante as medidas e os valores dos potenciais aplicados no eletrodo de trabalho (ET) são registrados em relação ao referencial escolhido. O ET corresponde ao eletrodo no qual o potencial aplicado age como força motriz para oxidar ou reduzir o analito. O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE) tem como função reduzir as oscilações da corrente elétrica durante a passagem entre os ET e o CE [38,39,133].

1.6.1 Voltametria de varredura linear (VL)

A técnica da voltametria de varredura linear (VL) utiliza uma onda de potencial linear que varia ao longo do tempo, com uma taxa de varredura constante. Os voltamogramas resultantes fornecem informações sobre o sistema redox sob investigação, como concentrações de analitos, constantes de difusão e taxa de transferência de elétrons. No entanto, a corrente medida diretamente em função do potencial aplicado inclui contribuições tanto da corrente faradáica (processos redox) quanto da corrente capacitiva (ruído), o que limita sua aplicação em análises quantitativas [36,39,134].

As análises de VL são de fundamental importância para compreensão dos processos de evolução do H_2 . A partir desse estudo, pode-se analisar a intensidade de corrente obtida e o potencial que ocorre o processo de evolução de hidrogênio. O cálculo para obtenção da densidade de corrente (j) é realizado

para analisar a capacidade de corrente por área do eletrodo, quanto maior esse valor, mais efetivo é o processo eletrocatalítico [135].

De acordo com a equação de Nernst (Equação 11), o potencial referente a HER com o eletrodo de hidrogênio é zero nas condições padrão. Entretanto o sistema apresenta resistências internas (R_i) advindas do eletrocatalisador, do solvente utilizado e dos contatos do sistema eletroquímico, tais como, equipamentos, fios, entre outros. Esses fatores geram a queda de potencial ôhmico [135].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad \text{Equação 11}$$

E = potencial do eletrodo (V);

E^0 = potencial padrão da reação (V);

R = constante dos gases ($\text{m}^3 \text{Pa K}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

T = temperatura absoluta (K);

n = número de mols de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday (C);

$[Ox]$ = concentração da espécie oxidada (mol L^{-1});

$[Red]$ = concentração da espécie reduzida (mol L^{-1}).

Os processos de evolução de H_2 exigem um maior E aplicado para superar as barreiras cinéticas resultantes de alguns problemas como a baixa eficiência energética e a alta energia de ativação. Assim, a diferença entre o potencial de Nernst (E_{HER}) e o E necessário para conduzir a HER é o sobrepotencial (η) correspondente ao sistema utilizado. Assim, o E aplicado pode ser apresentado na Equação 12 [135].

$$E = E_{\text{HER}} + \eta \quad \text{Equação 12}$$

A resistência interna (R_i) gera a diminuição do fluxo de elétrons para a HER, o que resulta em um maior potencial para que o processo ocorra, como demonstrado na Equação 13 [135].

$$E = E_{\text{HER}} + R_i + \eta \quad \text{Equação 13}$$

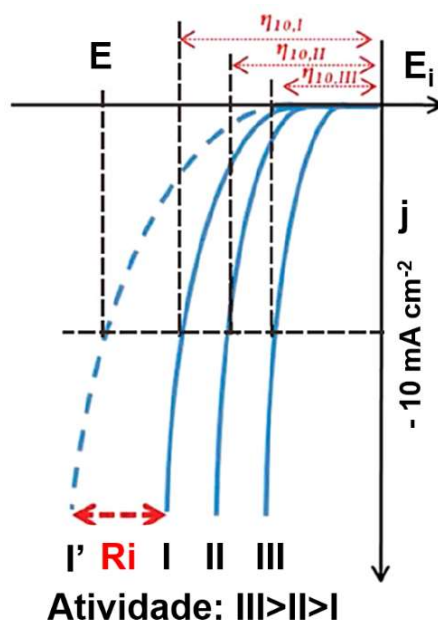
A comparação das atividades entre diferentes materiais que atuam como catalisadores, geralmente, utilizam três valores de η (Tabela 2 e Figura 19) e análises dos valores de densidades de corrente (j):

Tabela 2 - Relação dos valores de η geralmente utilizados na literatura.

Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Sobrepotencial	Informações
1	η_1	Chamado de "sobrepotencial de início", que indica o ponto inicial de HER
10	η_{10}	Usado para comparar as atividades de vários catalisadores em HER
100	η_{100}	Importante para a avaliação do catalisador em aplicações práticas

Fonte: Adaptado de [135].

Figura 19 - Curvas esquemáticas de varredura linear de diferentes eletrocatalisadores para o processo de HER com correção R_i e η indicados.



Fonte: Adaptado de Kissinger e Heineman [135].

O η_1 é chamado de "η de início", que indica o ponto inicial da HER, podendo ser um indicador mais preciso para comparar a atividade de diferentes catalisadores, minimizando o erro relativo à carga de material por área do eletrodo. O valor de η_{10} é comumente utilizado para comparar as atividades de vários catalisadores em HER (Figura 10) [135].

Segundo Juodkazytė *et al.* [136] e Chu *et al.* [137], a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² é equivalente a energia necessária para gerar a reação da decomposição da água em H₂ e O₂ utilizando células fotoeletroquímicas e eletrólise fotovoltáica em dispositivos solares.

Entretanto comparar valores de η_{10} não possibilita, em sua maioria, distinguir a atividade de um catalisador porque a carga de material ativo no eletrodo pode ser totalmente diferente com a mesma área geométrica. Assim é recomendado que os pesquisadores padronizem a quantidade de material sob uma mesma área ativa do eletrodo. Enquanto o η_{100} é utilizado para a avaliação do catalisador em aplicações práticas, esse é pouco observado em trabalhos científicos [135].

1.6.2 Estudo cinético de Tafel

A inclinação Tafel é uma propriedade intrínseca de um catalisador que está intimamente relacionada à taxa da HER. O estudo cinético usando as inclinações de Tafel podem ser obtidas pelo ajuste das curvas de voltametria linear plotadas para η_{10} em função do sobrepotencial de reação, como apresentado na Equação 15:

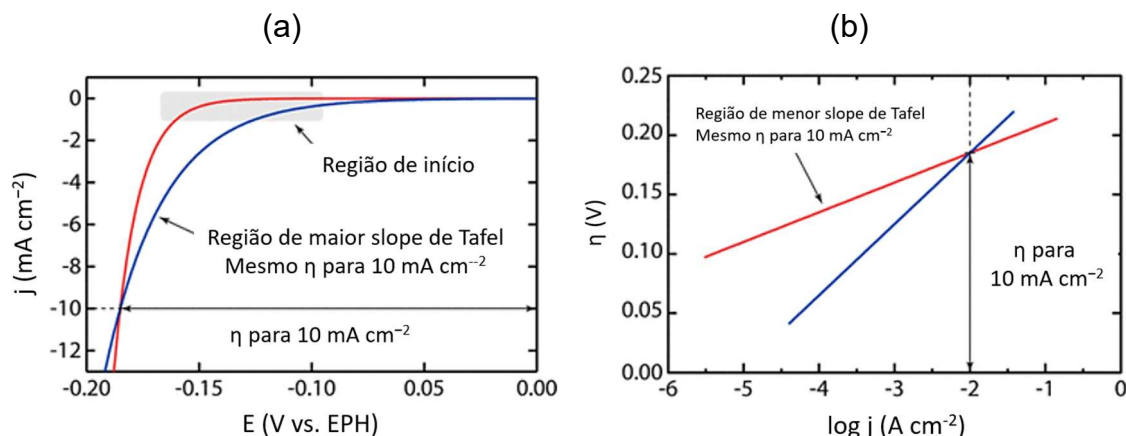
$$E = a + b \log (j) \quad \text{Equação 14}$$

O E é o sobrepotencial de reação (V); j é a densidade de corrente de reação (mA cm⁻²); a e b são constantes de Tafel, o b é a inclinação da parte linear do gráfico (mV dec⁻¹), que explica a eletrônica de transferência.

A Figura 20(a) demonstra a plotagem de η em função de $\log |j|$, é possível obter o valor de b a partir da parte linear do gráfico de Tafel. O parâmetro cinético importante j representa a atividade catalítica intrínseca de um eletrocatalisador em condições reversíveis e pode ser determinado assumindo que η é zero. Um

valor menor de b significa que uma menor sobretensão é necessária para produzir o mesmo aumento na densidade de corrente, o que implica uma cinética de transferência de elétrons mais rápida. Um eletrocatalisador de alto desempenho deve ter um alto valor de j e um valor baixo de b [135,138–141].

Figura 20 - (a) Gráfico de estudo cinético de Tafel; (b) Gráfico de VL com determinação η .



Fonte: Adaptado de Benck [138].

A Figura 20(b) mostra a atividade HER de dois catalisadores teóricos, embora esses catalisadores exijam a mesma sobretensão para uma densidade de corrente de $-10,0 \text{ mA cm}^{-2}$, eles diferem em suas inclinações de Tafel, o que indica diferentes mecanismos de HER. Ambos podem ser mais eficientes no processo eletrocatalítico, dependendo da aplicação. O catalisador representado em azul seria mais adequado para dispositivos de baixa corrente ($<10,0 \text{ mA cm}^{-2}$), enquanto o catalisador representado em vermelho seria superior para dispositivos de alta densidade de corrente ($>10,0 \text{ mA cm}^{-2}$ eletrodo) [135,138–140].

1.7 Justificativa

Os trabalhos apresentados demonstram a importância de materiais que sejam mais baratos em comparação aos metais nobres e que ofereçam um sobrepotencial de evolução de hidrogênio favorável para as aplicações na sociedade.

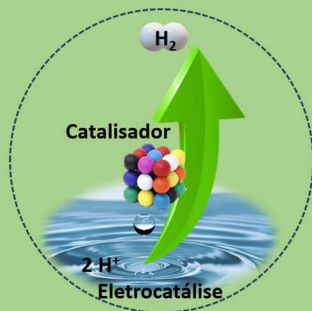
Prabu *et al.* [59] demonstraram um estudo do biocarvão do pólen da planta de palma, após tratamento térmico de 750 °C e ativação com KOH. As investigações apontam alta área superficial ($1297 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume de poros ($0,6 \text{ mL g}^{-1}$) e estrutura micro/mesoporosa que pode promover fortemente o desempenho na catálise HER. Testado como um catalisador HER, o material de carbono preparado fornece um sobrepotencial menor (η_{10}) de 0,33V vs. EPH, juntamente com um pequeno valor de inclinação Tafel de 63 mV dec^{-1} e estabilidade de longo prazo sob ácido médio.

Deng *et al.* [116] apresentaram um biocarvão dopado com N, P e Ca, obtido a partir de ossos animais por tratamento térmico a 800 °C. Esse catalisador exibiu alto conteúdo atômico com efeitos sinérgicos de N, P e Ca, uma grande área de superfície eletroquimicamente ativa, uma baixa resistência à transferência de carga, alta condutividade e uma grande área específica. Estas características levam a uma excelente atividade de HER e boa estabilidade em uma solução de H_2SO_4 , com um potencial inicial de 0,80 V, um sobrepotencial de 0,16 V em uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , uma inclinação Tafel de $80,0 \text{ mV dec}^{-1}$.

Yang *et al.* [115] relataram um nanocompósito à base de carbono derivado de cascas de melancia e CoCl_2 , pirolisado 700 °C. Área superficial de $1025 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para a HER, o sobrepotencial de 0,11 V, uma inclinação Tafel de $93,9 \text{ mV dec}^{-1}$.

Dessa forma, a área da produção de hidrogênio está em processo com diversas descobertas e muitas mudanças em curtos passos de tempo. Os trabalhos científicos objetivam reduzir custos, gastos energéticos, materiais menos agressivos ao meio ambiente, como outras problemáticas. Assim, esse estudo objetiva desenvolver eletrodos modificados com os biocarvões de aguapé e esterco bovino para a HER devido as características físico-químicas, a abundância dessas biomassas, como também, as problemáticas socioambientais e econômicas geradas por essas. Além disso, não há trabalhos na literatura de aplicação desses biocarvões na HER. O que pode contribuir com novos estudos e aplicações dos eletrodos desenvolvidos para a produção de hidrogênio.

2. OBJETIVOS



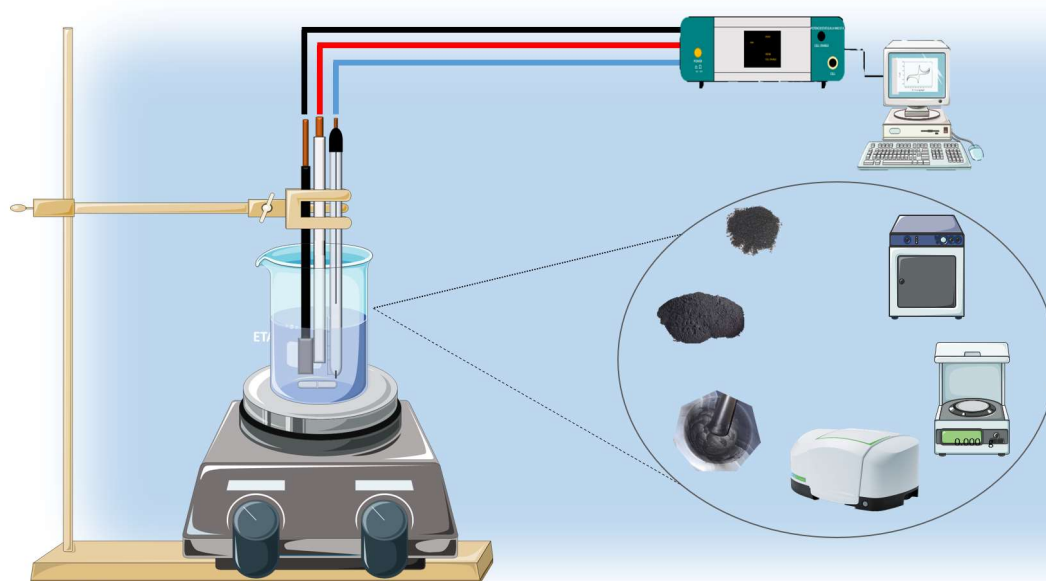
2.1 Objetivo Geral

Produzir hidrogênio de baixo carbono com eletrodos baseados em biocarvão obtidos a partir de biomassa provenientes de aguapé e esterco bovino, para avaliar o potencial e eficiência como catalisadores em reações eletroquímicas para geração de hidrogênio utilizando energia solar.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a estrutura e morfologia das amostras de biocarvão provenientes do aguapé e do esterco bovino por análise estrutural e de superfície;
- Modificar diferentes substratos usando os biocarvões;
- Analisar a atividade catalítica e a estabilidade dos eletrodos modificados em reações de geração de gás hidrogênio por meio de eletrólises em solução ácida, básica e salina;
- Estudar os parâmetros eletroquímicos de eficiência dos eletrodos;
- Otimizar os parâmetros de geração de hidrogênio de baixo carbono utilizando energia solar como fonte de energia renovável;
- Aplicar o eletrodo de material esponjoso baseados nos biocarvões em eletrólises com diferentes soluções eletrocatalíticas;
- Avaliar o rendimento e pureza do hidrogênio formado através da eletrólise ácida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS



3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados nas análises e no preparo das soluções estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante	Grau de Pureza
Acetonitrila	CH ₃ CN	Carlo Erba	HPLC
Ácido acético	CH ₃ COOH	Vetec	99,70%
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Reagen	99,90%
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	NEON	P.A.
Ácido clorídrico	HCl	IMPEX	37,00%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	CRQ	98,10%
Álcool isopropílico	C ₂ H ₈ O	Dinâmica	99,50%
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,50%
Cloreto de Potássio	KCl	Dinâmica	99,50%
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	Dinâmica	99,80%
Esmalte	-	Risqué®	-
Etanol	C ₂ H ₅ OH	NEON	99,80%
Gás nitrogênio	N ₂	White Martins	5.0
Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99,90%
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Dinâmica	
Hidróxido de potássio	KOH	Sigma-Aldrich	P.A.
Hidróxido de sódio	NaOH	IMPEX	99,00%
Resina Perfluorada Nafion®	-	Sigma-Aldrich	-

3.2 Pirólises dos biocarvões

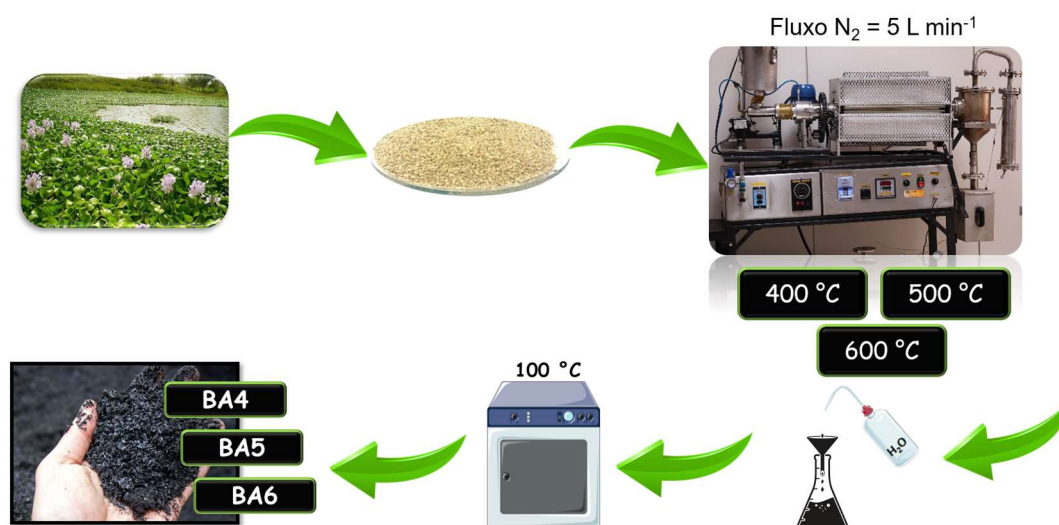
As amostras dos biocarvões foram preparadas pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB da Universidade Federal de Sergipe no Núcleo de Competência em Petróleo e Gás (NUPEG), coordenado pelo Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

Pirólise da biomassa de aguapé

A produção das amostras de biocarvão foi utilizada como matéria-prima a planta aquática *Eichhornia crassipes* (aguapé), coletada no açude da Marcela, localizado no município de Itabaiana, no estado de Sergipe. Os caules e folhas da planta foram secos sob incidência solar por sete dias com temperatura média de 28 °C e umidade relativa do ar média de 74%. A fim de obter uma biomassa mais homogênea, o material já seco foi triturado em moinho de facas [126].

O processo de pirólise da biomassa foi realizado em reator de forno rotativo FRO 1100 com os seguintes parâmetros: rotação do leito do cilindro rotativo (7,5 rotações por minuto - rpm), regulagem da vibração do alimentador (80%), regulagem do ângulo de descida (7°), rotação do batedor para delimitar o fluxo da biomassa (12 rpm), fluxo de gás nitrogênio na alimentação (5 L min⁻¹) e temperatura de pirólise rápida [126]. Estas condições foram utilizadas para a produção de amostras de biocarvão com temperaturas de pirólise de 400, 500 e 600 °C, denominadas de BA4, BA5 e BA6, respectivamente (Tabela 4). As amostras de biocarvão passaram por um processo de lavagem com água ultrapura, a fim de remover impurezas solúveis e depois foram secos a 100 °C em estufa por 12 h (Figura 21).

Figura 21 – Ilustração da pirólise das biomassas de aguapé.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Relação entre temperatura de pirólise e as siglas dos biocarvões de aguapé.

Temperatura de pirólise (°C)	Sigla
400	BA4
500	BA5
600	BA6

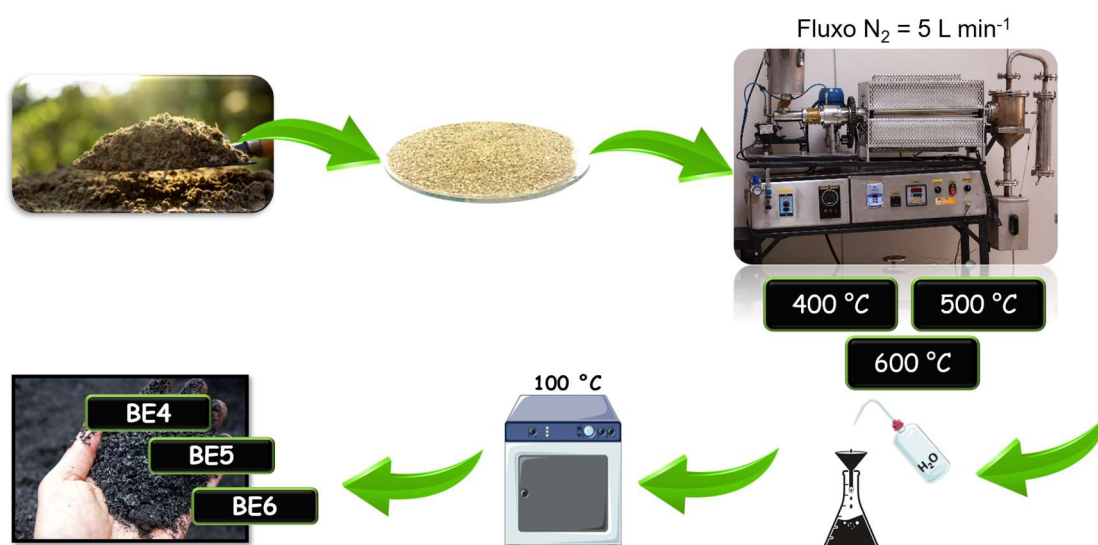
Pirólise da biomassa de esterco bovino

O esterco bovino foi coletado em uma pequena fazenda de criação de gado para consumo humano, localizada na zona rural do município de Cícero Dantas, no estado da Bahia. Após a coleta, a biomassa foi exposta ao sol para secagem por 15 dias e, posteriormente moída. Após os processos de secagem e moagem, a biomassa foi submetida ao processo de pirólise tradicional à 400, 500 e 600 °C.

Os experimentos de pirólise foram realizados em uma planta piloto com forno rotativo (Adaptado do Modelo FRO 1100, ForteLab Ltda), que consiste em um reator cilíndrico de aço inoxidável (75 mm de diâmetro, 500 mm de comprimento), no qual foi operado utilizando as seguintes condições operacionais: rotação do leito de cilindro rotativo à 7,5 rpm; vibração do alimentador em 80%; ângulo de inclinação ajustado em 10°; rotação do batedor

para delimitar a taxa de alimentação de biomassa fixada a 12 rpm; fluxo de gás nitrogênio (N_2) de 5 L min^{-1} . A pirólise tradicional foi realizada nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Durante a pirólise, o biocarvão foi coletado em uma caixa receptora de sólidos localizada na saída do reator, a fase volátil (vapores condensáveis e não condensáveis) passou por um sistema de condensação (à 4 °C) e foram recuperados, e após isso, os gases não condensáveis foram aspirados com uma bomba de baixo vácuo e foram descartados (Figura 22).

Figura 22 – Ilustração da pirólise das biomassas de esterco bovino.



Fonte: Autoria própria.

Estas condições foram usadas para a produção de amostras de biocarvão com temperaturas de pirólise de 400, 500 e 600 °C, nomeadas de BE4, BE5 e BE6, respectivamente (Tabela 5). As amostras de biocarvão passaram por um processo de lavagem com água ultrapura, a fim de remover impurezas solúveis e depois foram secos a 100 °C em estufa por 12 h.

Tabela 5 – Relação entre temperatura de pirólise e as siglas dos biocarvões de esterco bovino.

Temperatura de pirólise (°C)	Sigla
400	BE4
500	BE5
600	BE6

3.3 Caracterização física dos materiais

Análise imediata

As análises para determinação dos teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas presentes nas biomassas de aguapé e esterco, bem como em seus respectivos biocarvões foram realizadas seguindo a norma ASTM D1762 – 84. Os procedimentos realizados estão disponíveis nos itens a seguir.

Teor de Umidade

Os cadinhos foram previamente calcinados a 750 ± 10 °C por 3 h. 1,0000 g de cada amostra foi medida e colocados em estufa a 105 °C durante 24 h. Após esse período, os cadinhos com as amostras foram levados ao dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em seguida tiveram suas massas finais medidas e o teor de umidade determinado por diferença de massa utilizando a Equação 15. Os experimentos foram realizados em triplicata.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(m_i - m_s)}{m_b} \quad \text{Equação 15}$$

A m_i = massa inicial do cadinho + biomassa, m_s = massa do cadinho + biomassa seca e m_b = massa da biomassa.

Teor de material volátil

O material resultante da determinação de umidade foi levado a uma mufla previamente aquecida a 950 ± 10 °C. Primeiro, o cadinho foi mantido fechado com o material no seu interior na entrada do forno mufla deixando-o por 6

minutos (3 min sobre a porta e mais 3 min na entrada da mufla com a porta aberta, para evitar com que o cadinho quebrasse com a diferença de temperatura). Em seguida, o cadinho foi acondicionado no interior do forno com a porta fechada, onde permaneceu por 6 min. Após esse período, a amostra foi levada a um dessecador até atingir a temperatura ambiente, e em seguida, a medida da massa residual foi efetuada [142]. A determinação do conteúdo de voláteis foi calculada de acordo com a Equação 16.

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{(m_s - m_v)}{m_b} \quad \text{Equação 16}$$

A m_s = massa do cadinho + biomassa seca, m_v = massa do cadinho + resíduo após a determinação de voláteis e m_b = massa da biomassa.

Teor de cinzas

Após a determinação do teor de voláteis, os cadinhos com as amostras foram levados à mufla a 750 ± 10 °C e mantidos por 4 h. A mufla foi aquecida gradualmente até atingir a temperatura de análise. Após o período de 4 h, as amostras foram retiradas da mufla e transferidas para um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, a massa final das cinzas foi medida e seu teor determinado empregando a Equação 17.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(m_a - m_c)}{m_b} \quad \text{Equação 17}$$

A m_a = massa do cadinho + cinzas, m_c = massa do cadinho vazio e m_b = massa da biomassa.

Por fim, para fechar o balanço, o percentual de carbono fixo foi determinado por diferença conforme a Equação 18.

$$\text{Carb. fixo (\%)} = 100 - (\text{Umidade} + \text{voláteis} + \text{cinzas}) \quad \text{Equação 18}$$

Análise elementar

Os percentuais de C, H e N nas amostras de biomassas e biocarvões foram determinados por análise elementar utilizando um analisador elementar LECO CHN628, e os resultados foram tratados no software CHN628 versão 1.3. O equipamento foi operado com gás hélio (99,995%) e gás oxigênio (99,99%) com

temperatura do forno à 950 °C e temperatura pós-queima à 850 °C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,00% C, 5,50% H e 9,50% N) utilizando uma faixa de massa entre 0,0010 a 0,0200 g. A amostra foi analisada utilizando-se 0,0050 g em uma folha de estanho. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença a partir da Equação 19.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%Cinzas) \quad \textbf{Equação 19}$$

Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As amostras de BA4, BA5, BA6, BE4, BE5 e BE6 foram submetidas às análises de adsorção e dessorção, utilizando 0,0300 g de amostra, que foram previamente secas a 100 °C na estufa, e mantidas sob vácuo, durante 3 horas.

As análises de adsorção e dessorção com N₂ foram realizadas usando um analisador de Área Superficial da marca Quantachrome modelo ASIQM00-4 e versão 10.03, com porosímetro NOVA 1200 sorção de nitrogênio gasoso. As isotermas foram determinadas na faixa de pressão (P/P_0) entre 0,05 – 0,99. Informações da área superficial foram obtidas pelo método B.E.T (Braunauer, Emmett e Teller) na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 – 0,30. Características da porosidade como diâmetro e volume do poro foram determinadas pelo método B.J.H (Barrett-Joyner-Halenda) e obtidas através da adsorção de nitrogênio na pressão de 0,99. O equipamento está localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS/*Campus* São Cristóvão.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras de BA4, BA5, BA6, BE4, BE5 e BE6 foram obtidas no equipamento da marca, DSC Q10 - *TA instruments*. Os ensaios para obtenção das curvas termogravimétricas foram realizados em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura máxima empregada foi de 950 °C. O equipamento está localizado no Instituto de Química, no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP).

Difração de raios X (DRX)

As identificações das fases dos materiais utilizados no trabalho foram analisadas por difração de raios X de pó, em um difratômetro de raios X do Departamento de Física da UFS (DFI) da UFS/*Campus* Itabaiana). O aparelho é da marca Difratômetro Rigaku RINT PC DMAX Ultima+, com radiação Cu K α (0,15 nm) e 2θ , variando de 8 a 70, o passo da medida foi de 0,026° e o tempo de aquisição foi de 70 segundos, com varredura de 5 graus min⁻¹.

Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A composição das amostras de biocarvões foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS (disponível no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários - CLQM-UFS). Esse sistema é equipado com um tubo que gera raios X, um detector de silício, um colimador de 10,00 mm e um sistema de resfriamento com nitrogênio líquido.

O padrão de trabalho adotado envolveu os átomos Ti-U (50 Kv), Na-Sc (15 Kv), Rh-Cd (50 Kv), Cr-Fe (50 Kv) e S-K (15 Kv), abrangendo um intervalo de átomos com número atômico de 11 a 92. O tempo de análise total foi estimado em 100 segundos, operando no modo qualitativo e quantitativo. A eficiência do equipamento foi avaliada por meio da comparação dos resultados obtidos em análise de uma amostra referencial de composição conhecida, com teores de Cr 18,4%, Mn 1,7%, Fe 70,7%, Ni 8,6%, Cu 0,3% e Mo 0,2%.

As análises, as amostras foram dispersas em um filme de polipropileno de espessura de 0,05 mm, adaptado na parte inferior dos suportes de amostras. Por fim, os suportes foram selados com filme de polipropileno na parte superior, garantindo a preparação adequada para a análise por EDX.

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As informações sobre a superfície foram coletadas no espectro de fotoelétrons de raios X, conhecidos como *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), usando o espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com

radiação Al-K α monocromática padrão. Os espectros de pesquisa foram adquiridos com uma resolução de 1,0 eV, enquanto os espectros de alta resolução foram registrados com uma resolução de 0,1 eV. A faixa de energia das varreduras de pesquisa foi de 0 a 1200 eV, e varreduras detalhadas foram realizadas nas regiões C 1s, N 1s e O 1s. A análise dos dados foi conduzida utilizando o software Thermo Advantage (versão 5.9929). Essa metodologia possibilitou uma investigação abrangente das características químicas das amostras de biocarvões. As análises foram executadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) em Campinas/SP com número da proposta XPS-20240487.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (entre 4000 e 500 cm^{-1} , *scan* de 64 s^{-1}) foram obtidos com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. O agente dispersante empregado para a formação da pastilha foi o brometo de potássio (KBr). O aparelho utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), *Spectrometer Spectrum Two*, da marca PerkinElmer, disponibilizado pelo Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES) no SergipeTec.

Espectroscopia Raman

A análise Espectroscopia Raman foi realizada utilizando um Espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, fabricado pela Bruker Optik GmbH, localizado no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), no Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG) da UFS/*Campus* São Cristóvão.

As análises foram realizadas sem necessidade de preparo de amostras sólidas, essas foram depositadas sobre lâminas de vidro e realizados os estudos. As varreduras foram feitas na região de 1000 a 1800 cm^{-1} , empregando um laser de iodo com comprimento de onda de 785 nm.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As metalizações das amostras foram realizadas com prata para obter uma maior resolução da morfologia da superfície. Para isso, foi utilizado uma metalizadora Cressington do fabricante Kurt J. Lesker 108 (LCNT), no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), Bloco F, sala 3 no Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG) da UFS/*Campus* São Cristóvão.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA LMSO no Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec), Bloco C, sala 1 no NUPEG da UFS/*Campus* São Cristóvão. No microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM-6510 no Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da UFS/*Campus* São Cristóvão e no microscópio de marca HITACHI, modelo TM 3000, no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS/*Campus* São Cristóvão. Os equipamentos foram operados sob vácuo e com aceleração do feixe de elétrons de 15 kV.

3.4 Preparação das soluções

As soluções eletrolíticas preparadas utilizando água ultrapura, produzida em um sistema Milli-Q® Merck Millipore. Essas foram utilizadas nas análises de evolução de hidrogênio, as soluções estão representadas abaixo (Tabela 6).

Tabela 6 - Reagentes e concentrações das soluções eletrolíticas.

Composto	Concentração (mol L⁻¹)
CH ₃ COOH	1,00
C ₆ H ₈ O ₇	1,00
H ₂ SO ₄ (98,1%)	0,01; 0,10; 0,50; 0,75; 1,00
KOH	1,00
NaOH	1,00; 7,50

3.5 Obtenção dos eletrodos modificados

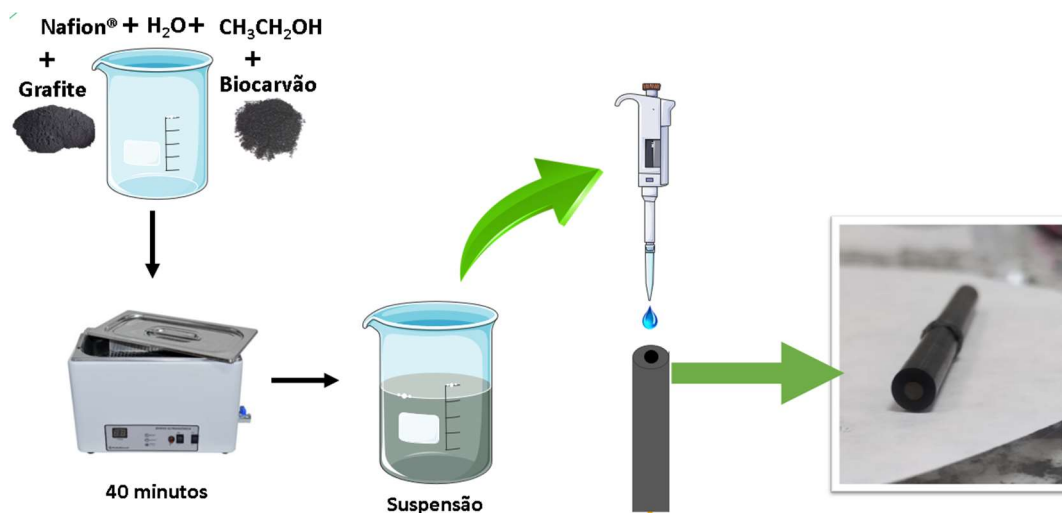
Eletrodo de carbono vítreo (ECV)

O eletrodo de carbono vítreo (ECV) de 3,00 mm de diâmetro ($0,07 \text{ cm}^2$) foi polido em alumina, após esse processo, o ECV foi lavado com etanol e água ultrapura em um banho de ultrassom por 40 minutos e seco a temperatura ambiente.

Modificação com resina perfluorada Nafion[®]

Os eletrodos modificados de ECV foram compostos por 30,00 ou 60,00 μL de resina perfluorada Nafion[®], 720,00 ou 360,00 μL de água ultrapura, 250,00 μL de álcool absoluto e 0,0050 g de GR em pó e/ou biocarvão em diferentes proporções, como demonstrado na Figura 23 e Tabela 7. Esses materiais foram misturados e ultrasonificados por 40 min para atingir mistura homogênea catalisadores-tinta. Uma alíquota de 1,00 a 30,00 μL da suspensão foi coletada e depositada na superfície polida do ECV e seco em temperatura ambiente [140].

Figura 23 - Esquema ilustrativo do preparo do ECV.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Relação das proporções utilizadas na obtenção dos ECV modificados.

Nomenclatura	Nafion [®] (μ L)	Água (μ L)	Etanol (μ L)	Modificante %	
				Biocarvão	GR
ECV720	30,00	720,00	250,00	100,00	-
ECV360	30,00	360,00	250,00	100,00	-
ECV (5:5)	30,00	360,00	250,00	50,00	50,00
ECV (6:4)	30,00	360,00	250,00	60,00	40,00
ECV (7:3)	30,00	360,00	250,00	70,00	30,00
ECV (8:2)	30,00	360,00	250,00	80,00	20,00
ECV (9:1)	30,00	360,00	250,00	90,00	10,00
ECV (10:0)	30,00	360,00	250,00	100,00	-

Eletrodos modificados de pasta de carbono (EPC)

Os eletrodos de pasta de carbono sem modificação (EPC) foram constituídos por grafite em pó e o óleo mineral, na proporção de 70,00 e 30,00% respectivamente. Enquanto os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados foram compostos por grafite em pó, óleo mineral e o biocarvão em diferentes proporções (2,50%, 5,00%, 10,00, 15,00%), como demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Relação das proporções utilizadas na obtenção dos eletrodos modificados.

GR (%)	Óleo Mineral (%)	Biocarvão (%)
70,0	30,0	0,0
67,5	30,0	2,5
65,0	30,0	5,0
60,0	30,0	10,0
55,0	30,0	15,0

As massas dos constituintes dos eletrodos foram medidas em uma balança analítica. A massa total da pasta de carbono empacotada em cada eletrodo totalizava 0,100 g. Em seguida, foram macerados por 5 minutos, com o auxílio de almofariz e pistilo de ágata. O objetivo da maceração é obter, após esse

processo, uma pasta homogênea com os constituintes presentes. Depois, da pasta obtida, essa foi inserida e compactada com auxílio de um êmbolo em uma seringa de polipropileno de 1,00 mL ($\Phi_{\text{int}}=4.8$ mm), com área geométrica de 0,18 cm².

Após o empacotamento, um fio de cobre ($\Phi_{\text{int}}=3.0$ mm) foi inserido na pasta para estabelecer o contato elétrico. O material de cobre foi escolhido devido ao baixo custo e a facilidade de transporte de elétrons (bom condutor). A área superficial do fio em contato com a pasta foi igual à 0,06 cm², o fio de cobre utilizado, foi previamente desencapado e polido (Figura 24).

Figura 24 - Esquema ilustrativo do preparo e montagem do eletrodo de pasta de carbono.



Fonte: Autoria própria.

As superfícies foram renovadas mecanicamente em papel filtro, para retirar parte da pasta que esteve em contato com a solução durante a análise. Esse procedimento mantém a superfície do eletrodo limpa e homogênea, com o objetivo de evitar defeitos físicos, como rachaduras, pois a reprodução dos processos de oxidação e redução é afetada pela homogeneidade da superfície do eletrodo, assim como da pasta [37].

Eletrodo de material esponjoso

Os substratos dos eletrodos esponjosos foram de placas de aço (EPA) e redes de aço inoxidáveis AISI 304 (ERA) com área de 1,00 a 30,0 cm². Conforme certificado pelo fornecedor, o material apresenta as especificações químicas requeridas pela norma *American Iron and Steel Institute* (AISI). A superfície da placa foi previamente tratada com lixa de carbeto de silício (SiC) com granulações de 400 e 1200, até observar a homogeneidade da superfície. Após esse processo, o EPA foi lavado com água destilada e etanol.

O método de preparação do material esponjoso foi realizado com a pesagem do aglutinante, o esmalte utilizado foi incolor da marca Risque®, a base de nitrocelulose (ES), acetonitrila (ACN) e o material catalisador (grafite e/ou biocarvão). Os materiais foram pesados e misturados em proporções pré-definidas, como demonstrado na Tabela 9. O compósito foi depositado sobre o substrato (EPA ou ERA) (Figura 25), o material foi resfriado a temperatura ambiente e retirado do suporte (Figura 26).

Tabela 9 – Relação das proporções utilizadas na obtenção dos materiais esponjosos.

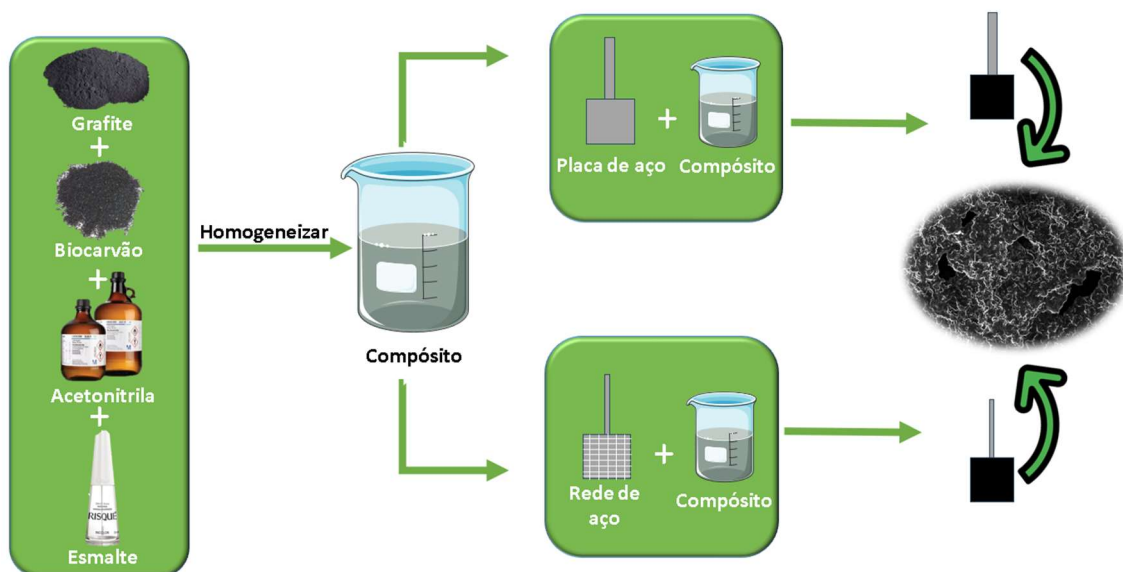
ES (%)	ACN (%)	GR (%)	Biocarvão (%)
70	-	20	10
50	20	15	15
50	20	20	10
40	30	20	10
35	35	20	10
30	40	20	10

Figura 25 – Placa de aço e rede de aço.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Esquema ilustrativo do preparo e montagem do eletrodo placa e rede de aço com material esponjoso a base de biocarvão.



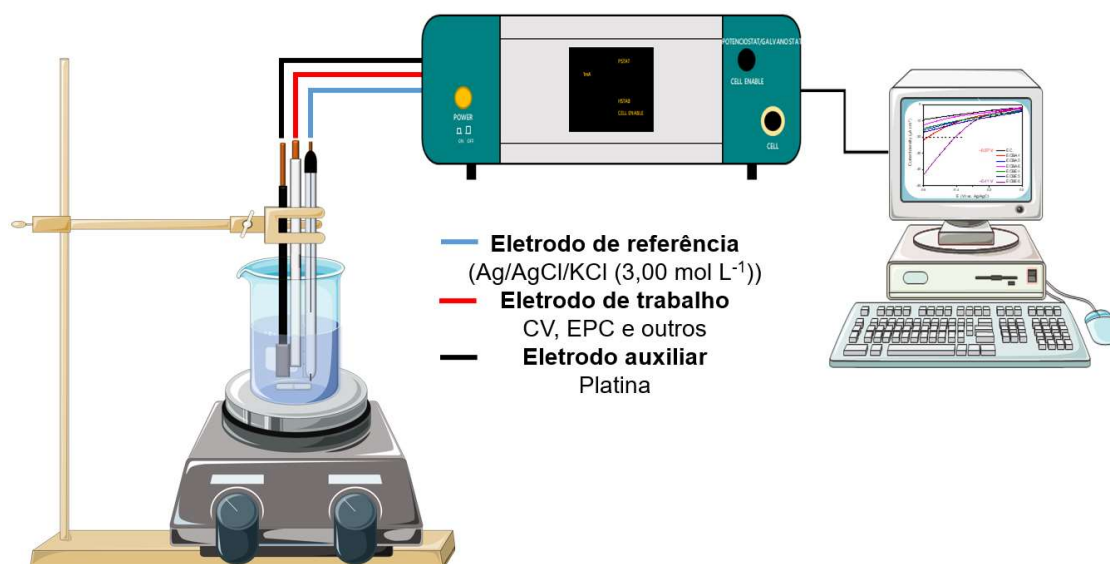
Fonte: Autoria própria

3.6 Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 100 e PGSTAT 204, monitorado por meio do software NOVA 2.1.7, como demonstrado na Figura 27. A célula

eletroquímica tem a capacidade de 250,00 mL e foi composta por: eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 3,00 mol L⁻¹), um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho (carbono vítreo, pasta de carbono, material esponjoso e suas modificações com biocarvões).

Figura 27 - Ilustração dos componentes do sistema de análise eletroquímica.



Fonte: Autoria própria.

Voltametria Linear (VL)

A técnica de voltametria de varredura linear (VL) foi utilizada para avaliar a capacidade eletrocatalítica do eletrodo na reação de evolução de hidrogênio. As análises foram realizadas na janela de potencial +0,80 V a -1,00 V (*versus* Ag/AgCl) com taxa de varredura de 1,0 a 10,0 mV s⁻¹.

Estudo de ativação eletroquímica

A otimização inicial do desempenho da HER em meio ácido foi realizada com voltametria cíclica (VC) na janela de potencial de -0,04 a +0,05 V por 100 ciclos, com registro simultâneo de VL no final de cada 10, 25, 50 e 100 ciclos a uma taxa de varredura de 20,0 mV s⁻¹ [59].

Estudo de estabilidade

O estudo de estabilidade do eletrodo de carbono vítreo foi realizado em meio ácido. O CV modificado foi submetido a 8000 ciclos de voltametria cíclica (VC) na janela de potencial de $-0,50$ a $+0,50$ V a $100,0$ mV s $^{-1}$, e foi registrado o comportamento através da VL antes das VC e após os 8000 ciclos.

A análise de estabilidade do eletrodo de pasta de carbono foi realizada através da cronopotenciometria. A estabilidade foi avaliada por 200 h, enquanto aplicava uma corrente de entrada de $-5,0$ mA cm $^{-2}$ e a resposta potencial era registrada. Enquanto o eletrodo de material esponjoso, foi avaliado por 220 h, uma corrente de entrada de $-1,0$ a -200 mA e a resposta potencial era registrada [59,143,144].

Estudo cinético de Tafel

O estudo cinético de Tafel foi realizado utilizando as inclinações de Tafel obtidas ajustando as curvas VL com velocidade de varredura de $5,0$ mV s $^{-1}$. Foram traçadas no η_{10} em função de $E = a + b \log j$. O E é o sobrepotencial da reação (unidade: V); j é a densidade de corrente de reação (unidade: mA cm $^{-2}$); a e b são constantes de Tafel, o b é a inclinação da parte linear do gráfico (unidade: mV dec $^{-1}$), que explica a eletrocinética de transferência [135,138–140].

Análises de impedância eletroquímica

As características dos eletrodos de trabalho foram analisadas através das medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na faixa de frequência de $0,1$ Hz a $10,0$ kHz [114,145,146].

Conversão do potencial do Ag/AgCl para EPH

Todos os potenciais apresentados *versus* Ag/AgCl foram convertidos no eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) de acordo com a seguinte equação: $E_{EPH} =$

$E (\text{Ag/AgCl}) + 0,197 \text{ V} + 0,059 \times \text{pH}$. O pH da solução eletrolítica foi aferido através de um pHmetro [114,147].

3.6 Eletrólises

Sistema fotovoltaico

A fim de efetivar a instalação do sistema de energia solar no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT- NUPEG), foi realizada a aquisição de placas solares de caráter permanentes e acessórios para sua instalação adequado. O sistema fotovoltaico instalado foi projetado e instalado com os seguintes componentes: painel solar Jinko JKM565N-72HL4-V 565W, inversor GROWATT OFF GRID SPF5000ES 5KVA 220V e bateria solar MOURA 12MS234 estacionária 12V 220AH. A Figura 28 apresenta as placas solares do sistema fotovoltaico instalado para os experimentos para geração de hidrogênio verde.

Figura 28 – Placas solares do sistema fotovoltaico de geração de energia renovável.



A Figura 29 demonstra o sistema de distribuição de energia *off grid*.

Figura 29 - Sistema de distribuição de energia fotovoltaica *off grid*.



O conjunto de baterias para armazenamento de energia fotovoltaica é representada na Figura 30.

Figura 30 - Conjunto de baterias para armazenamento de energia fotovoltaica.



Sistema da eletrólise

O sistema de eletrólise foi composto por um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 204, monitorado por meio do software NOVA 2.1.7, um módulo BOOSTER10A e uma H-Cell de 250,00 mL ou 5,00 L (Figuras 31 e 32). A célula eletroquímica foi composta por: eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 3,00 mol L⁻¹), uma malha de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho foi de

material poroso. Os compartimentos das *H-Cells* são separados por uma membrana perfluorada de Náfion®.

Figura 31 – (a) Sistema de eletrólise com *H-Cell* de 30,00 mL; (b) *H-Cell* de 250,00 mL.

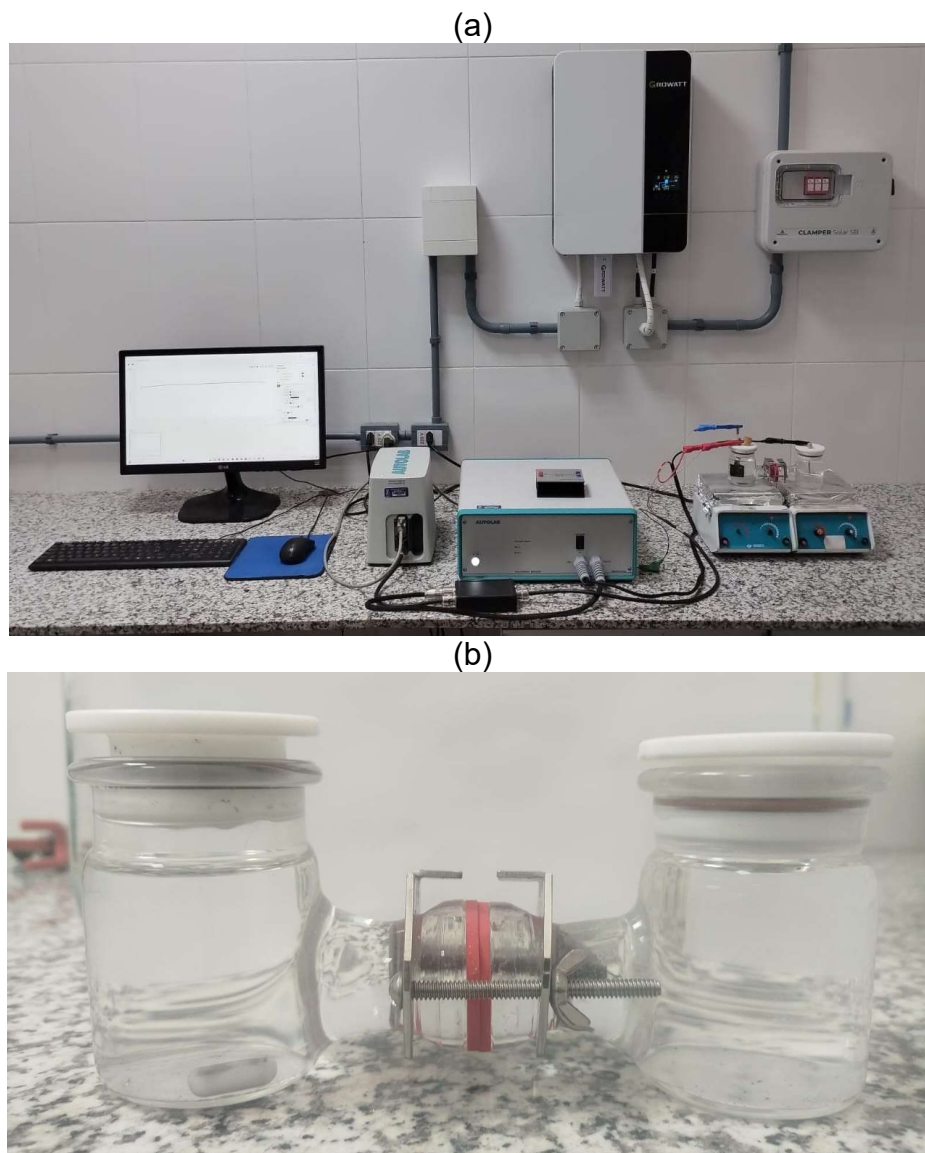
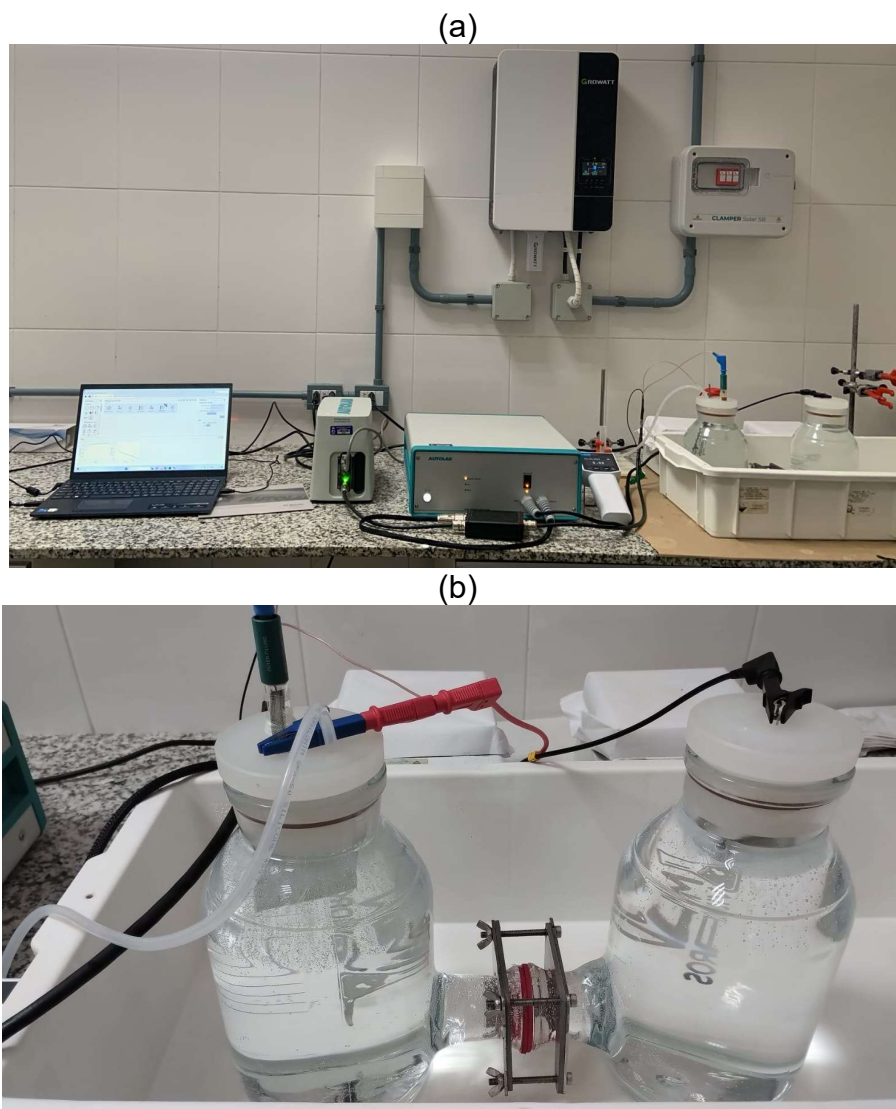


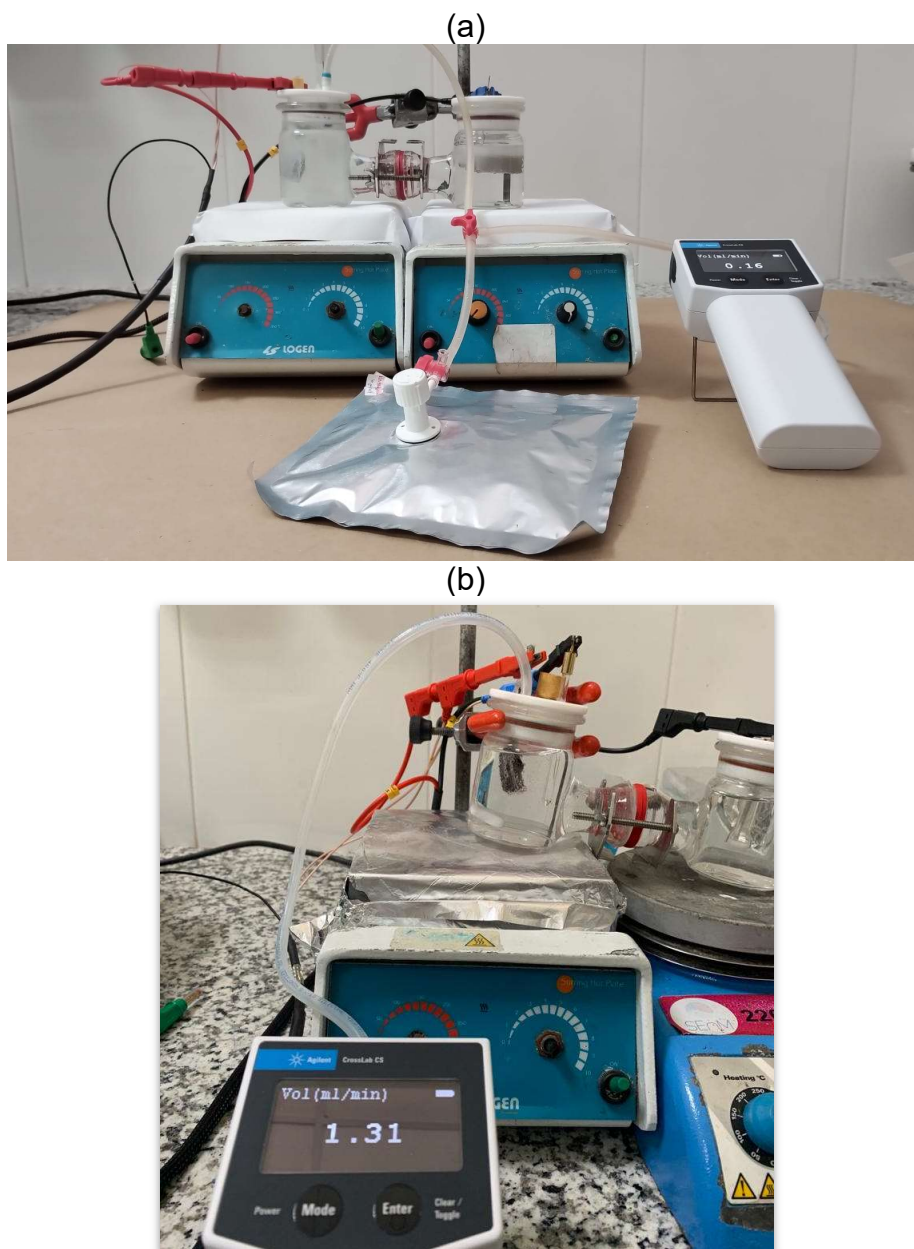
Figura 32 – (a) Sistema de eletrólise com *H-Cell* de 5,00 L; (b) Sistema de eletrólise com *H-Cell* de 5,00 L aproximado.



Sistema de coleta de gás hidrogênio

A coleta do H_2 foi realizada no sistema *H-Cell* com capacidade de 30,00 mL (Figura 33). O fluxo do sistema foi quantificado pelo equipamento *Agilent CrossLab CS ADM Flow Meter*. A produção do gás foi feita através das análises de cronoamperometria com diferentes soluções eletrolíticas e potenciais.

Figura 33 – (a) Quantificação do fluxo de H_2 na eletrólise; (b) Sistema aproximado.



Determinação da pureza

A análise qualitativa do hidrogênio gerado durante o processo de eletrólise foi avaliada e duas amostras foram coletadas em momentos distintos. A primeira amostragem, com duração de aproximadamente 1 hora, ocorreu na fase inicial do experimento. Já a segunda amostragem foi realizada cerca de 1 hora após a primeira coleta, quando o fluxo de gás havia alcançado estabilidade.

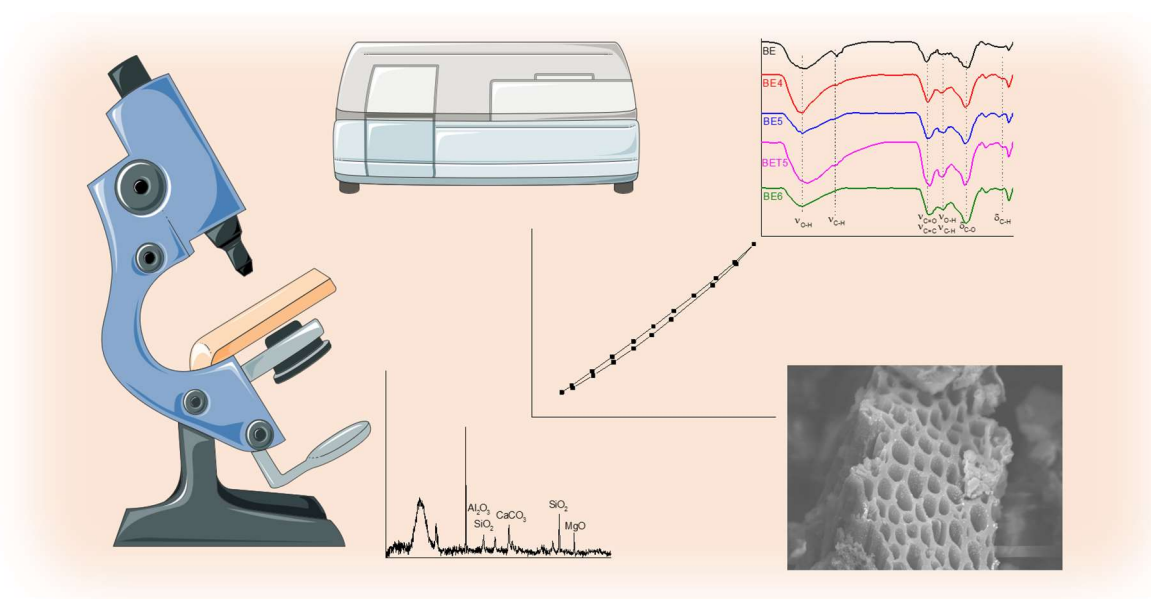
As amostras coletadas durante os experimentos foram analisadas utilizando um sistema Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzers, composto por um módulo de canal duplo, incluindo uma coluna de 10 metros CP-Molsieve 5A com argônio como gás de arraste, e uma segunda coluna de 10 metros CP-PoraPLOT U com hélio como gás de arraste, ambos operando com detector por condutividade térmica (TCD) empregando as condições de análise apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições cromatográficas para análise dos gases não condensáveis.

Canal 1		Canal 2	
Parâmetros	Condições	Parâmetros	Condições
Coluna	CP-Molsieve 5A (10m)	Coluna	CP-PoraPLOT U (10m)
Temperatura do	50 °C	Temperatura do	50 °C
Tempo de injeção	50 ms	Tempo de injeção	50 ms
Gás de arraste	Argônio	Gás de arraste	Hélio
Temperatura da	70 °C	Temperatura da	50 °C
Pressão inicial	25 psi	Pressão inicial	20 psi
Tempo de análise	140 s	Tempo de análise	140 s

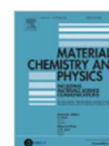
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas da biomassa e biocarvão



Materials Chemistry and Physics

Volume 333, 1 March 2025, 130351



Cattle manure biochar-based electrode applied in electrocatalytic low-carbon hydrogen evolution reactions

Michael D.S. Monteiro ^a✉, Marcos V.Q. dos Santos ^a✉, Wandson dos S. de Almeida ^a✉, José F. Santos ^a✉, Tarcísio Martins ^b✉, Alberto Wisniewski ^b✉, Eliana Midori Sussuchi ^a ✉

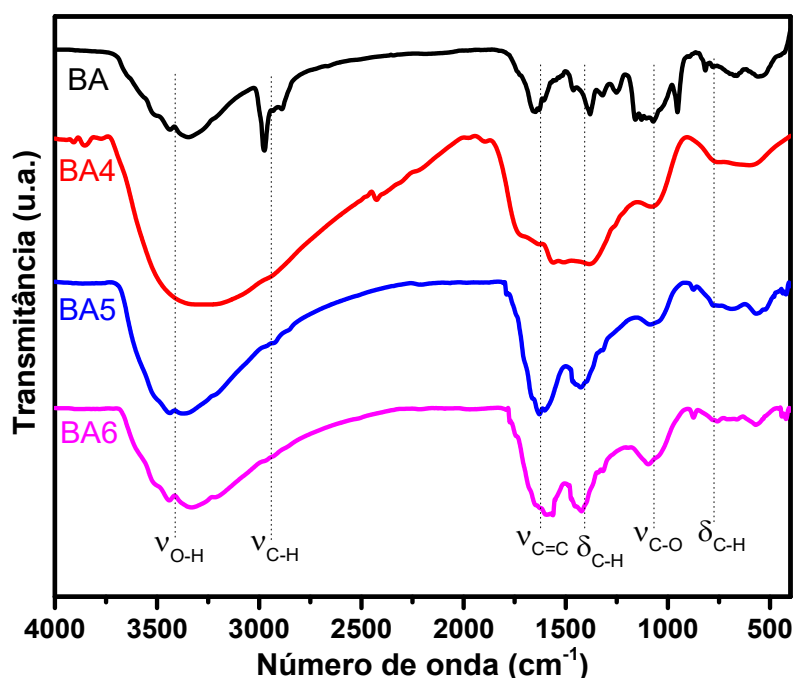
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130351>

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as caracterizações estruturais e de superfície das biomassas e biocarvões de aguapé e esterco bovino, que foram preparados em diferentes temperaturas de pirólise. O tamanho de partícula para as caracterizações realizadas foi no intervalo entre 0,60 - 1,00 mm. Essas caracterizações serão relacionadas com os resultados obtidos nas análises eletroquímicas e eletrólises para evolução de hidrogênio.

4.1.1 Caracterização estrutural

Os espectros de FTIR foram feitos para averiguar as bandas dos grupos funcionais presentes nas amostras de biomassa de aguapé (BA) e biocarvão de aguapé (BA4, BA5 e BA6). Os resultados estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de biomassa de aguapé (BA) e biocarvão de aguapé (BA4, BA5 e BA6), em pastilha de KBr.



Observa-se bandas de vibrações de estiramentos (ν) e a presença de deformações angulares (δ) nos espectros de FTIR obtidos para as amostras. Na Tabela 11, pode-se constatar as atribuições de bandas de vibração e

deformações angulares presentes nos espectros de infravermelho obtidos em comparação com a literatura para BA, BA4, BA5 e BA6.

Tabela 11 - Atribuições de bandas de vibração e deformações angulares presentes nos espectros de infravermelho para BA, BA4, BA5 e BA6.

Atribuição	Classes químicas	Número de onda (cm ⁻¹)			
		[148]	[149]	[54]	Este trabalho
ν _{O-H}	Álcool	3419	3300	3388	3400
	Água				
ν _{C-H}	Alifático	-	2937	2970	2934
ν _{C=C}	Alceno,	1567	1605	1600	1606
	Anel aromático				
δ _{C-O}	Álcool, Ácido carboxílico, fenol e éster	-	1070	1070	1078
δ _{C-H}		800		750	760

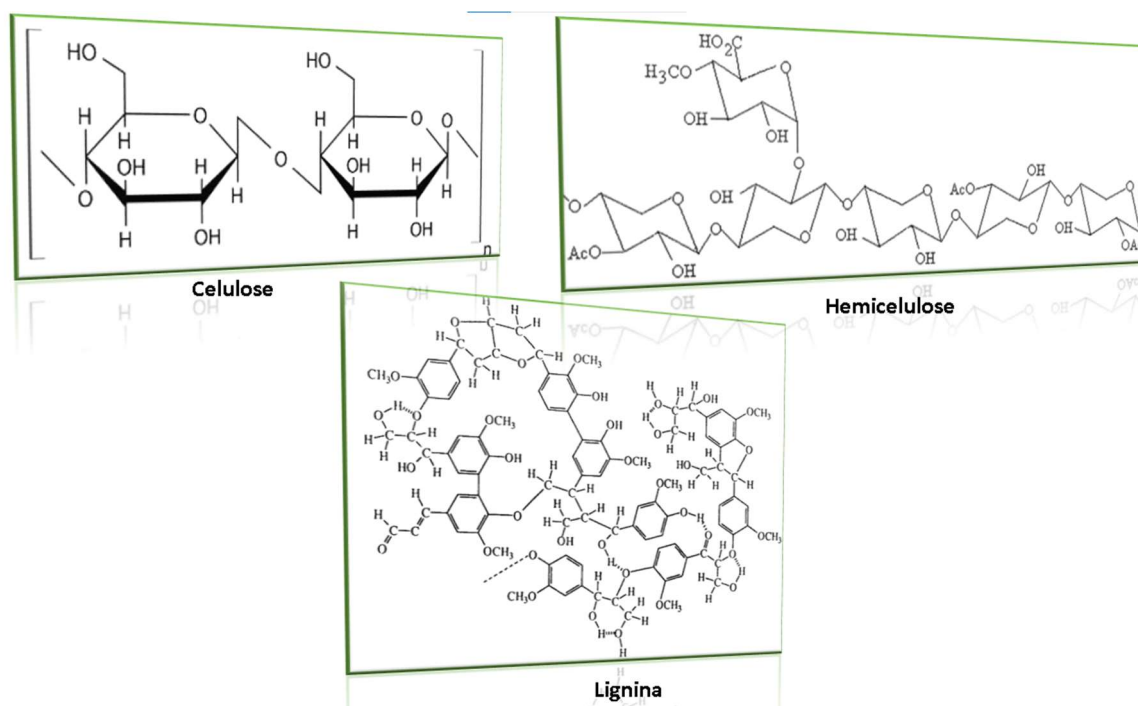
ν = estiramento; δ = deformação.

A banda em aproximadamente 3400 cm⁻¹ foi observada em todos os espectros, essa é proveniente das vibrações de estiramento (ν) do grupo hidroxila (O-H, referentes a grupos da celulose), que reduzem a largura com o aumento da temperatura de pirólise, relacionado com a desidratação e descarboxilação. Além disso, há o surgimento de novas bandas, que apontam para a formação de outros grupos funcionais. A presença de uma banda em 2937 cm⁻¹ é atribuída a vibração de estiramento de grupos C-H alifáticos, como também ao alongamento da ligação C-H *sp*³ e deformações fora do plano de C-H em 760 cm⁻¹ foram atribuídas a estruturas aromáticas, de clorofila e hidrocarbonetos [54,148–150].

As bandas características de vibração de estiramento C=C foram observadas em 1606 cm⁻¹, de um anel aromático, o que justifica a existência do

sistema π -conjugado com hibridização sp^2 , como também, a presença desse grupo, mesmo após a decomposição do material carbonáceo. Enquanto 1420 cm^{-1} pode ser atribuído a flexões de $-\text{CH}_2$. A presença de grupos hidroxila na região de $3750\text{ a }3206\text{ cm}^{-1}$ associados ao grupamento C-O característico de polissacarídeos, proteínas, carboidratos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres em 1070 cm^{-1} pode indicar a presença de fragmentos de celulose, hemicelulose e lignina nas amostras de biocarvão (Figura 35). Isso sugere que parte da estrutura da biomassa lignocelulósica não sofreu oxidação total nas temperaturas empregadas no processo de pirólise, conservando assim, características da matriz precursora [54,148–150].

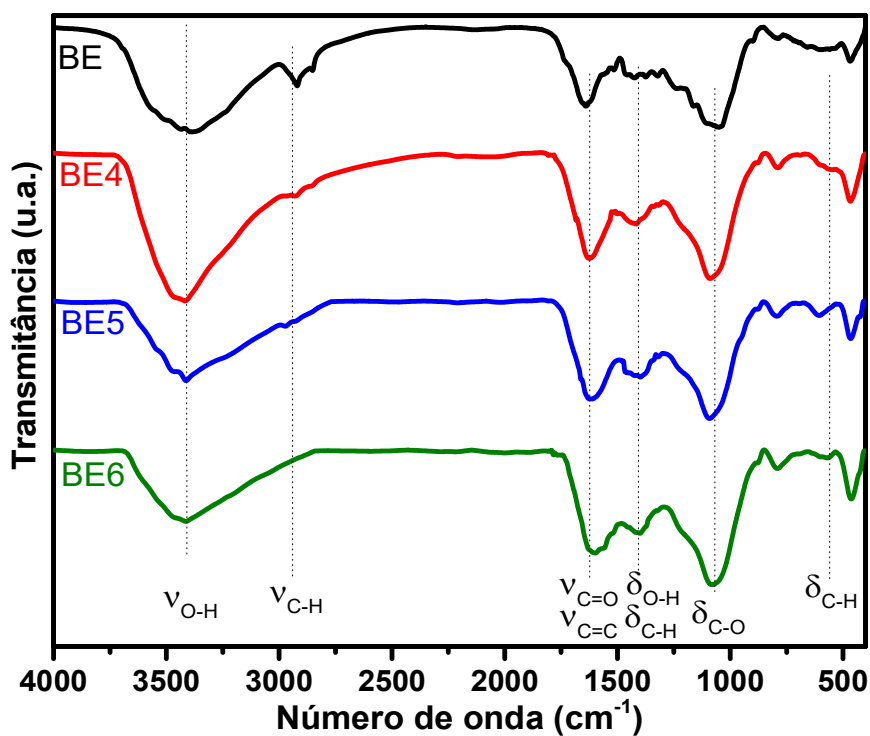
Figura 35 – Representações das estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR foram realizadas para identificar a presença dos grupos funcionais das amostras de biomassa de esterco bovino (BE) e biocarvão de esterco bovino (BE4, BE5 e BE6) estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de biomassa de esterco bovino (BE) e biocarvão de esterco bovino (BE4, BE5 e BE6), em pastilha de KBr.



Na Tabela 12, pode-se observar as atribuições de bandas presentes nos espectros de infravermelho obtidos em comparação com a literatura [151–153].

Tabela 12 - Atribuições de bandas de vibração e deformações angulares presentes nos espectros de infravermelho para BE, BE4, BE5 e BE6.

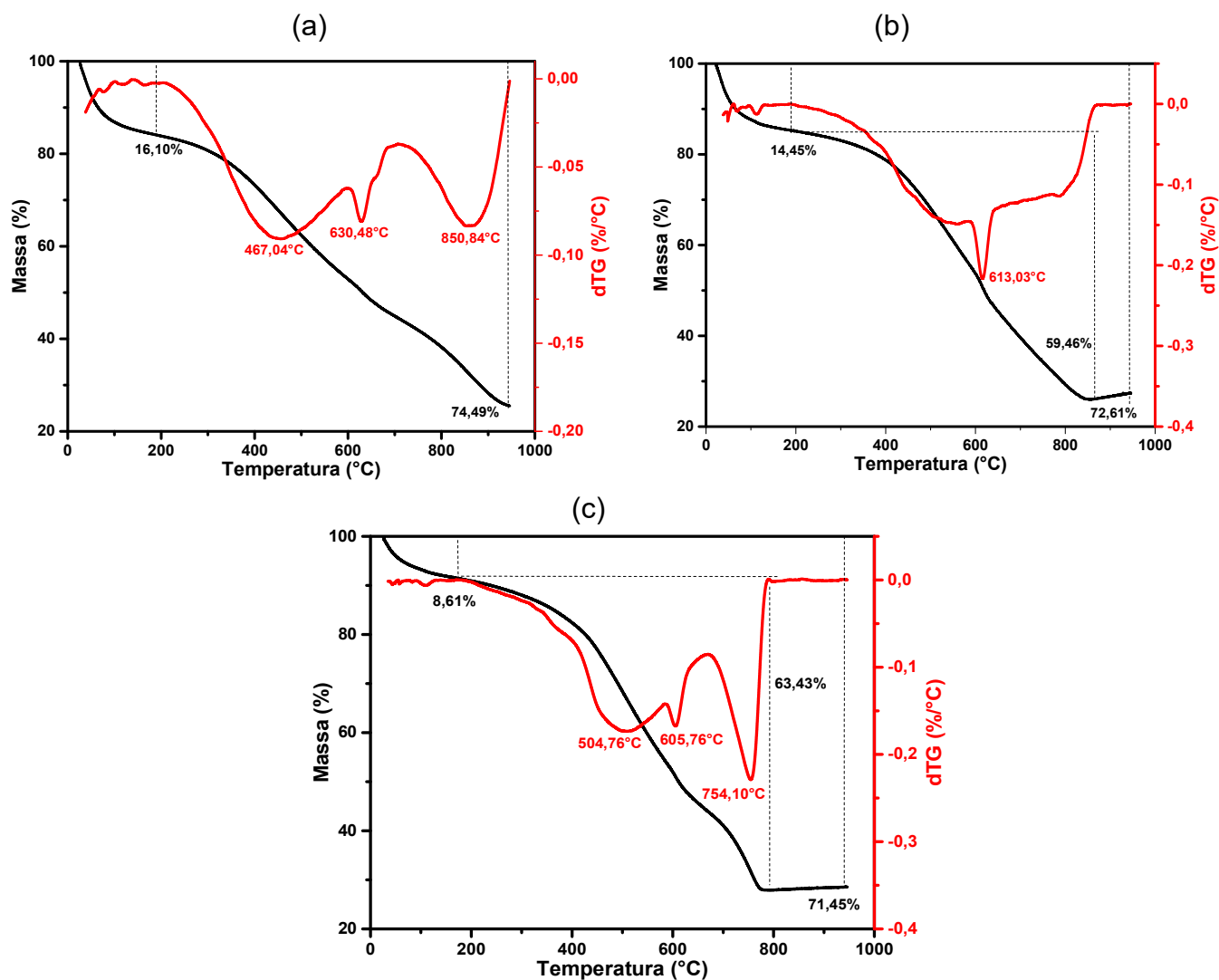
Atribuição	Classes químicas	Número de onda (cm ⁻¹)			
		[151]	[152]	[153]	Este trabalho
$\nu_{\text{O-H}}$	Álcool, Água	3500	3400	3450	3414
$\nu_{\text{C-H}}$	Alcano	2950	2930	2930	2930
$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C=C}}$	Carbonila, Alceno	1600	1650	1590	1624
$\delta_{\text{O-H}}$ $\delta_{\text{C-H}}$	Álcool, Fenol, Alcano	1325	1370	1400	1392
$\delta_{\text{C-O}}$	Éter, Fenol, Álcool	1000	1180	980	1072
$\delta_{\text{C-H}}$	Aromático	-	-	522	560

ν = estiramento; δ = deformação.

Na Tabela 12 pode-se constatar bandas de absorção de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ e 1392 cm^{-1} , referentes a vibração de alongamento do -OH de água e álcool. O aumento da temperatura de pirólise acarreta a diminuição da intensidade dessa banda, relacionado com a desidratação e descarboxilação. As bandas de estiramento de -CH_2 e -CH_3 de carbono sp^3 , em 2930 cm^{-1} , referem-se as substâncias podem ser hidrocarbonetos e alcanos. Em 1624 cm^{-1} , observa-se estiramento da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas produzidos durante a pirólise de celulose e hemicelulose (Figura 35). Como também, banda em 1072 cm^{-1} , relacionado a éteres, fenóis e álcoois [151–153].

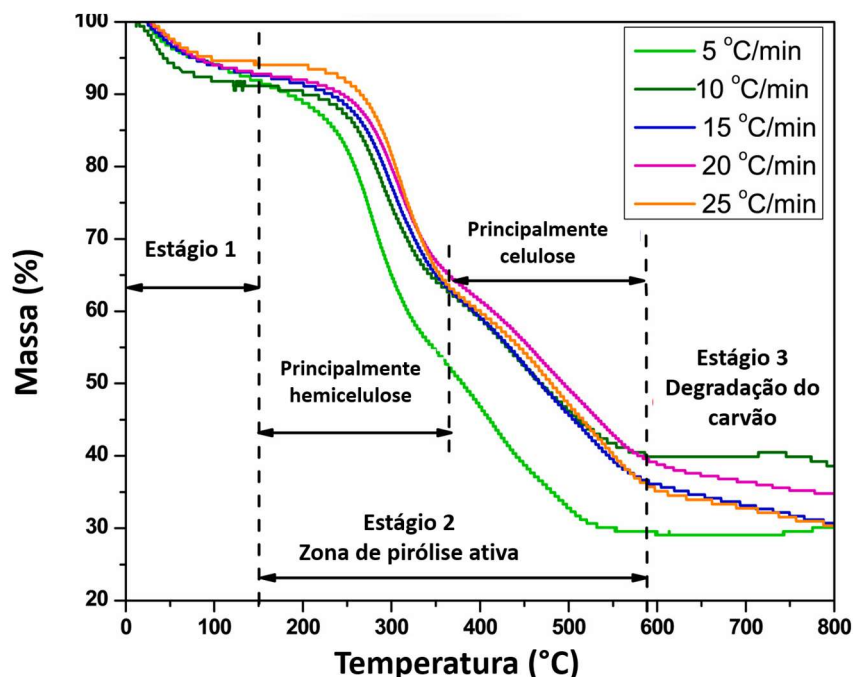
Os resultados obtidos por meio das análises termogravimétricas objetivaram averiguar a variação de massa vs. temperatura das amostras de BA4, BA5 e BA6 (Figuras 37(a-c)).

Figura 37 - Curvas TG/DTG obtidas para as amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.



Nas Figuras 37(a-c) pode-se observar que os biocarvões de aguapé apresentam perda gradual de massa com o aumento da temperatura. O trabalho de Pal *et al.* [118] demonstra o estudo de degradação térmica a várias taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C min⁻¹) (Figura 38). Esse comportamento de degradação térmica da biomassa em diferentes taxas de aquecimento, ajudará a otimizar o perfil de temperatura para o pirólise. Além de determinar a degradação das espécies dos biocarvões, como celulose, hemicelulose, lignina, matéria inorgânica e alguns extrativos (Figura 35).

Figura 38 - Perfil TG para pirólise de biomassa de aguapé em várias taxas de aquecimento.



Fonte: Adaptado de Pal *et al.* [118].

A Figura 38 demonstra as análises de TG, realizadas por Pal *et al.* [118], das biomassas de aguapé em várias taxas de aquecimento. Observa-se que a degradação do estágio 1 inicia na temperatura ambiente até valores próximos a 160 °C, relacionado à eliminação da umidade e compostos de menor massa molecular da biomassa. As perdas de massa observadas demonstraram que quanto maior a temperatura de pirólise, menor a eliminação de água, corroborando com os resultados obtidos de umidade e voláteis [118,148].

A degradação do estágio 2 (160-580 °C) é denominada como zona de pirólise ativa, referente a volatilização de produtos de decomposição dos constituintes, ou seja, hemicelulose, celulose, pectinas e algumas partes da lignina. Nesta fase, as matérias voláteis máximas, como hidrocarbonetos, CO₂ e gases incombustíveis, como nitrogênio e monóxido de carbono, evoluem da biomassa [118,148]. O estágio 3 (> 580 °C) corresponde à degradação da lignina e do carvão formado, cuja, a perda de massa, como demonstrado anteriormente, é relacionada a temperatura de pirólise.

As curvas de TG das Figuras 37(a-c) apontam que as biocarvões de aguapé apresentam perda gradual de massa com o aumento da temperatura. A

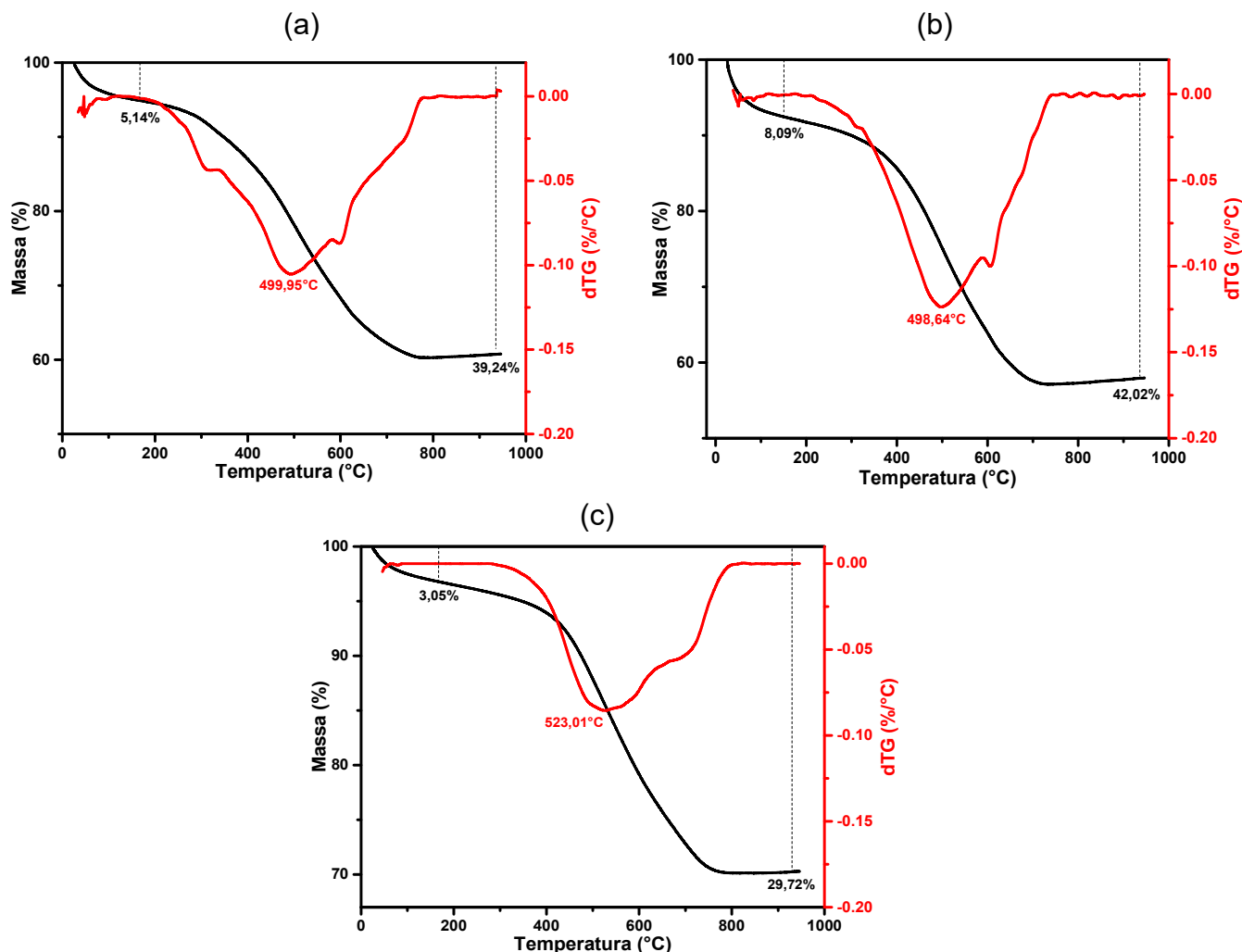
degradação do estágio 1 inicia na temperatura ambiente até valores próximos a 160 °C, relacionado à eliminação da umidade e compostos de menor massa molecular da biomassa. As perdas de massa demonstraram que quanto maior a temperatura de pirólise, menor a eliminação de água e compostos de menor massa molecular. Com valores entre 16,10 e 8,61%. O segundo estágio demonstra que degradação dos compostos carbônicos, enquanto o terceiro estágio a maior presença de compostos inorgânicos, quanto maior a temperatura de pirólise [118,148].

Enquanto, os estudos realizados na curva dTG, o processo de pirólise dos biocarvões podem ser divididos em estágios de pirólise inicial, pirólise principal e pirólise de resíduo final. As substâncias decompostas podem ser diferentes no processo de pirólise [151]. As dTG's apresentam o primeiro estágio abaixo de 260°C e está relacionado à perda de água adsorvida, a desidratação das unidades estruturais da celulose e perda de compostos voláteis. O resultado mais pronunciado em temperaturas menores de pirólise nos biocarvões BA4 (16,10%), BA5 (14,45%) e BA6 (8,61%) [151,154–156].

Em relação ao segundo estágio dos biocarvões de aguapé, etapa entre 200 e 500°C, relacionada provavelmente a decomposição térmica do material da hemicelulose e das ligações β -(1→4)-glicosídicas da celulose [154]. Acima de 500°C, provavelmente envolve a decomposição da celulose e lignina remanescentes, além da decomposição adicional de componentes de carbono e decomposição térmica de componentes inorgânicos [155]. Os valores obtidos nas dTG's, entre 71,45 e 74,49%, concordam com os resultados das análises de cinzas. Os picos de menor intensidade acima de 530°C, na terceira etapa para os biocarvões de esterco bovino, sugerem a decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas residuais [151,156].

Os resultados obtidos por meio das análises termogravimétricas demonstraram a variação de massa vs. temperatura das amostras de biocarvões de esterco bovino (Figuras 39(a-c)).

Figura 39 - Curvas TG/DTG obtidas para as amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.



As curvas de TG das Figuras 39(a-c) demonstram resultados similares aos do biocarvão de aguapé. O processo de decomposição térmica do esterco bovino é semelhante ao de outros materiais derivados de biomassa. Com o aumento da temperatura, os componentes hemicelulose, celulose e lignina se decompõem sucessivamente. Os valores de perda de massa no primeiro e segundo estágios são menores do que BA4, BA5 e BA6 devido a digestão e degradação dos compostos lignocelulose no estômago do animal, reduzindo a presença de estruturas estáveis desses materiais [157–159]. A composição de compostos inorgânicos é superior no BE4, BE5 e BE6 devido a relação da perda de massa no terceiro estágio. Essa característica está relacionada com uma maior contribuição nos processos eletrocatalíticos, como demonstrado por Prabu *et al.* [59].

Os resultados das curvas de dTG mostram que eles têm diferentes zonas dominantes, mas os processos de decomposição dos componentes não têm limites definidos e interagem entre si. Os processos são: desidratação (30–150 °C), degradação térmica (150–370 °C) e estágio de grafitização (370–850 °C). Por exemplo, a principal região de reação da hemicelulose está associada ao primeiro pico de decomposição; a da celulose está associada ao segundo pico de decomposição; e a da lignina está mais associada ao rastro plano atrás do segundo pico de decomposição. Um fenômeno pode ser observado é a decomposição associado ao componente de hemicelulose é um pico de decomposição maior do que o da celulose [158,160].

Em relação aos materiais de biomassa lignocelulósica, a hemicelulose é geralmente associada a um ombro na curva dTG e a celulose com o pico de decomposição mais alto. A razão para esse fenômeno pode ser explicada pelos constituintes do esterco bovino. O esterco bovino, que é diferente dos materiais de biomassa lignocelulósica em geral, não contém apenas hemicelulose, celulose e lignina, mas também uma grande quantidade de extrativos (por exemplo, proteínas, amidos, lipídios, açúcares, etc.). Os extrativos contidos não podem ser negligenciados ao considerar as características de decomposição térmica do esterco bovino, pois o conteúdo de extrativos no esterco bovino atinge cerca de 26% em peso em base seca ao ar. Os extrativos têm uma faixa de decomposição aproximada com a hemicelulose, pois têm peso molecular e complexidade molecular aproximados. Desta forma, o primeiro pico de decomposição deve ser a contribuição coletiva dos componentes extrativos e hemiceluloses [158,160].

As biomassas e os biocarvões têm suas propriedades específicas que influenciam significativamente o processo em que podem ser utilizadas. Os estudos das análises imediatas (umidade, cinzas, carbono volátil e fixo) e análise elementar permitem compreender suas características e diferenças nas aplicações desejadas [161]. Os resultados obtidos por meio das análises imediata e elementar estão apresentados na Tabela 13 e 14.

Tabela 13 - Resultados obtidos por meio das análises imediata e elemental das biomassas de aguapé e seus respectivos biocarvões.

Análise Imediata (%m/m)							
Amostra	Umidade	Voláteis		Carbono Fixo ^a	Cinzas		
Aguapé	14,57 ± 0,08	52,21 ± 0,15		17,11 ± 0,23	16,12 ± 0,21		
BA4	11,03 ± 0,31	24,79 ± 0,44		31,14 ± 0,50	33,04 ± 0,25		
BA5	12,21 ± 0,15	23,1 ± 0,15		44,63 ± 0,41	20,07 ± 0,46		
BA6	8,34 ± 0,13	20,15 ± 0,27		30,84 ± 1,21	40,67 ± 1,21		
Análise Elementar (%m/m)							
Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^b	Razão molar H/C	Razão molar O/C	Razão molar N/C
Aguapé	31,67	6,28	2,13	43,80	2,38	1,04	0,06
BA4	36,07	4,09	2,66	24,14	1,36	0,50	0,06
BA5	46,63	4,02	3,27	26,02	1,03	0,42	0,06
BA6	36,88	3,12	2,58	16,75	1,02	0,34	0,06

Tabela 14 - Resultados obtidos por meio das análises imediata e elemental das biomassas de esterco e seus respectivos biocarvões.

Análise Imediata (%m/m)							
Amostra	Umidade	Voláteis		Carbono Fixo ^a		Cinzas	
Esterco	10,16 ± 0,39	41,13 ± 0,35		14,16 ± 0,14		34,56 ± 0,87	
BE4	4,57 ± 0,14	12,41 ± 0,45		17,51 ± 0,84		65,51 ± 1,27	
BE5	5,97 ± 0,08	17,01 ± 0,39		21,5 ± 0,48		55,52 ± 0,06	
BE6	3,97 ± 0,40	9,80 ± 1,53		19,67 ± 0,56		66,56 ± 1,84	
Análise Elementar (%m/m)							
Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^b	Razão molar H/C	Razão molar O/C	Razão molar N/C
Esterco	30,11	5,11	1,41	28,81	2,04	0,72	0,04
BE4	20,31	2,09	1,25	10,83	1,24	0,40	0,05
BE5	26,03	2,20	1,33	14,92	1,02	0,43	0,04
BE6	18,19	1,14	0,89	13,22	0,75	0,55	0,04

A composição dos voláteis são principalmente produtos de pirólise incluindo gases gerados pela quebra de estruturas moleculares de matéria orgânica [162]. A cinza é o material mineral remanescente após a combustão completa ter ocorrido na matéria-prima. O carbono fixo é o material orgânico que não é liberado através dos voláteis [106] e a umidade é a quantidade de água presente na amostra. Como pode ser observado nas Tabela 13 e 14, houve redução da porcentagem de oxigênio, hidrogênio, carbono, da umidade e de espécies voláteis devido ao aumento da temperatura. O oxigênio está associado a grupos funcionais presentes nas matérias-primas das biomassas estudadas (hidroxilas, fenóis, éteres, carbonilas e carboxilas), enquanto o hidrogênio está associado a grupos funcionais de superfície, compostos alifáticos e de estruturas aromáticas (aromático C-H) [106,163,164].

O hidrogênio e o oxigênio estruturais são volatilizados durante a pirólise, na forma de H_2 , O_2 e H_2O , enquanto o carbono está presente também em estruturas aromáticas. Os hidrocarbonetos são volatilizados por meio de evaporação lenta de H_2 , CO e CO_2 . Assim, o biocarvão contém voláteis em menor porcentagem quando comparado com suas respectivas biomassas, como observado na Tabela 13 e Tabela 14 [106,163,164].

Em relação ao carbono fixo, foi observado o aumento da porcentagem com o aumento da temperatura de pirólise, o BA4, BA5 e BA6 demonstraram os maiores teores, respectivamente. Geralmente, o carbono fixo no biocarvão aumenta em relação ao teor da matéria-prima com o aumento da temperatura de pirólise [106]. A menor taxa de carbono fixo para o esterco bovino pode ser explicada pela decomposição da celulose, hemicelulose e lignina que permaneceu na forma não degradada nas partículas de carvão de esterco bovino [151,156]. O carbono fixo pode ser relacionado com a conversão de compostos, como a lignina, que são convertidos em carvão e outros materiais carbonáceos no processo da pirólise [165]. Tal resultado pode ser explicado, que o alto teor de carbono fixo aponta para uma composição majoritária de carbono [166]

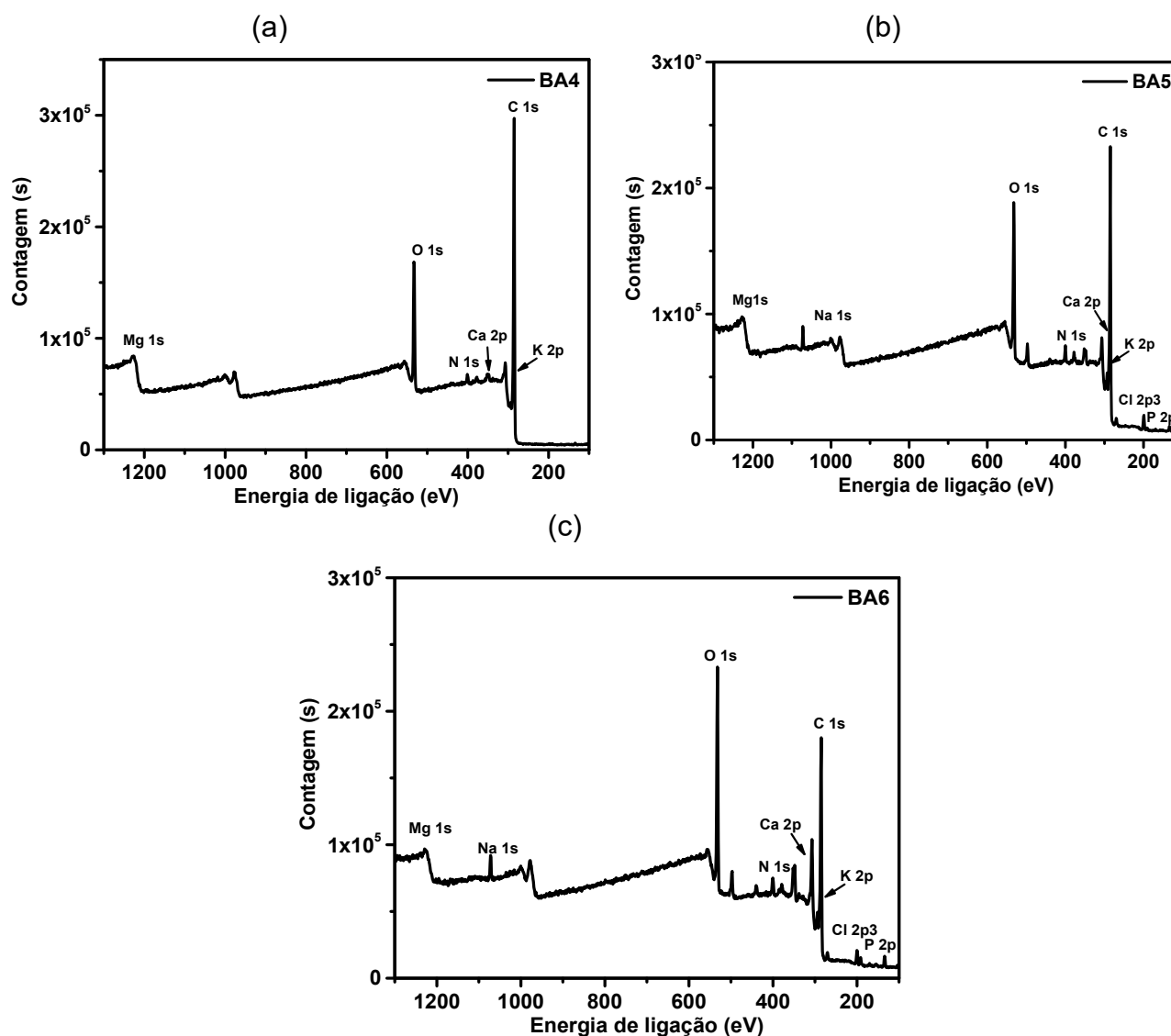
Os resultados obtidos com o teor de cinzas indicam que o aumento da temperatura de pirólise aumenta a presença de cinzas. As cinzas de biomassa incluem principalmente metais alcalinos (Na e K), metais alcalino-terrosos (Ca e Mg), Si, S, Cl, P, dentre outros [167]. A porcentagem superior de cinzas no esterco bovino pode estar relacionada à alimentação, assim alguns metais

pesados são adicionados às rações animais. Por exemplo, o cobre é um aditivo para melhorar a qualidade do casco de vacas leiteiras, e grande parte desses metais pesados consumidos acaba no esterco [125].

As mudanças sistemáticas na composição elementar do biocarvão também são refletidas nas relações inversas entre as razões molares H/C e O/C e a temperatura de pirólise [163]. Os resultados de razões molares e carbono fixo apontam para o aumento do grau de grafitação, o que resultaria no aumento da área superficial e condutividade elétrica, à medida que a temperatura aumenta de 350 °C para acima de 700 °C, pois a maioria dos átomos de carbono tornam-se hibridizados em sp^2 , com forte interações π - π , resultando em altas taxas de transferência de elétrons [164]. A razão N/C não apresentou variação expressiva.

A diferença observada nos resultados para os biocarvões de 400 e 500°C pode ser explicada pela composição dos materiais, a faixa de decomposição dos compostos presentes (hemicelulose e extrativos) e a homogeneidade dos biocarvões. Ao observarmos as curvas de dTG, pode-se constatar picos entre as temperaturas de 460 a 530°C, o que explica as variações nos resultados de voláteis, carbono fixo, cinzas e outros, para os biocarvões estudados.

As análises de XPS foram realizadas para estudar a composição dos biocarvões [168]. Os espectros de XPS totais para as amostras de biocarvão de aguapé (BA4, BA5 e BA6) estão apresentados nas Figuras 40(a-c) e os percentuais dos elementos na Tabela 15.

Figura 40 - Espectros de XPS totais das amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.**Tabela 15** – Percentual dos elementos das amostras de BA4, BA5 e BA6, obtidos na análise de XPS.

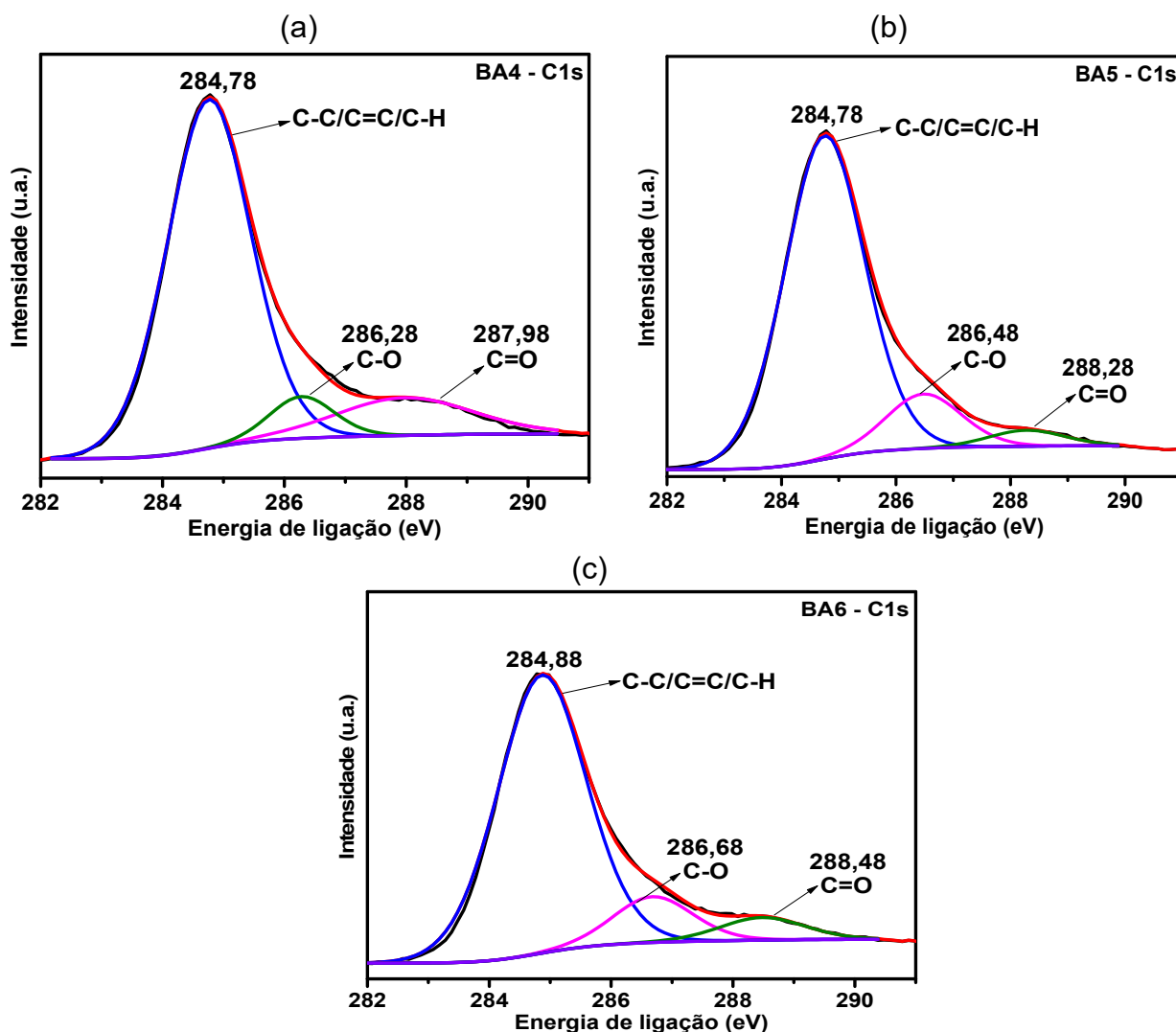
Biocarvão/ Elementos	C 1s	Ca 2p	Cl 2p3	K 2p	Mg 1s	N 1s	Na 1s	O 1s	P 2p
BA4	69,23	0,68		0,15	0,74	4,36	-	22,59	-
BA5	64,44	1,34	2,95	0,79	0,83	3,88	1,01	18,03	1,09
BA6	56,30	2,52	3,07	0,98	2,44	2,15	1,57	15,08	2,12

Os espectros XPS nas Figuras 40(a-c) e os percentuais dos elementos demonstram a composição química de BA4, BA5 e BA6 na Tabela 15. Os elementos encontrados foram C, Ca, Cl, K, Mg, N, Na, O e P, o que corrobora

com os resultados obtidos imediata de cinzas. Ying *et al.* [169] que a presença de heteroátomos aumenta a atividade eletrocatalítica para produção de hidrogênio, pois, podem atuarem como agente catalíticos, como também, por possuírem eletronegatividade diferente dos átomos de carbono vizinhos, esses podem polarizar os átomos de carbono e atuar como locais ativos para reações catalíticas.

A intensidade do pico de carbono é reduzida com o aumento da temperatura, enquanto dos metais presentes são intensificados, o que corrobora com as análises de TG e composição elementar. Esse processo é explicado pela degradação e liberação dos compostos de baixa massa molecular, presentes na estrutura do biocarvão [118,148]. Os resultados revelaram a presença de C 1s, O 1s e N 1s nos biocarvões de aguapé, que foram investigados e apresentados nas Figuras 41 - 43.

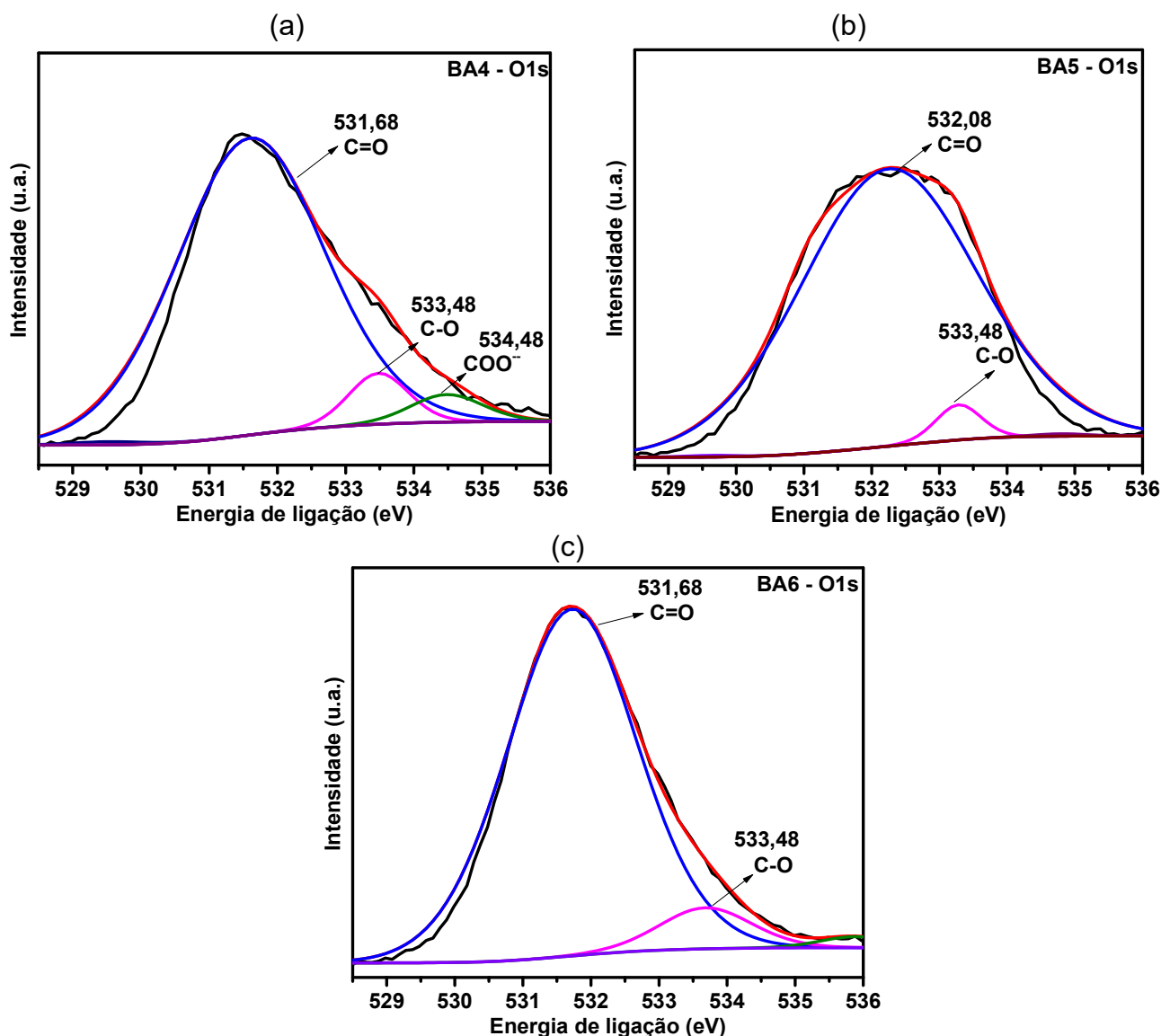
Figura 41 – Espectros de XPS do elemento C 1s das amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.



As Figuras 41(a-c) demonstram os espectros C 1s dos biocarvões de aguapé e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o primeiro pico, em 284 eV, está relacionado com as ligações C-C/C=C/C-H de aromáticos e carbono sp^3 . O segundo pico, em ~286 eV, representa as ligações C-O de carboxila. Enquanto o terceiro pico, em ~288 eV, C=O de carbonila, carboxila de celulose [170,171]. Os resultados obtidos no XPS são condizentes com as características dos espectros de FTIR.

As Figuras 42(a-c) apresentam os resultados referentes a presença de O 1s foram investigados.

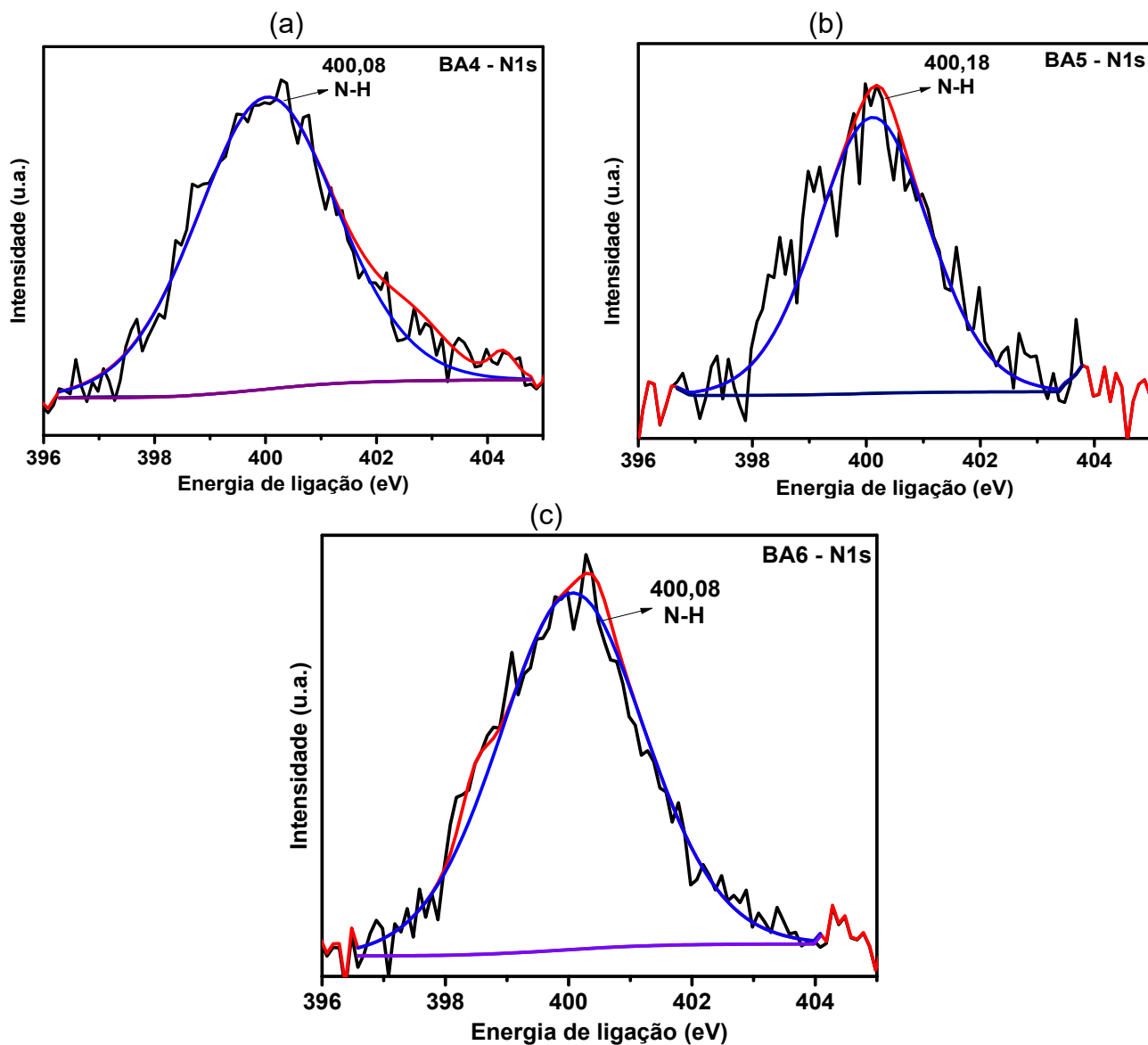
Figura 42 – Espectros de XPS do elemento O 1s das amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.



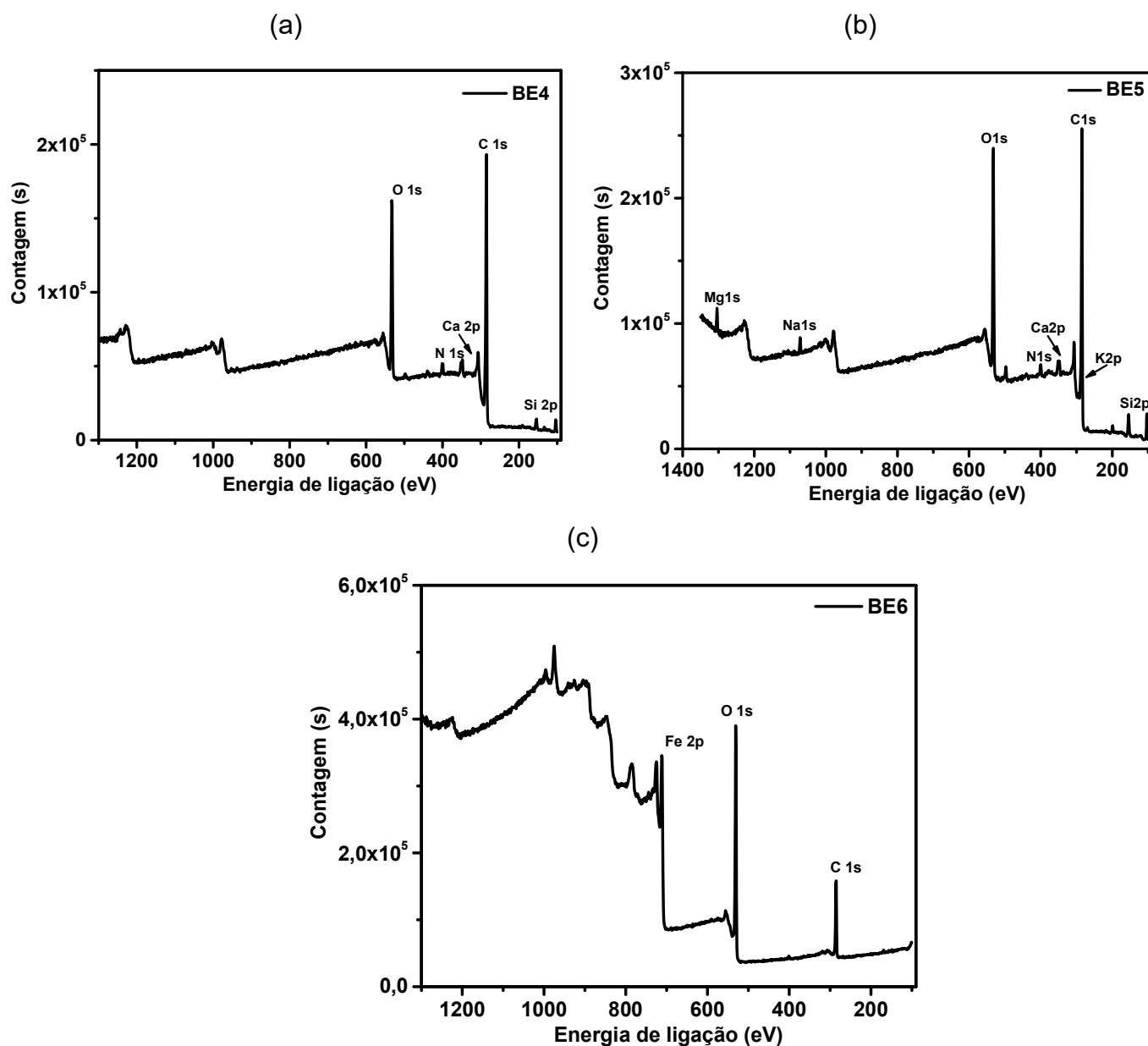
As Figuras 42(a-c) demonstram os espectros O 1s dos biocarvões de aguapé e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o primeiro pico, em 532 eV aproximadamente, está relacionado com as ligações C=O de aromáticos e carbono sp^3 . O segundo pico, em ~533 eV, representa as ligações C-O de hidroxila de álcool. O BA4 apresentou o terceiro pico, em 534,48 eV, de COO⁻ de carboxila [170,172,173].

As Figuras 43(a-c) apresentam os resultados referentes a presença de N 1s foram investigados.

Figura 43 – Espectros de XPS do elemento N 1s das amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.



As Figuras 43(a-c) demonstram os espectros N 1s dos biocarvões de aguapé e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o pico, em 400 eV aproximadamente, está relacionado com as ligações N-H de grupo amina [170]. Os espectros de XPS totais para as amostras de biocarvão de esterco bovino (BE4, BE5 e BE6) estão apresentados nas Figuras 44(a-c) e os percentuais dos elementos na Tabela 16.

Figura 44 - Espectros de XPS totais das amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.**Tabela 16** – Percentual dos elementos das amostras de BA4, BA5 e BA6, obtidos na análise de XPS.

Biocarvão/ Elementos	C 1s	Ca 2p	Fe 2p	N 1s	O 1s	Si 2p
BE4	60,88	1,28	-	3,27	19,51	2,95
BE5	56,14	1,36	-	2,96	25,19	6,51
BE6	33,37	-	13,76	0,13	41,50	-

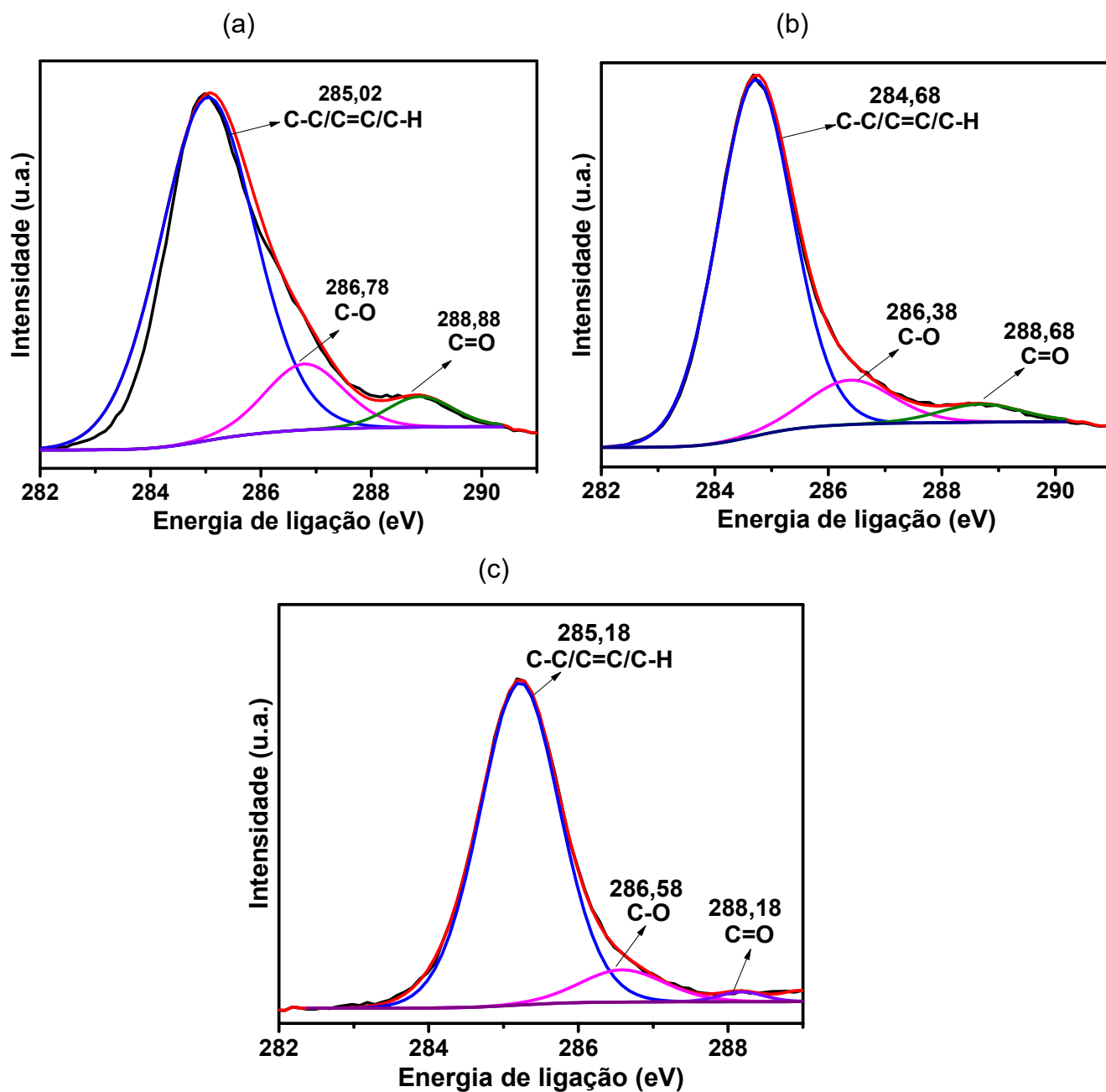
Os espectros XPS nas Figuras 44(a-c) e os percentuais dos elementos demonstram a composição química de BE4, BE5 e BE6 na Tabela 16. Os elementos encontrados foram C, Ca, Fe, N, O e Si, o que corrobora com os resultados obtidos imediata de cinzas.

A intensidade do pico de carbono é intensificada de 400 °C para 500 °C e reduzida para 600 °C. O aumento dos valores pode ser explicado pela decomposição da celulose, hemicelulose e lignina que permaneceu na forma não degradada nas partículas de carvão de esterco bovino [151,156]. Enquanto a redução pode ser explicada pela decomposição e liberação dos compostos presentes no biocarvão, como observado nos picos da dTG na temperatura de 500 °C.

Os metais presentes são intensificados, o que corrobora com as análises de TG e composição elementar. O BE6 apresentou um pico intenso do Fe, diferente dos demais. A presença desse metal é devido a alimentação do gado, pois, as plantas requerem concentrações de uma série de nutrientes essenciais, incluindo metais pesados como ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e molibdênio (Mo), para completar operacionalmente seu ciclo de vida [174].

Os resultados revelaram a presença de C 1s, O 1s e N 1s nos biocarvões de esterco bovino, que foram investigados e apresentados nas Figuras 45(a-c).

Figura 45 – Espectros de XPS do elemento C 1s das amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.

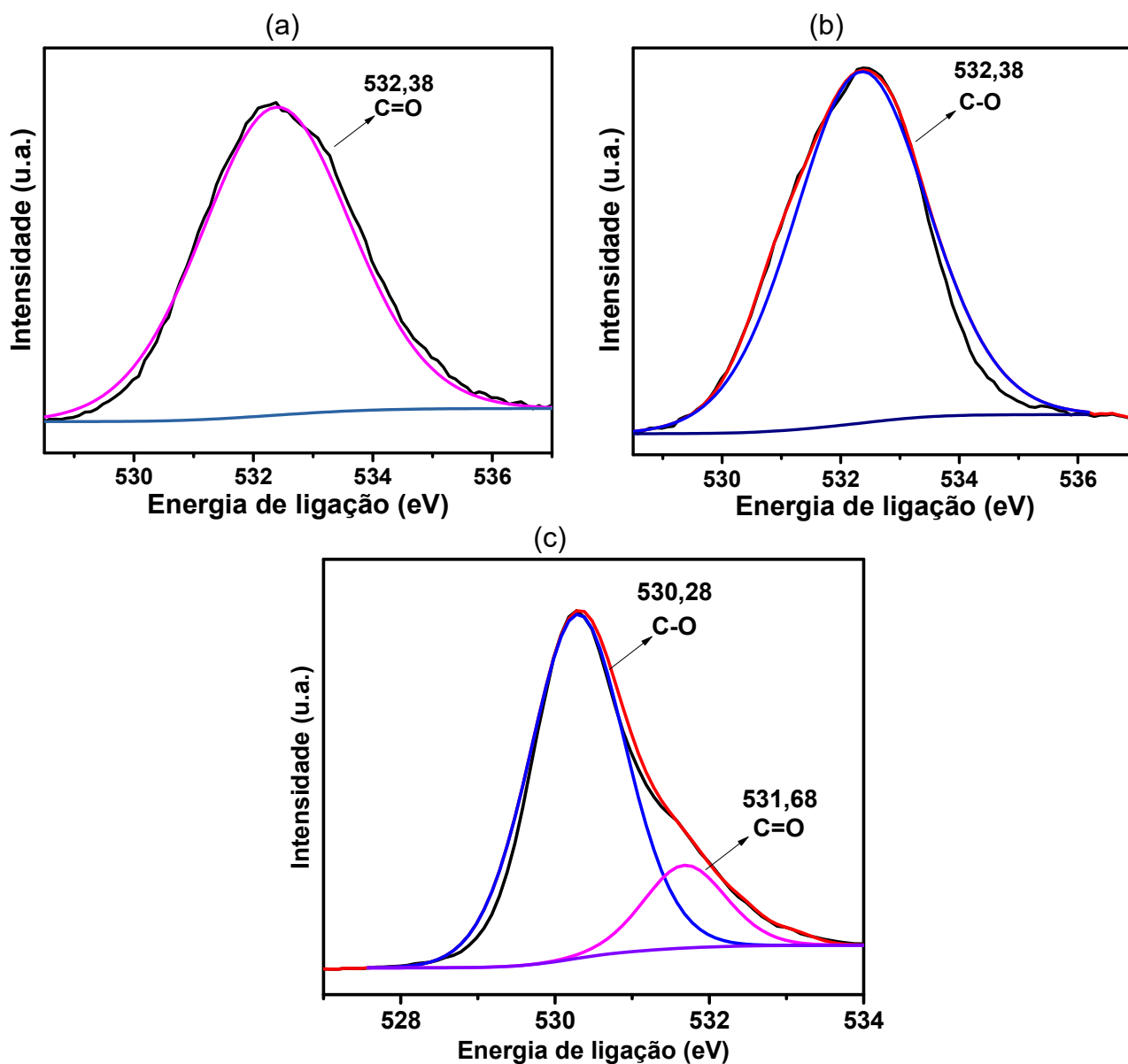


As Figuras 45(a-c) apresentam os espectros C 1s dos biocarvões de esterco bovino e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o primeiro pico, em 285 eV, está relacionado as ligações C-C/C=C/C-H de aromáticos, estruturas gráficas e carbono sp^3 . O segundo pico, em ~286 eV, referente as ligações de hidroxila, carboxila ou éter (C-O). O terceiro pico, em ~288 eV, C=O de carbonila, carboxila de celulose [170,171,175,176]. Os

resultados obtidos pelo XPS são condizentes com as características dos espectros de FTIR.

As Figuras 46(a-c) apresentam os resultados referentes a presença de O 1s que foram analisados.

Figura 46 – Espectros de XPS do elemento O 1s das amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.

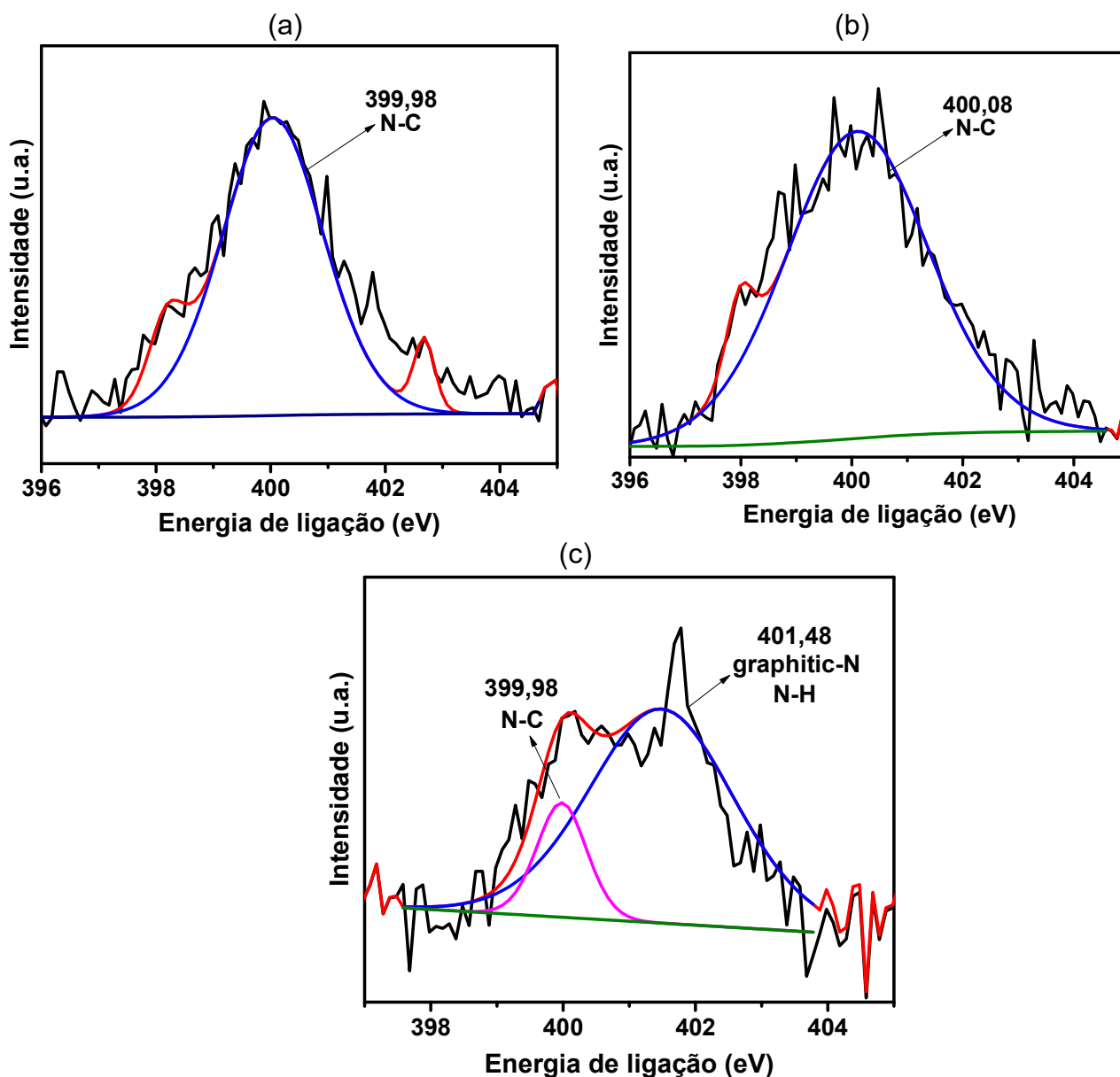


As Figuras 46(a-c) demonstram os espectros O 1s dos biocarvões de esterco bovino e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o primeiro pico para BE4 e BE5, e segundo pico para BE6, em 532 eV aproximadamente, está relacionado com as ligações C=O de ésteres, carbonilas

e ácidos carboxílicos. O primeiro pico no BE6, em 530 eV, representa as ligações C-O de éster, ácido carboxílico e hidroxila de álcool [63,177,178]. A diferença obtida entre o biocarvão de aguapé e esterco bovino pode ser explicada pela composição das biomassas explicadas anteriormente nas análises de TG e dTG. O esterco bovino não contém apenas hemicelulose, celulose e lignina, mas também uma grande quantidade de extrativos (por exemplo, proteínas, amidos, lipídios, açúcares, etc.) [158,160].

As Figuras 47(a-c) apresenta os resultados referentes a presença de N 1s que foram investigados.

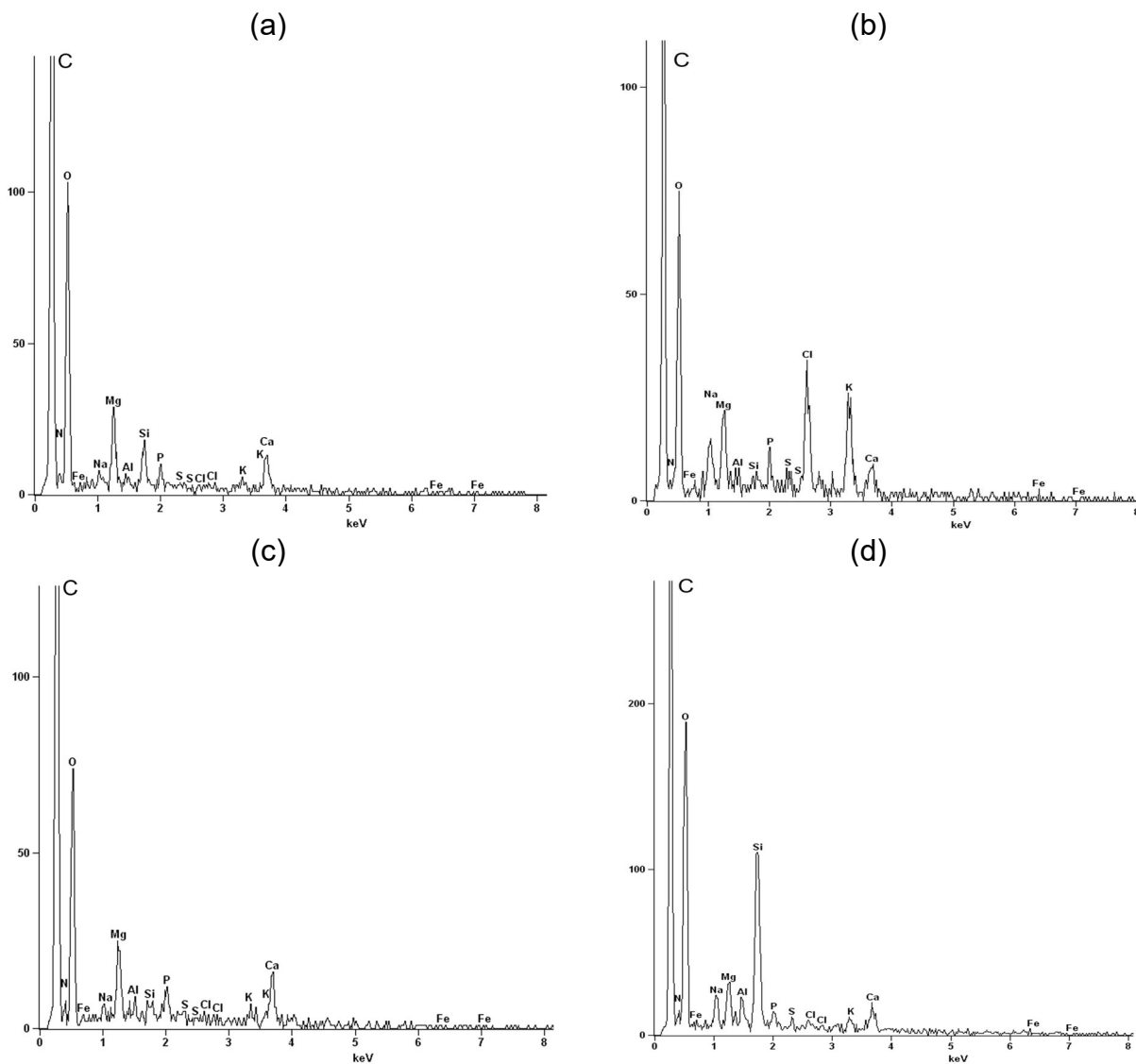
Figura 47 – Espectros de XPS do elemento N 1s das amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.



As Figuras 47(a-c) demonstram os espectros N 1s dos biocarvões de esterco bovino e sua energia de ligação correspondente. Após a deconvolução, o primeiro pico, em ~399 eV, relaciona-se a ligação N-C, correspondente a nitrila ou imina. Enquanto que para o BE6, em 401 eV, está relacionado com as ligações N-H de grupo amina [170,179]. Os dados obtidos podem ser relacionados a análise elementar e corroboram com a razão molar N/C.

As análises de EDS e EDX foram utilizados para analisar a composição atômica dos biocarvões. As Figuras 48(a-f) demonstram os resultados das análises de EDS dos biocarvões.

Figura 48 - Análise de EDS para as amostras de (a) BA4, (b) BA5, (c) BA6, (d) BE4, (e) BE5 e (f) BE6.



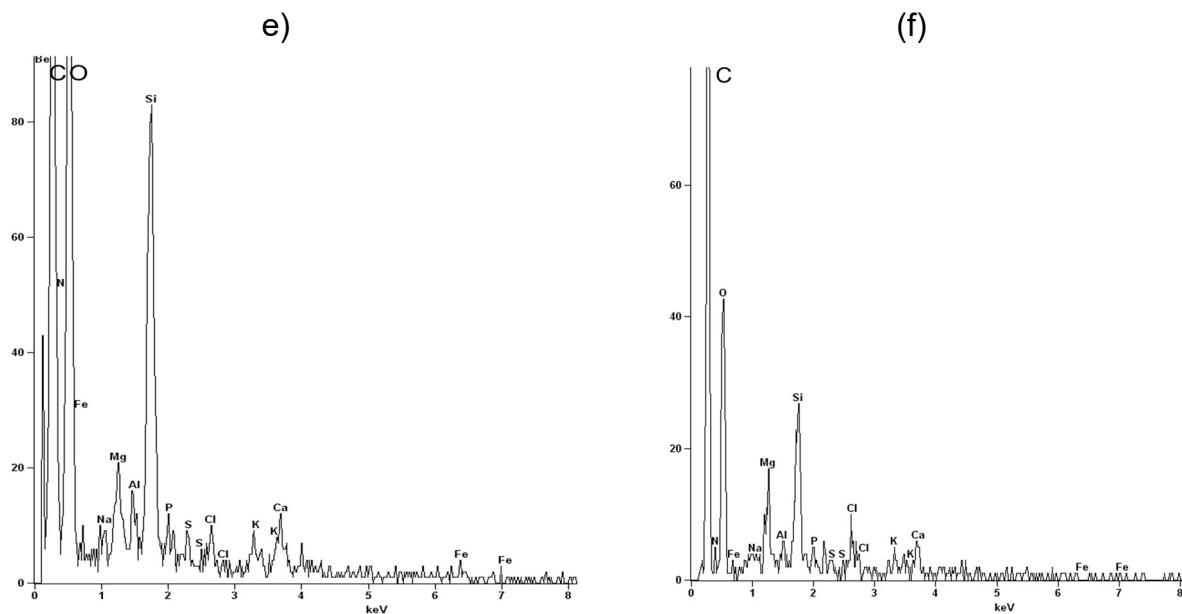


Tabela 17 - Dados de porcentagem de massa e atômica obtidos dos espectros de EDS para o BA4, BA5, BA6, BE4, BE5 e BE6.

Amostra/	Massa (%)									
Elemento	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si
BA4	0,14	1,53	0,05	0,00	1,42	2,91	0,74	1,49	0,15	0,42
BA5	0,41	7,29	0,17	0,00	1,53	4,51	0,72	1,77	0,29	0,94
BA6	0,62	8,01	10,07	2,63	10,88	3,80	2,88	2,81	0,82	3,01
BE4	0,63	2,91	0,84	0,74	1,25	1,88	0,38	0,82	0,43	9,78
BE5	0,67	4,47	0,81	0,74	1,48	2,11	0,43	0,81	0,52	12,35
BE6	1,04	5,41	3,06	2,86	2,44	3,33	1,66	1,12	0,64	12,58

Amostra/	Átomo (%)									
Elemento	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si
BA4	0,10	3,10	0,02	0,00	0,56	2,17	0,50	0,75	0,07	0,27
BA5	0,24	3,30	0,08	0,00	0,61	2,43	0,49	1,04	0,14	0,52
BA6	0,36	3,51	5,15	0,86	5,05	2,89	2,27	1,41	0,46	1,66
BE4	0,37	1,11	0,38	0,21	0,58	1,18	0,26	0,42	0,21	5,58
BE5	0,38	1,81	0,35	0,21	0,51	1,41	0,28	0,40	0,26	6,84
BE6	0,63	2,16	1,38	0,78	1,01	2,19	1,18	0,59	0,33	7,14

Tabela 18 - Dados de porcentagem de EDX para o BA4, BA5, BA6, BE4, BE5 e BE6.

Amostras/ Elementos	Ca	Cl	Fe	K	Mn	P	S	Si
BA4	0,74	0,19	0,10	0,41	0,03	0,16	0,08	0,03
BA5	0,85	0,23	0,14	0,54	0,03	0,27	0,08	0,14
BA6	1,07	0,68	0,17	0,68	0,03	0,29	0,10	0,29
BE4	1,00	4,08	0,05	2,90	0,03	0,40	0,14	3,45
BE5	1,63	4,25	0,08	3,65	0,04	0,44	0,40	5,49
BE6	1,69	4,74	0,15	3,91	0,07	0,49	0,48	5,68

As Figuras 48(a-f) e as Tabelas 17 e 18 apresentam a presença dos elementos Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Si. Segundo Ayanda *et al.* [119], a aguapé é composto geralmente por elementos como: C, Ca, Al, Na, Fe, K, Mg, O, P, S, Si e Zn, com C e O possuindo as maiores porcentagens, tornando-se uma boa fonte de biocombustível como matéria-prima. Os elementos C e P contribuíram principalmente para o revestimento de macromoléculas orgânicas [180]. Outros elementos químicos além de C e O são os contribuintes na formação de final resíduo de cinzas [181].

Segundo Font-Palma [125], o esterco bovino é uma boa fonte de nutrientes, como N, P, K, S e Mg, provenientes de dietas do gado, bem como outros oligoelementos. Os minerais presentes podem se manifestar na forma de óxidos, silicatos e/ou fosfatos [182,183]. Assim, observa-se que o aumento da temperatura de pirólise, acarreta em uma diminuição da intensidade dos picos de C e O, tanto do biocarvão de aguapé quanto de esterco bovino, corroborando com os resultados de carbono fixo e TG [118,148].

Os trabalhos da literatura [59,169,184,185] apontam que biomassas são fontes efetivas para preparar materiais carbonáceos dopados. Devido à estrutura tridimensional, com multicamadas porosas e autodopagem advindas da sua composição. Segundo Krishnamachari *et al.* [185] os heteroátomos não metálicos, como N e S recebem atenção significativa devido às propriedades de facilitação de carga com a construção de sítios ativos induzidos por defeitos para o processo de adsorção e dessorção de hidrogênio.

As análises de DRX objetivou uma investigação qualitativa dos componentes presentes nas amostras dos biocarvões. Assim, os difratogramas obtidos para as amostras BA4, BA5 e BA6 são ilustrados nas Figuras 49(a-c), enquanto a Tabela 19 apresenta as relações dos símbolos e dos compostos presentes na análise de DRX.

Figura 49 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de (a) BA4, (b) BA5 e (c) BA6.

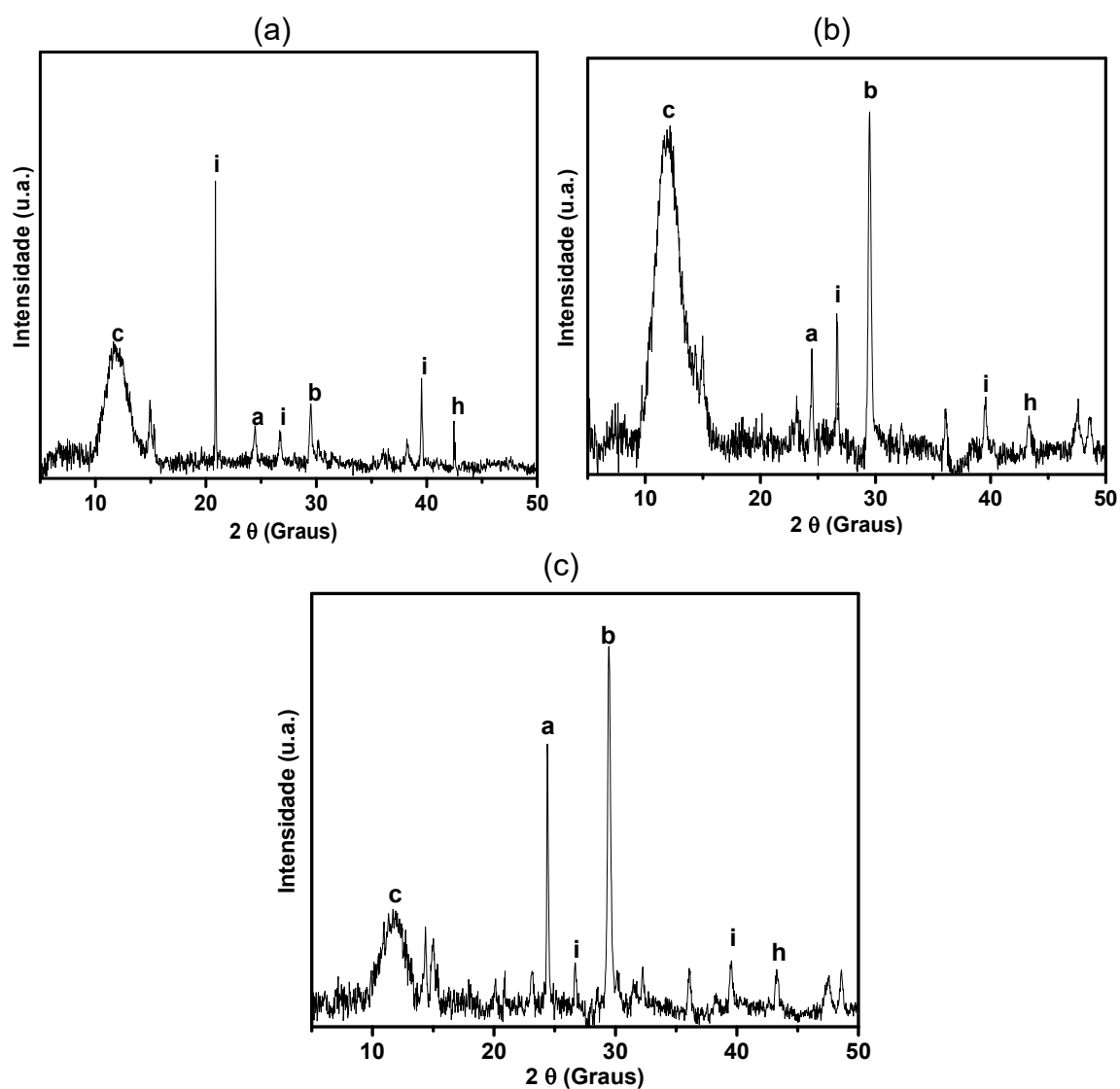


Tabela 19 – Relações dos símbolos e dos compostos presentes na análise de DRX.

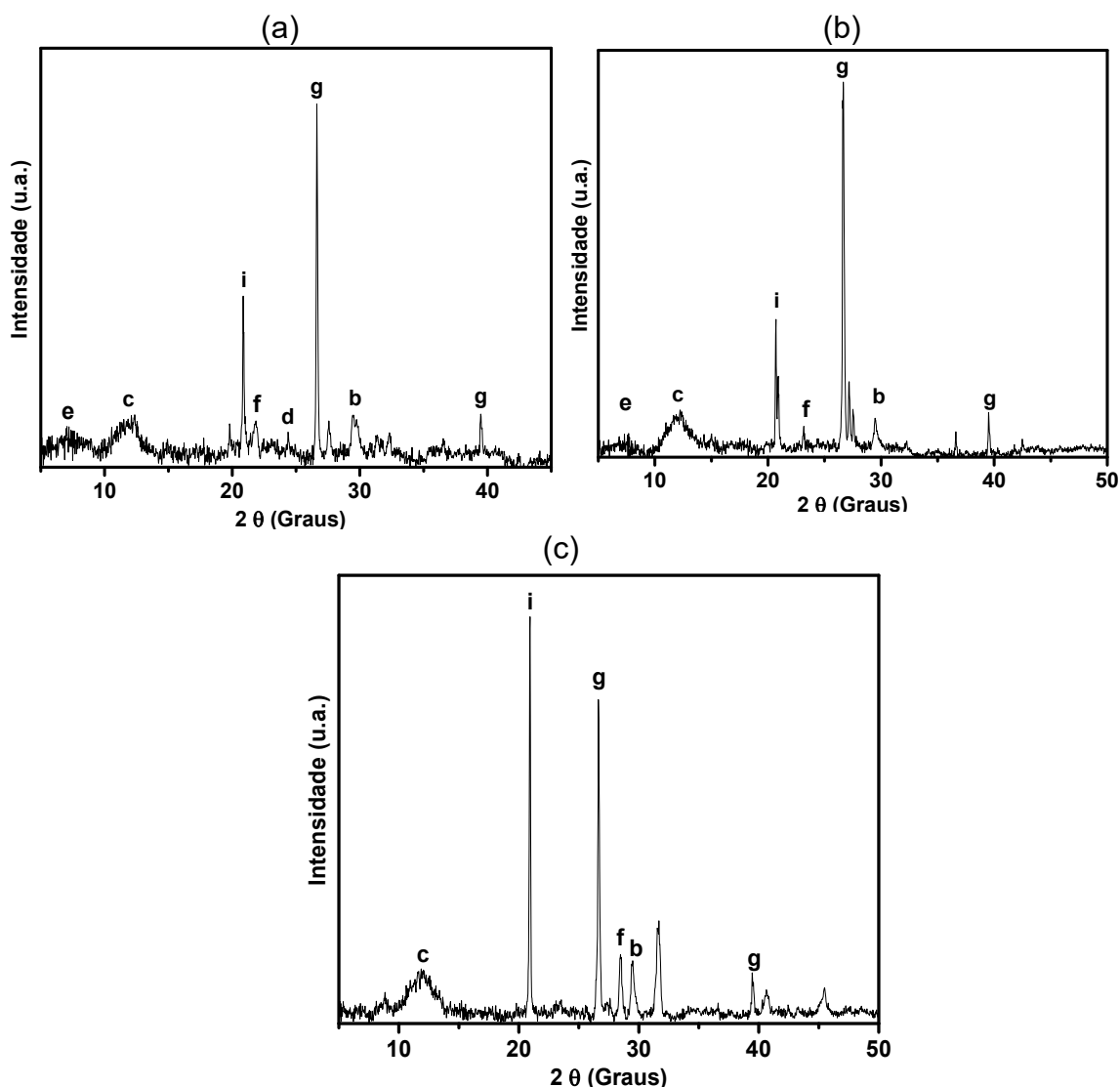
Símbolos	Compostos químicos
a	Al_2O_3
b	CaCO_3
c	Celulose e hemicelulose
d	KCl
e	KHCO_3
f	K_2SO_4
g	NaCl
h	MgO
i	SiO_2

Os difratogramas presentes nas Figuras 49(a-c) apresentaram um halo de fase amorfa entre $11,60^\circ$ e $12,15^\circ$ [186]. Uma maior intensidade desse pico é observada nos difratogramas obtidos para as amostras BA4, BA5 e BA6, devido à presença de pontes de hidrogênio entre as cadeias de celulose e forças de Van der Waals entre as moléculas de glicose na hemicelulose e na celulose [187]. Esses corroboram com os dados obtidos nas análises de TG e XPS.

Nos difratogramas referentes as amostras de BA4, BA5 e BA6, foi observado um pico em $24,5^\circ$ corresponde ao plano (011) de SiO_2 , os picos em $40,0^\circ$ e $26,5^\circ$ ao plano (002) de MgO e plano (012) de Al_2O_3 , respectivamente [188]. A presença de um pico em $29,5^\circ$ corresponde ao plano (104) do CaCO_3 [149]. Segundo Emam *et al.*, os dois picos em $15,0^\circ$ e $21,5^\circ$ indicam a estrutura cristalina da celulose [189]. Nas Figuras 49(b-c), observa-se um pico em $29,5^\circ$, referente a CaCO_3 , produzido durante a conversão térmica da biomassa, o Ca presente em sua estrutura atua como um precursor na formação desse composto [188]. Os dados obtidos relacionam-se com os resultados de cinzas, o terceiro estágio do TG e XPS.

Os difratogramas obtidos para as amostras de esterco BE4, BE5 e BE6 são ilustrados nas Figuras 50(a-c), enquanto a apresenta as relações dos símbolos e dos compostos presentes na análise de DRX.

Figura 50 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.

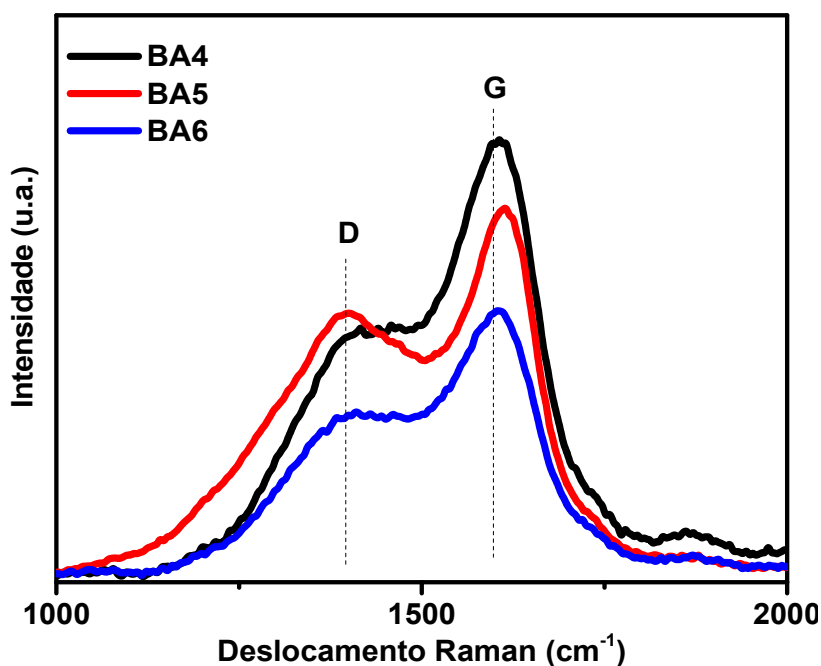


Em relação ao BE4, BE5 e BE6 (Figuras 50(a-c)), observou-se a presença de cristais minerais, picos em $20,9^\circ$ e $26,6^\circ$ indicam quartzo (SiO_2) em resíduos de esterco bovino, o pico agudo e intenso indica que o quartzo estava cristalizado e que seu teor era alto. Os picos em $28,0^\circ$ e $41,0^\circ$ foram atribuídos à presença de silvita (KCl) [156]. Composições minerais semelhantes com picos mais nítidos e intensidades mais altas foram observadas, incluindo calcinita (KHCO_3 , $7,0^\circ$), quartzo (SiO_2 , $20,9^\circ$), halita (NaCl , $23,6^\circ$) e carbonato de cálcio (CaCO_3 , $29,7^\circ$). O aumento da temperatura de pirólise acarretou no aumento da intensidade dos picos, devido ao aumento do conteúdo mineral, especialmente o teor de calcinita, halita e carbonato de cálcio [190–192]. As análises corroboram com os

dados de cinzas, o terceiro estágio do TG e XPS, principalmente para o biocarvão de esterco bovino.

As análises das amostras de biocarvão de aguapé (BA4, BA5 e BA6) por espectroscopia Raman estão apresentadas na Figura 51. Através dessa objetivou investigar a característica dos defeitos na estrutura gráfica e a vibração da ligação dos átomos de carbono com hibridização sp^2 .

Figura 51 - Espectros Raman das amostras de BA4, BA5 e BA6.



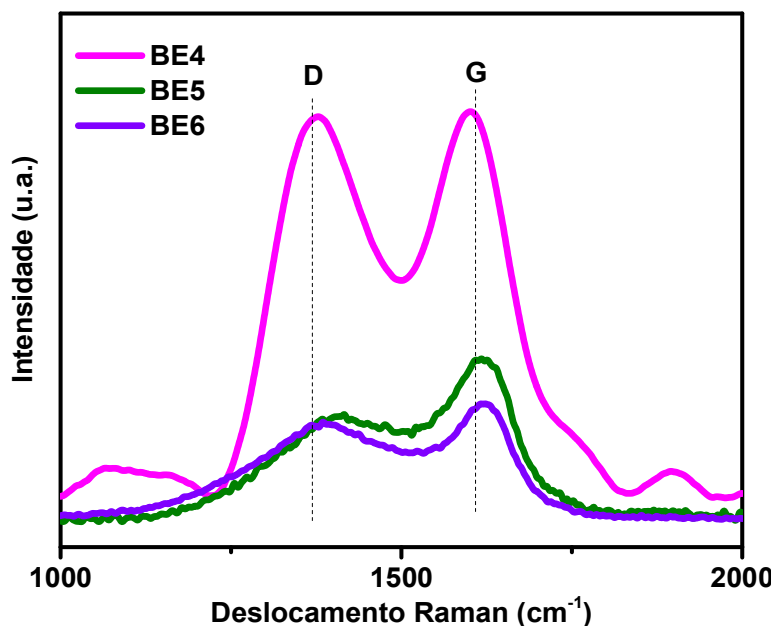
A partir dos espectros de Raman dos biocarvões apresentados na Figura 51, foram observados a presença da banda D, característica dos defeitos na estrutura gráfica, atribuídas as características de microestruturas gráficas desordenadas induzidas por defeitos, relacionadas às vibrações dos átomos de carbono hibridização sp^3 e sp . A banda G corresponde à vibração da ligação dos átomos de carbono com hibridização sp^2 , indicando a existência de estrutura gráfica nanocristalina. Além disso, foi estudado a desordem das estruturas formadas pelos processos de oxidação e redução, por meio da razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G). Os resultados da razão superiores a 1, configuram uma maior desordem estrutural das folhas, os valores inferiores a 1, representa uma estrutura mais organizada (Tabela 20) [193].

Tabela 20 - Valores das bandas D e G e as respectivas relações I_D/I_G .

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
BA4	1430	1608	0,89
BA5	1400	1614	0,87
BA6	1405	1604	0,87

Os resultados da Tabela 20 demonstram que o aumento da temperatura de pirólise, nas amostras de BA4, BA5 e BA6 não houve uma redução expressiva nos valores da relação I_D/I_G , o que implica em hibridação sp^2 com alto grau de grafitização, como constatado com a banda C=C na análise de FTIR. Essa característica implica que pode haver sítios mais ativos, o que por sua vez facilita o comportamento de transferência de carga em microestruturas de carbono [7,193].

As análises das amostras de biocarvão de esterco bovino (BE4, BE5 e BE6) por espectroscopia Raman, estão apresentadas na Figura 52 e Tabela 21.

Figura 52 - Espectros Raman das amostras de BE4, BE5 e BE6.**Tabela 21** - Valores das bandas D e G e as respectivas relações I_D/I_G .

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
BE4	1365	1612	0,85
BE5	1416	1617	0,87
BE6	1384	1463	0,94

As amostras de BE4, BE5 e BE6 apresentaram a banda D, G e o aumento da relação I_D/I_G , com o aumento da temperatura de pirólise. Tais resultados implicam em materiais com maior grau de defeitos na estrutura grafitica e baixa grafitação [148,172,194]. As análises de Raman apontaram a presença de bandas de grupos orgânicos com carbono sp^3 e sp . O que acarreta no aumento da desordem estrutural e na formação de cavidades [195]. Essas características são essenciais para melhorar a condutividade, aumentando a área superficial específica, fornecendo canais iônicos rápidos e maiores áreas de superfícies ativas

As análises de Raman para os biocarvões corroboram com a degradação dos materiais observada nos resultados de TG, análise imediata e DRX. A partir dessas informações, os estudos das caracterizações de superfície foram realizados para avaliar a topologia e morfologia, que são fundamentais para a produção de H_2 .

4.1.2 Caracterização de superfície

As análises de MEV foram realizadas para obter informações sobre topografia e morfologia dos biocarvões [196,197]. As imagens do BA4, BA5 e BA6 estão apresentadas nas Figuras 53(a-c) e para BE4, BE5 e BE6 estão nas Figuras 54(a-c).

Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 3000x (a) BA4; (b) BA5 e (c) BA6.

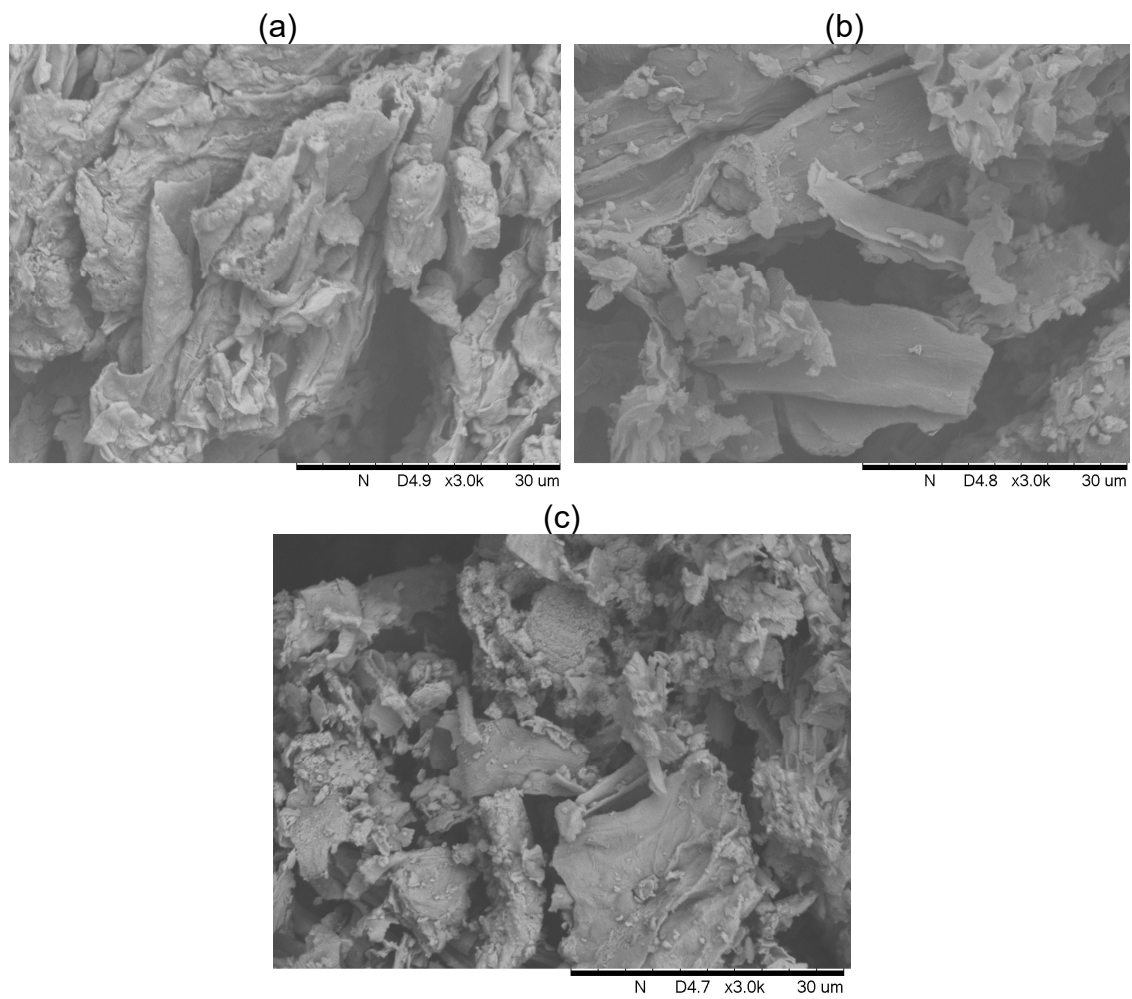
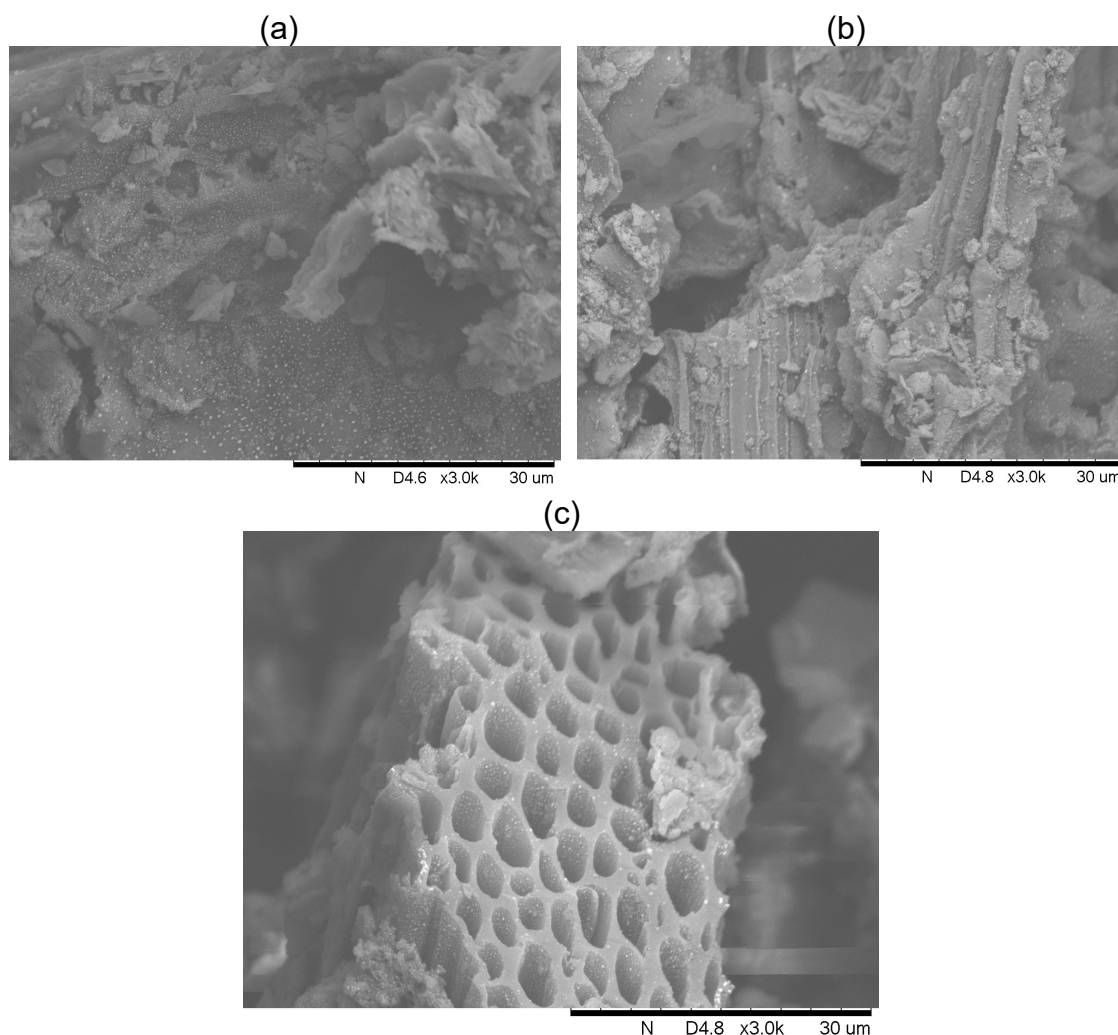


Figura 54 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 3000x (a) BE4; (b) BE5 e (c) BE6.



Observa-se por meio das imagens obtidas por MEV obtidas para as amostras analisadas, uma topologia não homogênea com o aumento da temperatura de pirólise. Em temperaturas mais baixas, a textura do material mostra aglomeração devido a presença dos compostos de lignocelulose, como foi observado na análise de TG e DRX. No entanto, esses compostos são degradados em temperaturas de pirólise mais elevadas, o que acarreta nas estruturas fragmentadas, como constatado na análise de Raman [12,17,18].

Esse aumento da temperatura de pirólise que resultou em estruturas mais fragmentadas, pode estar relacionado às substâncias voláteis que são liberadas durante o processo de pirólise, resultando na formação de cavidades no biocarvão (Figura 54(c)). Essa relação foi constatada pela redução dos resultados dos voláteis à medida que a temperatura aumenta, nas análises

imediatas. Esse fenômeno pode tornar o biocarvão um catalisador potencial, proporcionando uma melhor distribuição de elétrons, ajuste da dispersão e maior estabilidade do catalisador. Além disso, esses fatores podem ser aprimorados pela inserção de heteroátomos para formar novos sítios ativos, o que resulta em uma melhoria no desempenho catalítico e eletroquímico, como evidenciado pelas análises de EDS [140,148,156,198].

Os resultados obtidos pelas análises de adsorção e dessorção de N_2 possibilitaram determinar a área superficial, volume e diâmetro dos poros das amostras de biocarvões de aguapé (Figuras 55(a-c)), os biocarvões de esterco bovino (Figuras 56(a-c)) e os dados de área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de biocarvões (Tabela 22).

Figura 55 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para as amostras (a) BA4; (b) BA5 e (c) BA6.

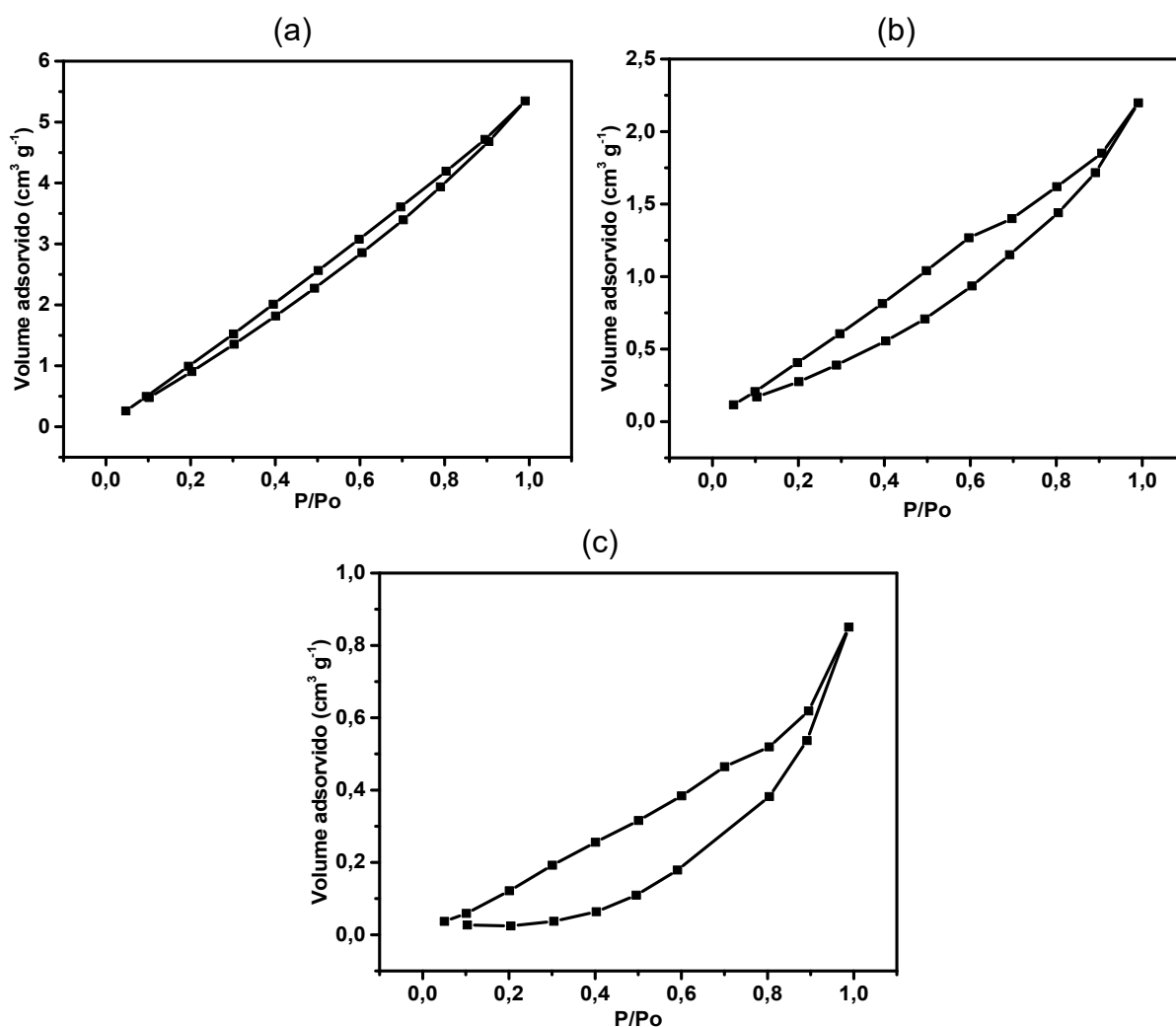


Figura 56 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para as amostras (a) BE4, (b) BE5 e (c) BE6.

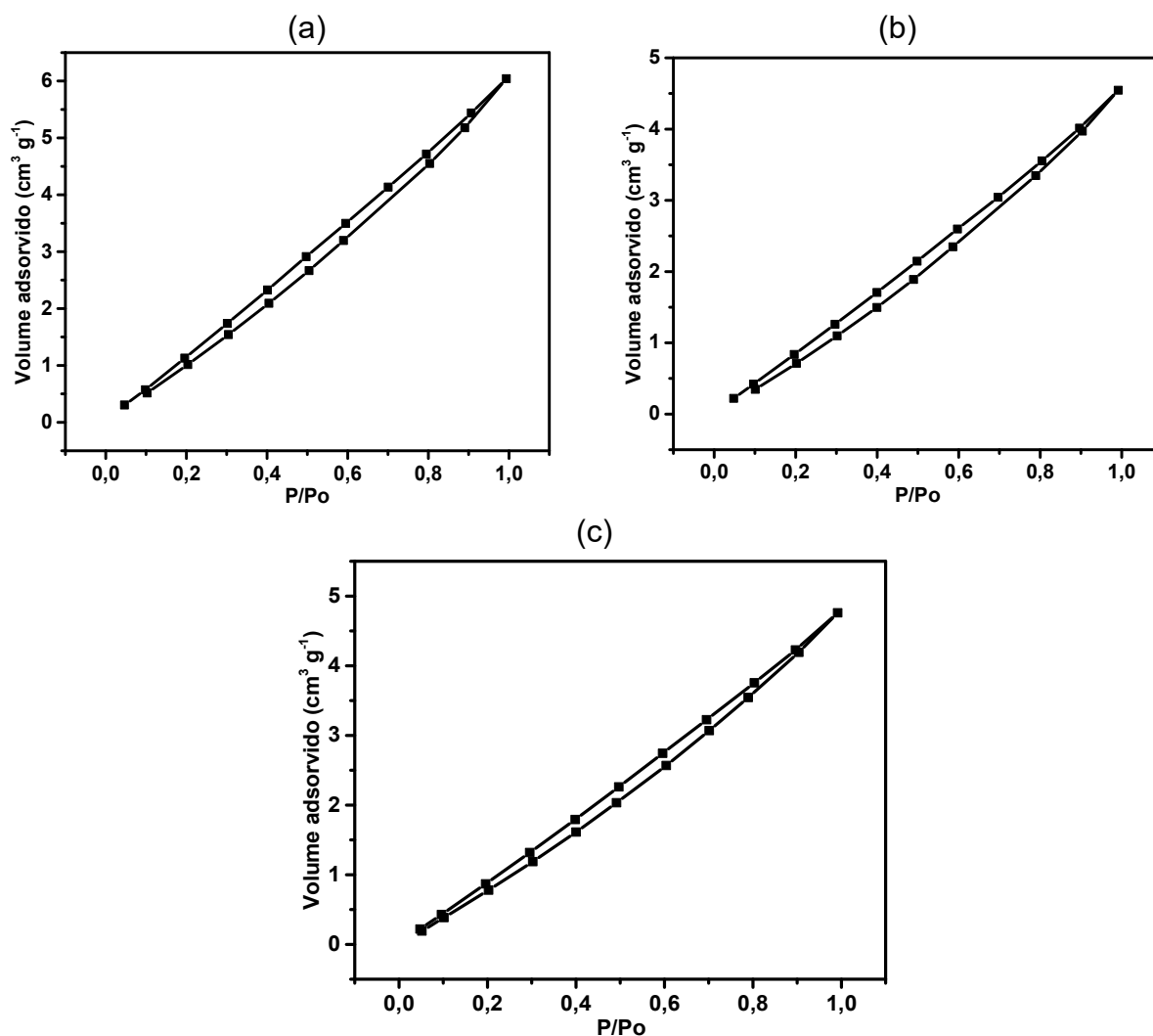


Tabela 22 - Dados de área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras de biocarvões.

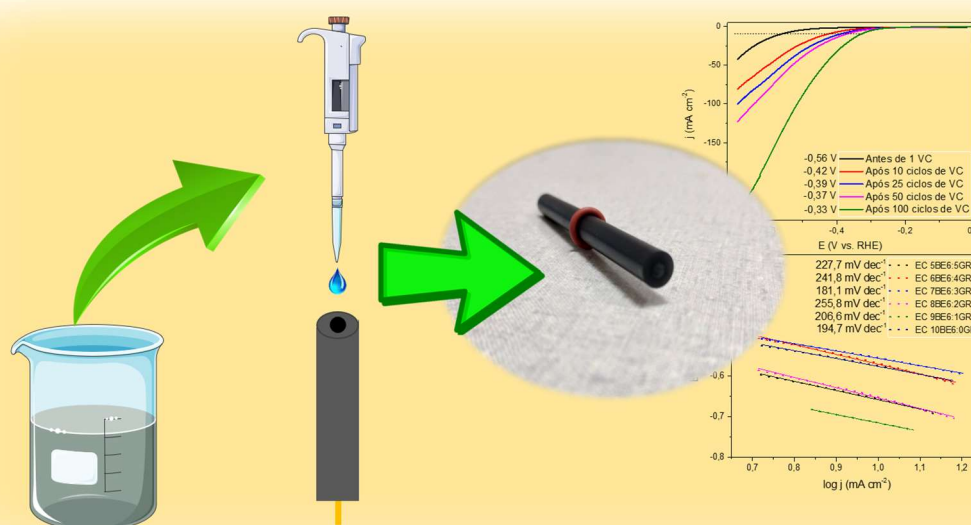
Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do Poros (nm)
BA4	334	0,299	1,81
BA5	155	0,146	1,80
BA6	39	0,046	1,82
BE4	470	0,424	1,81
BE5	397	0,359	1,81
BE6	345	0,298	1,81

As Figuras 55(a-c) revelam a diminuição do volume adsorvido de gás com o aumento da temperatura de pirólise, o que representa um menor volume de poros. Enquanto nas Figuras 56(a-c), constata-se uma menor variação do volume adsorvido [199]. O que apontam características de materiais porosos devido as isotermas obtidas em materiais microporosos com uma largura de poro inferior a 2 nm [182]. O trabalho de Azargohar e Dalai [200] classifica essa histerese do tipo IV, essa está relacionada com a formação de mesoporos.

Na Tabela 22 é possível observar que o aumento da temperatura de pirólise, diminui a área superficial, volume e diâmetro de poros, mais expressivamente nos biocarvões de aguapé. A capacidade de adsorção de N₂ indica a formação de poros [148], pode-se constatar com os resultados que a área de superficial diminuiu devido ao aumento do teor de cinzas com o aumento das temperaturas de pirólise [201]. Mesmo com a redução dos poros, as cinzas são sais inorgânicos, que agregam na capacidade eletrocatalítica para evolução de hidrogênio.

Os resultados de caracterização estrutural e de superfície permitiram avaliar as principais propriedades dos biocarvões de aguapé e esterco bovino. Esses dados inferem que os materiais podem ser aplicados no processo de produção de hidrogênio devido a sua composição e morfologia. A partir disso, os capítulos 4.2, 4.3 e 4.4 dessa tese, focam na aplicação dos biocarvões em diferentes eletrodos.

4.2 Evolução de hidrogênio utilizando carbono vítreo modificado com biocarvão



Materials Chemistry and Physics

Volume 333, 1 March 2025, 130351



Cattle manure biochar-based electrode applied in electrocatalytic low-carbon hydrogen evolution reactions

Michael D.S. Monteiro ^a✉, Marcos V.Q. dos Santos ^a✉, Wandson dos S. de Almeida ^a✉,
José F. Santos ^a✉, Tarcísio Martins ^b✉, Alberto Wisniewski ^b✉, Eliana Midori Sussuchi ^a✉

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130351>

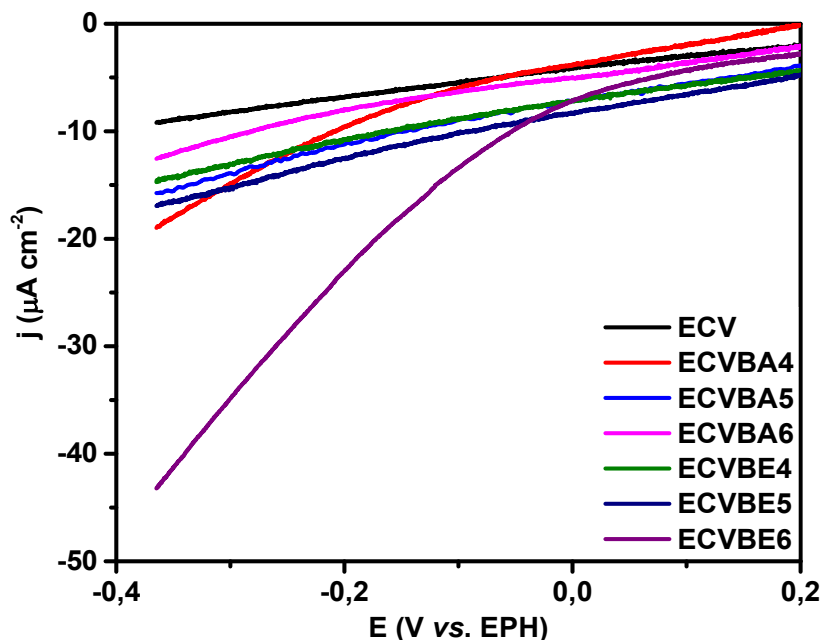
Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises de evolução de hidrogênio utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com os biocarvões de aguapé e esterco bovino. Esse capítulo apresentará os estudos iniciais para compreensão do efeito do meio, da composição, tipos de eletrólitos, velocidade de varredura, entre outros.

Os resultados das otimizações eletroquímicas e estudos da HER aqui presentes serão correlacionados com as demais técnicas de caracterização realizadas.

4.2.1 Eletrodos de carbono vítreo modificados com Nafion[®]/biocarvão

As análises da HER foram obtidas através do levantamento das condições experimentais para estabelecer os parâmetros iniciais das análises. Optou-se por utilizar a voltametria de varredura linear (VL) para avaliar a capacidade para a reação de evolução de hidrogênio em meio básico. Para este estudo foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo não modificado (ECV) e modificado com os biocarvões de aguapé (ECVBA4, ECVBA5 e ECVBA6) e de biocarvão de esterco bovino (ECVBE4, ECVBE5 e ECVBE6). Assim, inicialmente um fluxo de N₂ foi utilizado para retirar o O₂ dissolvido na solução eletrolítica, para não interferir nas análises (Figura 57).

Figura 57 - Voltamogramas de VL empregando o ECV não modificado e modificado com biocarvão de aguapé (ECVBA4, ECVBA5 e ECVBA6) e de esterco bovino (ECVBE4, ECVBE5 e ECVBE6), em solução de NaOH 7,50 mol L⁻¹; $v_m = 30,00 \mu\text{L}$ e velocidade de varredura (v) = 5,0 mV s⁻¹.

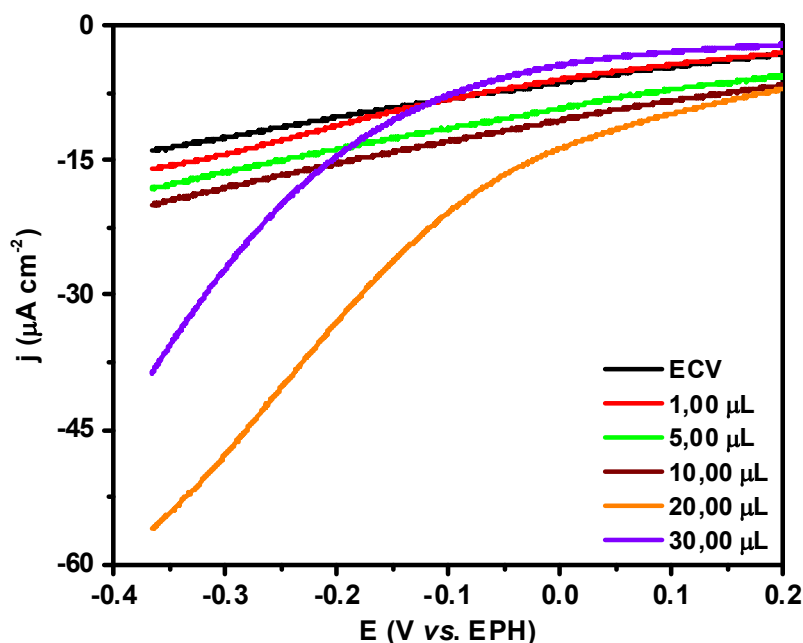


Na Figura 57 observa-se que dentre os modificantes utilizados, o eletrodo modificado biocarvão de esterco bovino pirolizado a 600 °C (ECVBE6) apresenta a maior densidade de corrente (j) e o menor sobrepotencial (η), em relação ao eletrodo não modificado (ECV). A relação dos valores η dos eletrodos analisados permite comparar a capacidade para catalisar a HER [135]. Esse fator é primordial para a escolha do melhor modificante, sendo observado um menor η em relação ECV (eletrodo não modificado) na HER [11].

O resultado obtido pode ser explicado em relação à temperatura de pirólise, que é essencial para obter um material carbonáceo estruturado e com cavidades, o que indica alta área de superfície específica, além de oferecer canais iônicos rápidos e de grandes áreas de superfície ativas, o que foi observado nas análises de BET e MEV. Os microporos podem ser considerados como os locais de absorção de carga e as maiores cavidades podem atuar como as vias de transporte de íons. A estrutura espacial da amostra apresenta muitas vantagens para aplicações na HER [59,114]. Além desse critério, o biocarvão BE6 apresenta uma maior presença de espécies que auxiliam na catálise, como observado nas análises de EDS, EDX, XPS e DRX.

As otimizações das condições de análises foram realizadas para se obter uma maior atividade dos modificantes nesses eletrodos. Portanto, foi estudado o volume de solução contendo o biocarvão (v_m) depositada sobre a superfície do eletrodo (Figura 58), para averiguar a influência do v_m no sobrepotencial da HER.

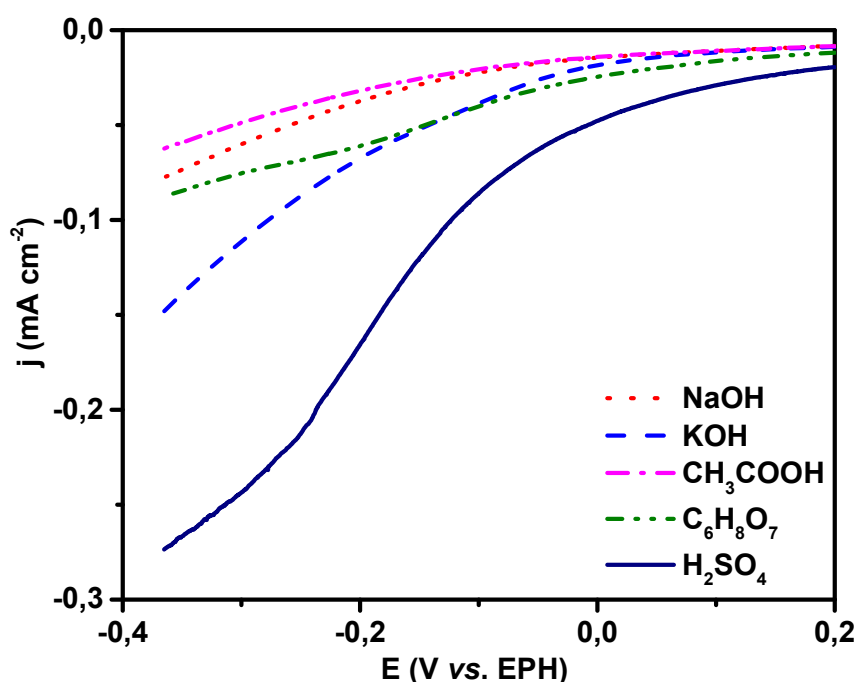
Figura 58 - Voltamogramas de VL empregando o ECV modificado com biocarvão de esterco bovino (ECVBE6) em solução de NaOH 7,50 mol L⁻¹; $v_m = 1,00$ a 30,00 μ L e $v = 5,0$ mV s⁻¹.



Os voltamogramas ilustrados na Figura 58 mostram que à medida que se aumenta o volume de v_m , há um aumento da densidade de corrente (j), até a quantidade de $v_m = 20,00 \mu\text{L}$, que apresentou o maior valor de j e uma diminuição do η . Sendo que, um volume maior de modificante ocorre um decréscimo desses valores. Esse resultado pode ser explicado, devido ao biocarvão apresentar uma menor capacidade de transferência de elétrons em comparação com os metais, assim o aumento do v_m sobre a superfície do eletrodo pode acarretar na diminuição do η e do j [59].

Após os resultados obtidos com a otimização do v_m , foi realizado o estudo com diferentes soluções eletrolíticas para analisar a influência na HER (Figura 59).

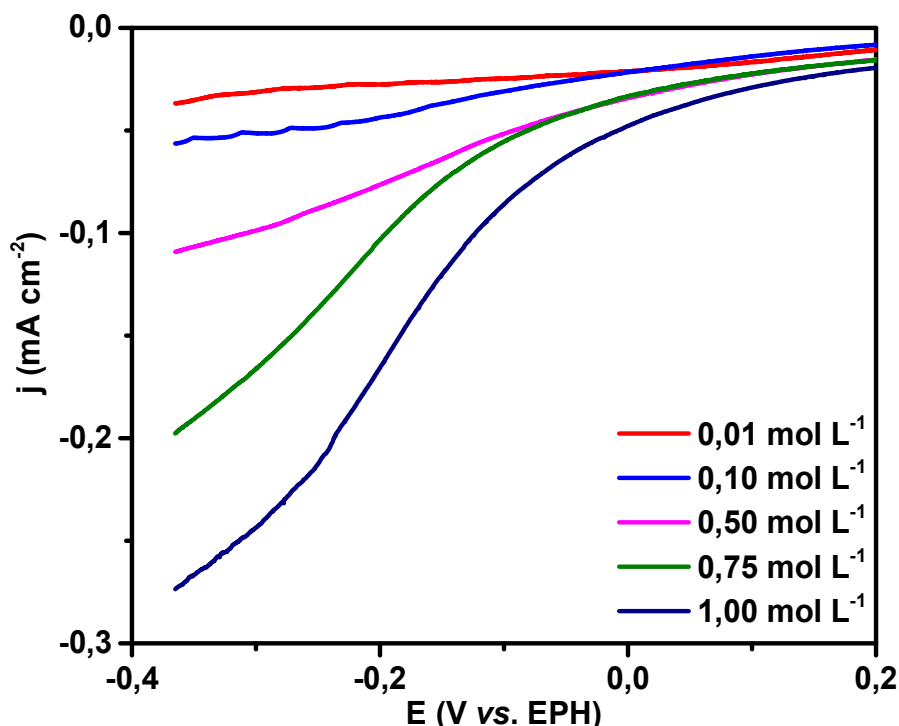
Figura 59 - Voltamogramas de VL empregando o ECVBE6, em hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido acético (CH_3COOH), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e ácido sulfúrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$; $v_m = 20,00 \mu\text{L}$ e $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.



Na Figura 59, pode-se constatar que a solução eletrolítica do meio influencia na HER, pois o processo pode ocorrer, via redução do próton (H_3O^+) ou da H_2O [44]. Ambos envolvem uma série de etapas elementares presentes nas Figuras 10 e 11. Como mencionado anteriormente, a j da HER alcalina na maioria dos metais catalisadores são duas ou três vezes menores em magnitude do que em soluções ácidas. Pois, a ausência do H_3O^+ exige que a HER se inicie pela quebra da ligação da molécula de H_2O para gerar os prótons [44].

Diante dos resultados obtidos de otimização do eletrólito, foi realizado o estudo para observar a influência de diferentes concentrações de ácido sulfúrico na HER (Figura 60).

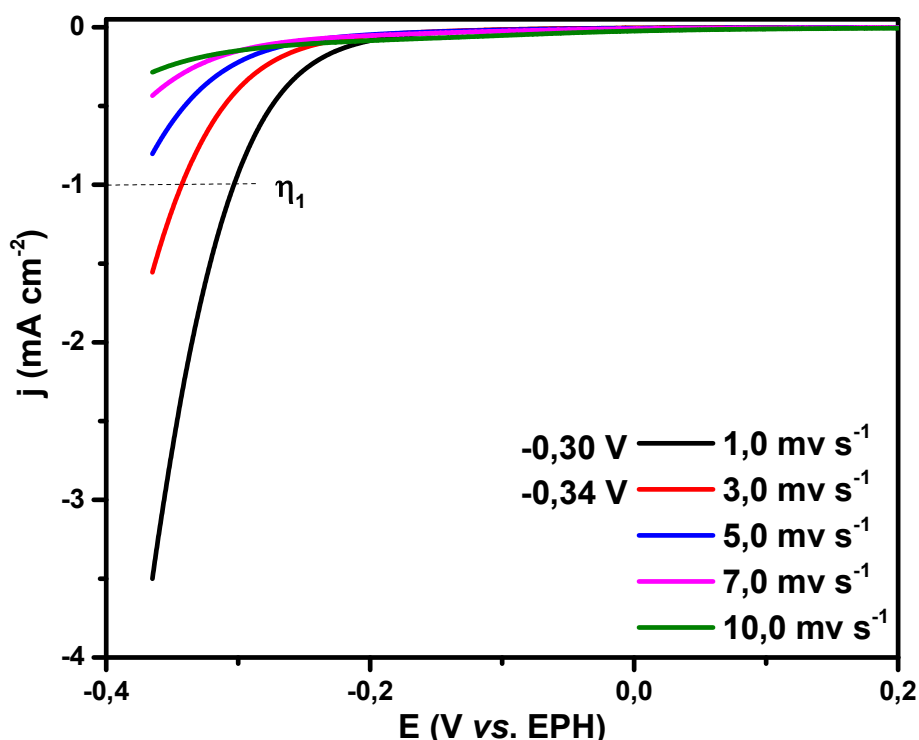
Figura 60 - Voltamogramas de VL empregando o ECVBE6, em H_2SO_4 (0,01; 0,10; 0,50, 0,75 e 1,00 mol L^{-1}); $v_m = 20,00 \mu\text{L}$ e $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.



Na Figura 60, observa-se que a variação da concentração do meio ácido influenciou nos resultados obtidos, devido ao processo iniciar-se com a adsorção dos íons H_3O^+ na superfície do eletrodo modificado [21]. Com a maior concentração de H_3O^+ no meio eletrolítico, segundo a literatura, os prótons serão transportados através do eletrólito para o cátodo, resultando na HER, o qual ocorre a reação de redução na presença dos elétrons [13]. Dessa forma, foi escolhido a concentração de 1,00 mol L^{-1} de H_2SO_4 , devido a concentração estar próxima as relatadas na literatura [59,202,203] e permitir um estudo mais efetivo do processo da HER.

Após essa etapa, foi realizado um estudo com a finalidade de observar a influência da velocidade de varredura (v), como demonstrado na Figura 61. Assim, a taxa de velocidade de varredura do experimento controla a velocidade com que o potencial aplicado é analisado [39,133].

Figura 61 - Voltamogramas de VL empregando o ECVBE6, em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} ; $v_m = 20,00 \mu\text{L}$ e $v = 1,0, 3,0, 5,0, 7,0$ e $10,0 \text{ mV s}^{-1}$.

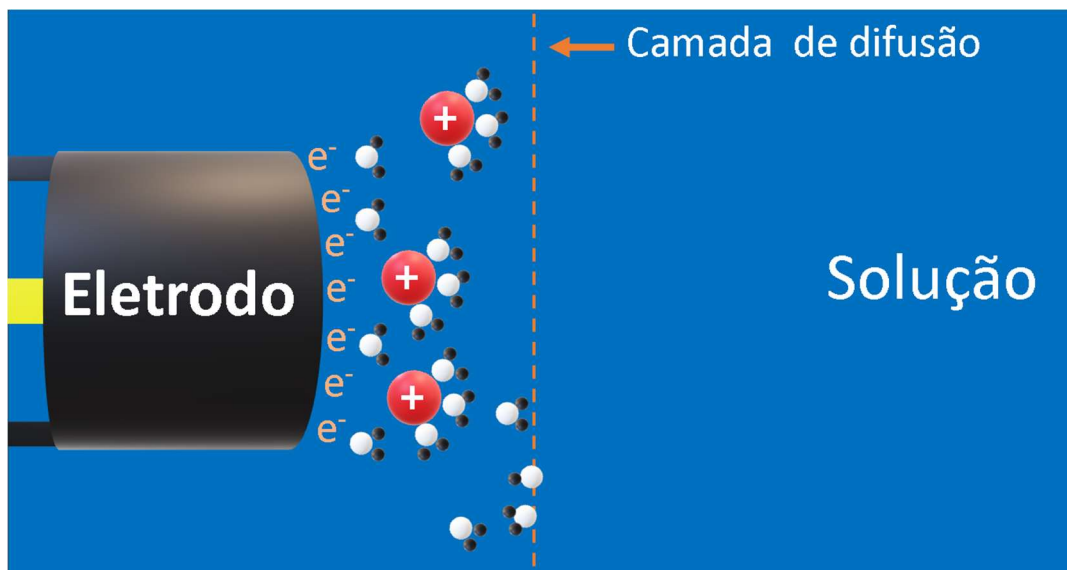


A Figura 61 apresenta o estudo de velocidade de varredura, para essa avaliação na HER foi utilizado o η_1 , pois esse é frequentemente chamado de "η de início", que indica o sobrepotencial inicial de HER [135]. Assim, na Figura 61 pode-se observar que a diminuição da v acarretou o aumento da j e diminuição do η_1 , para $-0,30 \text{ V}$ (vs. EPH) em $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Os métodos eletroanalíticos são baseados na mensuração de propriedades elétricas, por meio de fenômenos nos quais uma espécie redox interage fisicamente e/ou quimicamente com outros componentes do meio ou interface do eletrodo. A transferência de carga e, conseqüentemente, as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução, resultando na geração de corrente elétrica. A corrente total é composta por duas componentes: a corrente faradáica, que está relacionada com a reação de oxirredução da espécie de interesse no eletrodo, e a corrente capacitiva, que corresponde à corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica presente na interface eletrodo/solução. É importante ressaltar que uma maior velocidade de varredura resulta em uma contribuição maior da corrente capacitiva. Assim, as taxas de varredura mais rápidas levam a uma diminuição

no tamanho da camada de difusão, ou seja, a região interfacial (eletrodo/solução), o que pode estar afetando na quantidade de espécies H_3O^+ disponível na superfície do eletrodo, acarretando num menor valor de j e maior η_1 (Figura 62) [39,133].

Figura 62 – Representação da camada de difusão.



Fonte: Autoria própria.

O estudo da proporção do material modificante presente na suspensão (v_m) foi variado para analisar a influência na HER. A Figura 63 demonstra as análises da variação da proporção de água na composição da suspensão. A Tabela 23 está representado a comparação das composições dos eletrodos de ECV descritos na literatura e o otimizado nesse trabalho.

Figura 63 - Voltamogramas de VL empregando o ECVBE6 com 360 e 720 μL de água no v_m , em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} ; $v_m = 20,00 \mu\text{L}$ e $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$; com η_{10} .

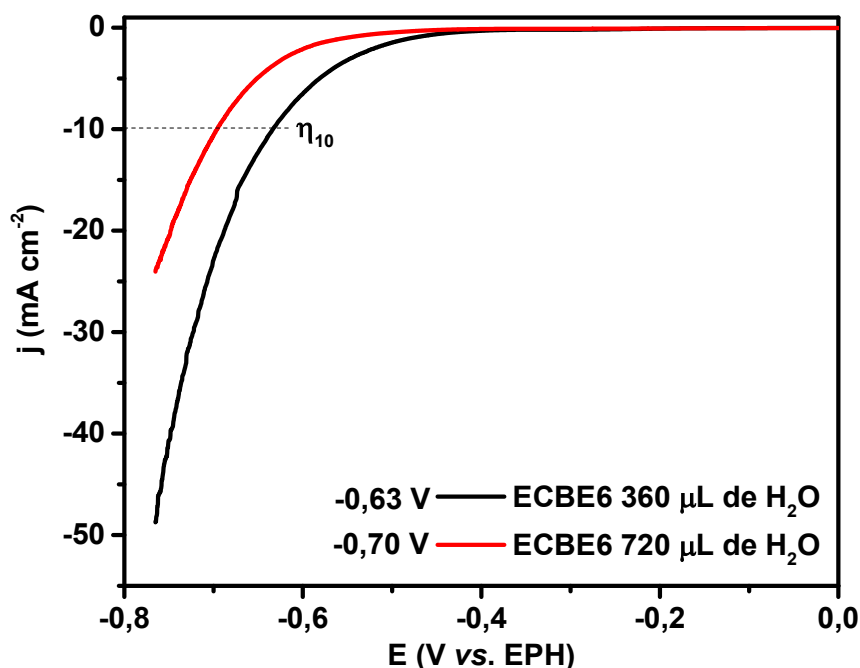


Tabela 23 - Comparação das composições dos modificantes dos ECV da literatura e desse trabalho.

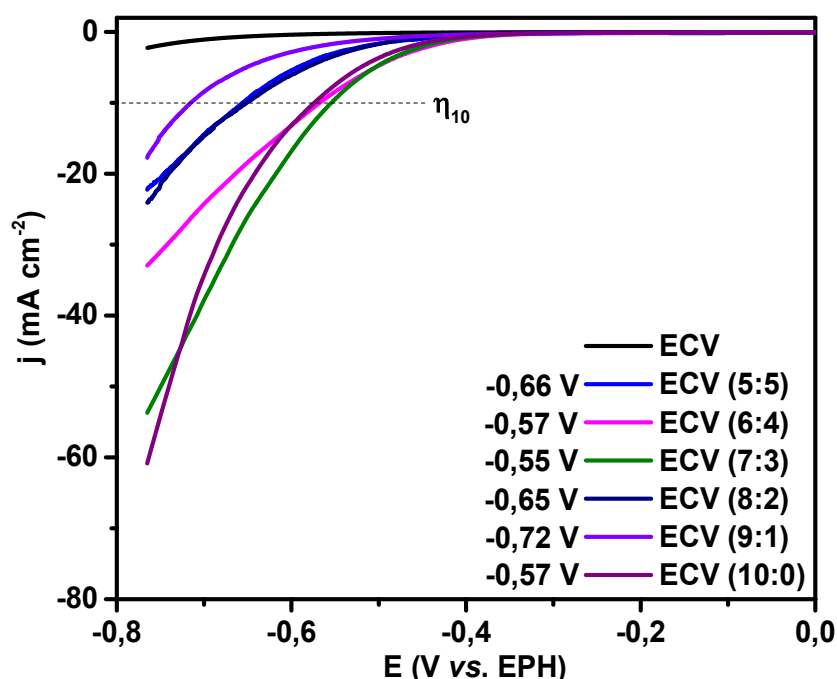
Nafion [®] (μL)	Água (μL)	Etanol ou isopropílico (μL)	Modificante (g)	Referência
10,00	490,00	500,00	0,0050	[146]
30,00	750,00	250,00	0,0050	[114]
30,00	720,00	250,00	0,0050	[140]
20,00	750,00	250,00	0,0100	[143]
40,00	760,00	200,00	0,0050	[144]
30,00	360,00	250,00	0,0050	Este trabalho

Através dos resultados expressos na Figura 63 e na Tabela 23, observou-se que a diminuição da proporção de água presente na suspensão do modificante (v_m), acarretou no aumento da j e diminuição do η_{10} . O valor de η_{10} é comumente utilizado para comparar as atividades de vários catalisadores em HER. Relacionando o sobrepotencial para a HER ocorrer na densidade de 10 mA cm^{-2} [135]. A menor proporção de água em comparação com outros

trabalhos acarreta uma dispersão mais homogênea, afetando na proporção de material depositado no eletrodo.

A Figura 64 apresenta o estudo das otimizações das diferentes proporções biocarvão:grafite (BE6:GR) para analisar o aumento na eficiência da HER.

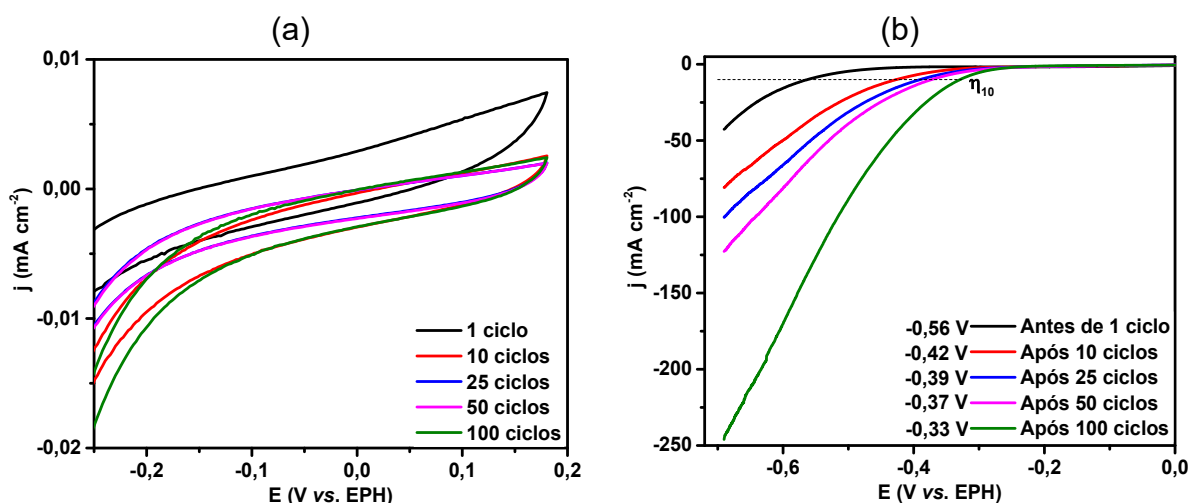
Figura 64 - Voltamogramas de voltametria linear empregando o ECVBE6 com diferentes proporções de BE6:GR, em H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$; $v_m = 20,00 \mu\text{L}$ e $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$.



Na Figura 6464 pode-se observar que a variação da proporção da composição do material influenciou no η_{10} da HER. A composição que apresentou o menor η_{10} foi ECV (7:3) ($\eta_{10} = -0,55 \text{ V}$ (vs. EPH)). A adição do grafite em pó objetivou aumentar a dispersão do material modificante e intensificar a capacidade do processo da HER. O grafite é composto por folhas de grafeno, uma forma alotrópica do carbono [204–207] que é organizada em uma monocamada plana de átomos com hibridização sp^2 [208–212]. O que resulta em suas propriedades eletroquímicas devido à morfologia, as características de material semimetálico e a estrutura especial da banda π - π^* [213]. A composição do eletrodo escolhido foi ECV (7:3) $\eta_{10} = -0,55 \text{ V}$ (vs. EPH) devido ao menor sobrepotencial apresentado e a maior homogeneidade da suspensão, o que acarretou eletrodos mais reprodutivos.

As Figuras 65(a-b) apresentam o estudo de otimização da capacidade eletrocatalítica do eletrodo para geração de hidrogênio durante vários ciclos. O trabalho de Prabu *et al.* [59] utilizou a técnica de voltametria cíclica (VC), pois a aplicação de potencial eletroquímico em um eletrodo pode ter efeitos sobre a morfologia, devido aos processos de corrosão. A VC permite que ocorram processos eletroquímicos que podem gerar novos sítios ativos ou superfícies modificadas que promovem uma maior eficiência na HER. Em seguida, utilizou-se análises de VL para monitorar essa eficiência da capacidade do eletrodo após ciclagem.

Figura 65 – Análises eletroquímicas em H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, empregando o ECV (7:3); $v_m = 20,00 \mu\text{L}$; (a) VC em $v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$; (b) voltametria de varredura linear em $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e análise do η_{10} .



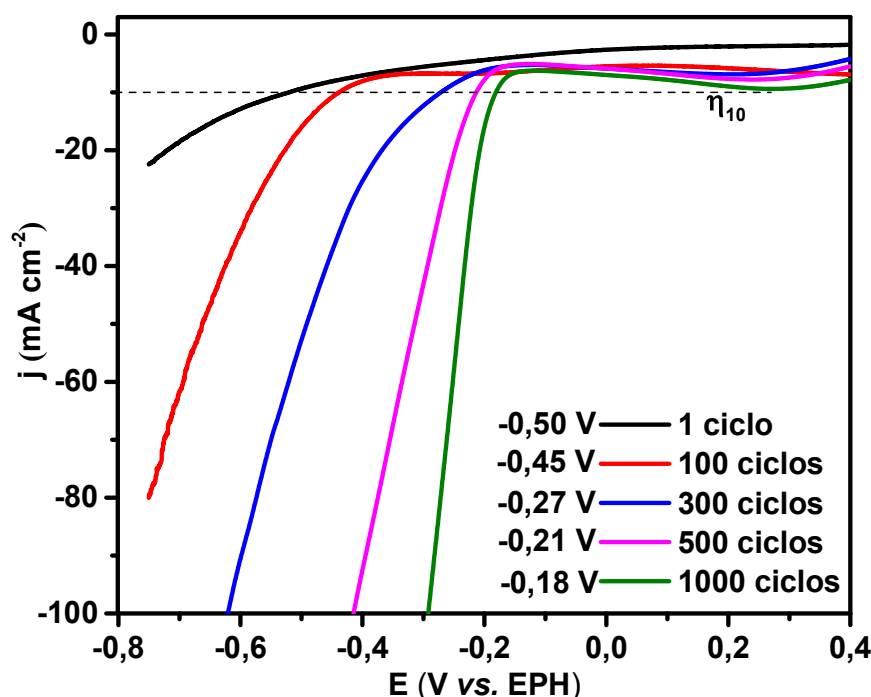
As Figuras 65(a-b) apresentam as otimizações que resultaram no aumento da j e diminuição do η_{10} . A melhoria da atividade da HER em condições ácidas e aumento das ciclagens é atribuída à sua estrutura com cavidades do material modificante, que é essencial para melhorar a condutividade, aumentando a área superficial específica, fornecendo canais iônicos rápidos e maiores áreas de superfícies ativas [59,114].

O trabalho de Prabu *et al.* [59] demonstrou que as curvas de VL correspondentes às análises realizadas exibiram um aumento significativo na magnitude da corrente de evolução do hidrogênio e uma diminuição no sobrepotencial. A melhora na atividade sob condições ácidas foi atribuída à criação de vários novos sítios ativos ou superfícies modificadas que também

poderiam promover a atividade HER. Como a formação *in situ* de grupos contendo N na superfície, como NH ou NH₂ em meios ácidos, poderiam favorecer a reação HER.

A partir dos resultados obtidos, foi realizado o estudo para avaliar a estabilidade do ECV (7:3), com 1000 varreduras de VL (Figura 66).

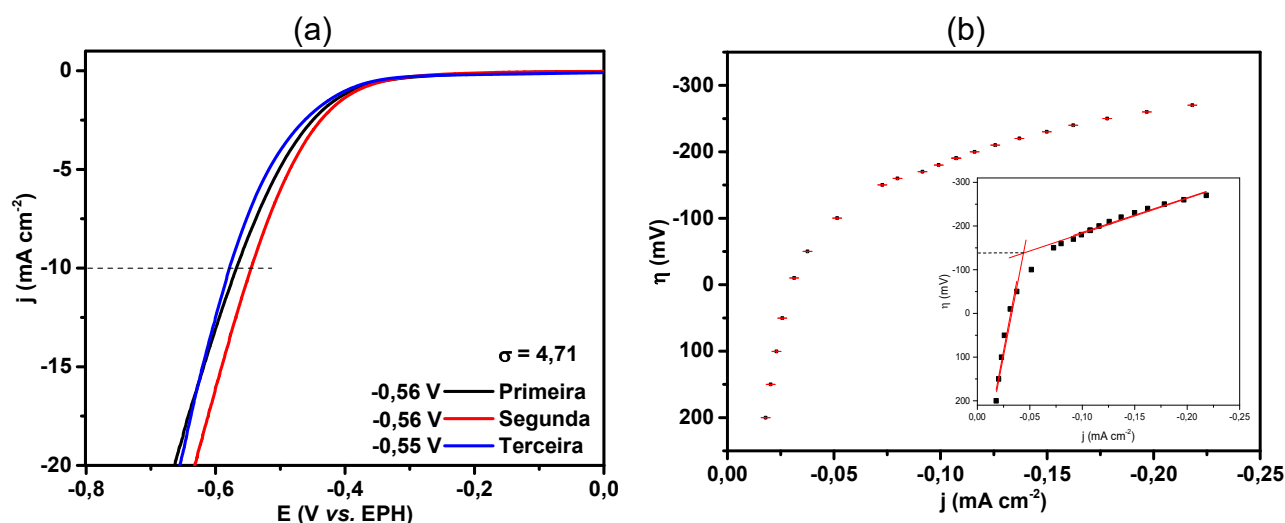
Figura 66 - (a) Voltamogramas de VL em H₂SO₄ 1,00 mol L⁻¹, empregando o ECV (7:3); $v_m = 20,00 \mu\text{L}$; $v = 100,0 \text{ mV s}^{-1}$ e análise do η_{10} .



Ao observar a Figura 66, pode-se notar que o eletrodo ECV (7:3) apresentou estabilidade durante 1000 ciclos. Além disso, observou-se o aumento na atividade catalítica para a HER, pois, ao subtrair o valor do η_{10} do primeiro ciclo e do milésimo ciclo, temos uma variação de 0,32 V (vs. EPH) no η_{10} [114]. O η_{100} não foi escolhido para avaliar o eletrodo, pois, segundo a literatura, esse parâmetro é utilizado quando o sistema aplicado é em escala maior do que de bancada [135].

A partir dos resultados anteriores, o estudo apresentado na Figura 67(a) avaliou a reprodutibilidade do η_{10} de três eletrodos distintos de ECV (7:3). A Figura 67(b) apresenta o estudo com o objetivo de averiguar o valor inicial de sobrepotencial através das extrapolações das retas.

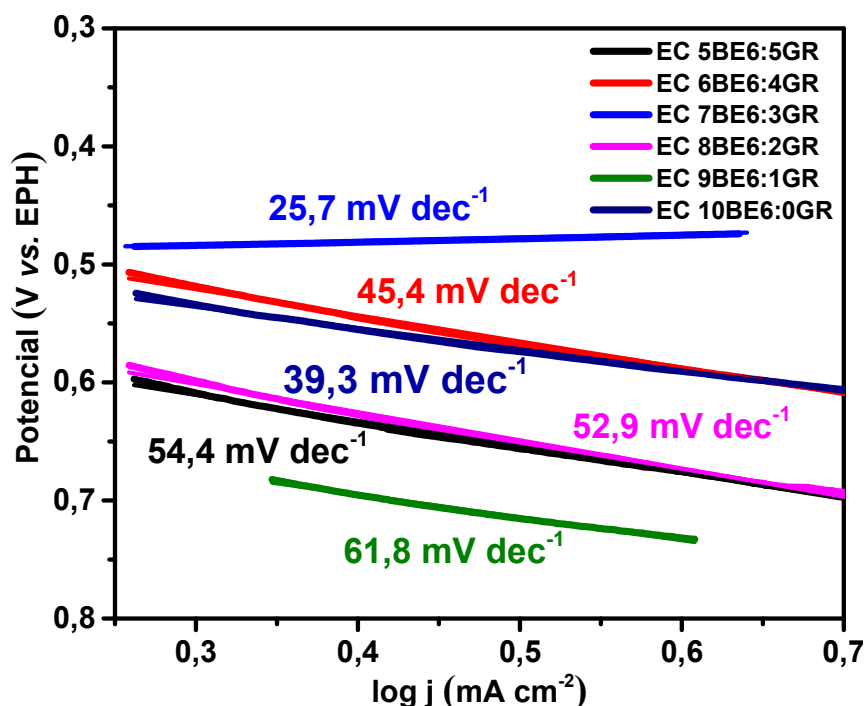
Figura 67 - Voltamogramas de VL em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} e $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$, empregando o ECV (7:3) (a) análise do desvio padrão; (b) gráfico do sobrepotencial *versus* densidade de corrente.



A Figura 67(a) apresenta os valores obtidos para três eletrodos com ECV (7:3), a qual observa-se, um desvio padrão 4,71%. Através desse resultado, pode-se inferir que o eletrodo é reprodutível. A Figura 67(b) apresenta o gráfico de resposta de η *versus* j , que são fornecidos os valores médios de três medições repetidas juntamente com as barras de erro. O ECV (7:3) apresenta uma maior resposta corrente resposta após atingir $-0,14 \text{ V}$ (vs. EPH), ou seja, a partir desse potencial, o processo da HER ocorre com maior facilidade [59].

A Figura 68 apresenta o estudo cinético de Tafel com o objetivo de avaliar os valores de inclinação da reta, que determina qual o mecanismo de HER [45,59]. O estudo foi realizado com os eletrodos que atingiram o η_{10} do ECV na proporção BE6:GR (5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 e 10:0).

Figura 68 - Comparação das inclinações de Tafel dos eletrodos estudados do ECV nas proporções BE6:GR (5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 e 10:0).

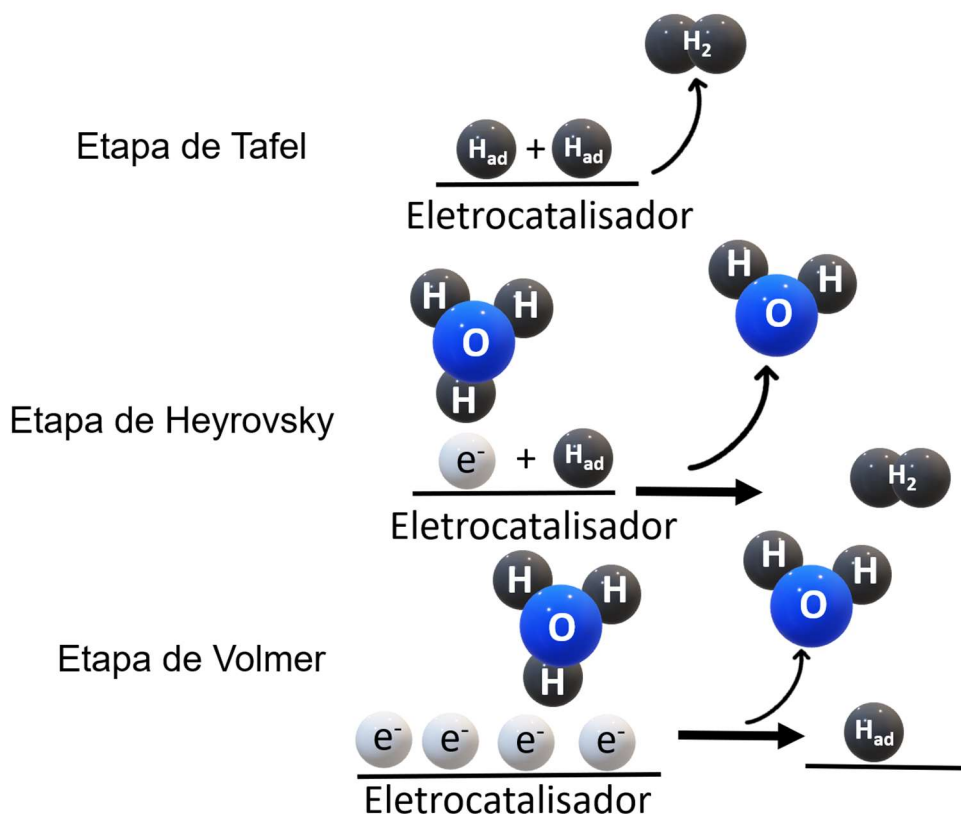


Os valores calculados da inclinação de Tafel foram 54,4, 45,4, 25,7, 52,9, 61,8 e 39,3 mV dec⁻¹ para ECV (5:5), ECV (6:4), ECV (7:3), ECV (8:2), ECV (9:1) e ECV (10:0), respectivamente. Os resultados obtidos na Figura 68, podem ser explicados pela proporção de grafite/biocarvão que compõe a suspensão eletrocatalítica. Os valores de inclinação decrescem ECV (5:5) até ECV (7:3), devido a composição do biocarvão e constatou-se que o aumento pode ser explicado, devido os biocarvões serem menos condutores do que o grafite. O eletrodo de ECV (7:3) apresentou o menor valor de inclinação de Tafel, o que determina uma transferência mais rápida de prótons e elétrons [59,214,215].

As três etapas determinantes da taxa dos mecanismos são: Volmer, Heyrovsky e Tafel (Figura 69). A Equação 20 demonstra a etapa de Tafel, que determina que existem a adsorção de dois H₃O⁺, formando dois H_{ad} na superfície dos eletrodos. A Equação 21 é representada pela etapa de Heyrovsky, o qual, o processo de formação do H₂ ocorre através da interação entre H_{ad} e um H₃O⁺ que recebe um e⁻ do eletrocatalisador. A Equação 22 demonstra que a etapa de Volmer refere-se à adsorção mais lenta dos H₃O⁺, e a formação do H_{ad}, através da reação H₃O⁺ e um e⁻ [59,214].

Tafel	$2 H_{ad} \rightarrow H_2$	Equação 20
Heyrovsky	$H_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2$	Equação 21
Volmer	$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$	Equação 22

Figura 69 – Etapas determinantes dos mecanismos eletrocatalíticos da HER.



Fonte: Autoria própria.

O estudo para compreensão das etapas elementares para o processo de produção de hidrogênio na superfície do catalisador pode se dar por dois mecanismos: Volmer–Tafel e Volmer–Heyrovsky. A inclinação de Tafel assume um valor específico relacionado as etapas do mecanismo e é independente da magnitude da corrente catalítica [216,217].

Os valores para os mecanismos são relacionados com estudos de adsorção de H e HER na superfície de Pt. A HER segue a via Volmer–Tafel com valor de inclinação de Tafel ~ 35 a 40 mV dec^{-1} , a taxa é relacionada a etapa limitante, ou seja, a formação de H_2 gasoso a partir de átomos de hidrogênio

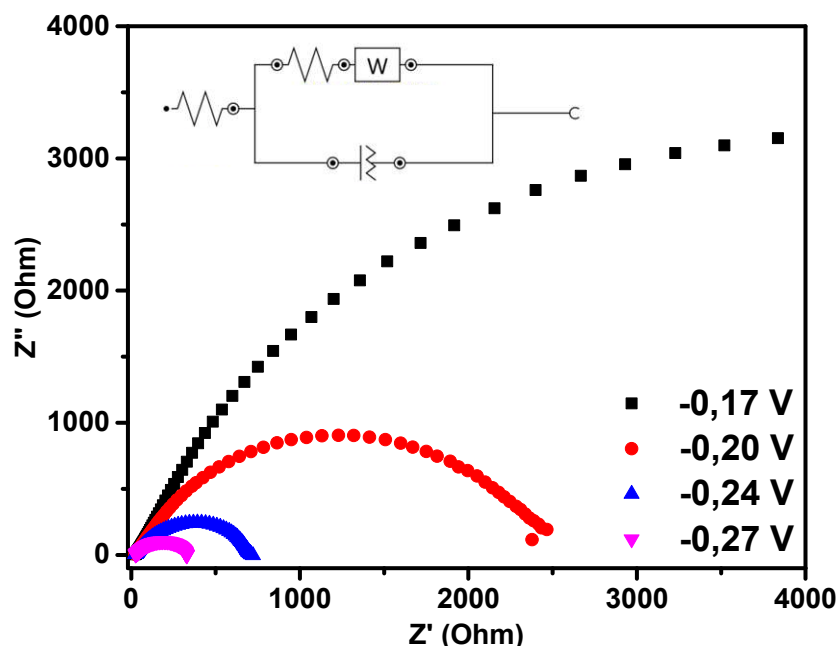
adsorvidos, exige menos energia. Enquanto a etapa de Heyrovsky possui ~ 120 a 137 mV dec^{-1} , pois, a etapa limitante é a reação de um átomo de hidrogênio adsorvido com um próton e um elétron para formar H_2 gasoso [218].

Assim, comparando com diversos trabalhos na literatura, o mecanismo de Volmer–Heyrovsky são dos eletrodos: ECV (5:5) - $54,4 \text{ mV dec}^{-1}$; ECV (6:4) - $45,4 \text{ mV dec}^{-1}$; ECV (8:2) - $52,9 \text{ mV dec}^{-1}$; ECV (9:1) - $61,8 \text{ mV dec}^{-1}$; e ECV (10:0) - $39,3 \text{ mV dec}^{-1}$. Enquanto que o ECV (7:3) – $25,7 \text{ mV dec}^{-1}$ é regido pelo mecanismo Volmer–Tafel, para processos controlados pela transferência de elétrons na reação de descarga [135,216,217].

Em comparação com trabalhos da literatura, o estudo de Prabu *et al.* [59] obteve $63,5 \text{ mV dec}^{-1}$ utilizando eletrodo modificado com nanofolhas porosas semelhantes ao grafeno derivadas de resíduos de pólen da palmeira (*Palmyra spathe-pollen*). Deng *et al.* [116] apresentou o valor de 80 mV dec^{-1} com o eletrodo modificado com biocarvão de osso de porco tratado termicamente a 800°C e dopado com N, P e Ca *in situ*. Enquanto Yang *et al.* [115], estudando um eletrodo à base de um nanocompósito de carbono derivado de cascas de melancia e CoCl_2 , demonstrou o valor de $66,5 \text{ mV dec}^{-1}$. Deste modo pode-se inferir que o eletrodo modificado com BE6 apresentou o valor da inclinação favorável para o processo de transferência de prótons e elétrons para produção de H_2 .

O gráfico de Nyquist obtido da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) está ilustrado na Figura 70. Esse estudo objetivou analisar a resistência a transferência de carga do eletrodo ECV (7:3) em diferentes potenciais. A técnica de EIE é uma técnica que fornece informações sobre vários processos eletroquímicos que ocorrem em um sistema [219–221].

Figura 70 - Gráfico de Nyquist obtido da análise de EIE para ECV (7:3), aplicando diferentes potenciais.



Analisando o diâmetro do semicírculo presente no diagrama de Nyquist é possível estimar a resistência a transferência de carga (R_{ct}). De acordo Prabu *et al.* [59], Lazanas e Prodromidis [59], um maior diâmetro indica uma maior resistência a transferência de carga, conseqüentemente, uma menor atividade catalítica [59,222,223].

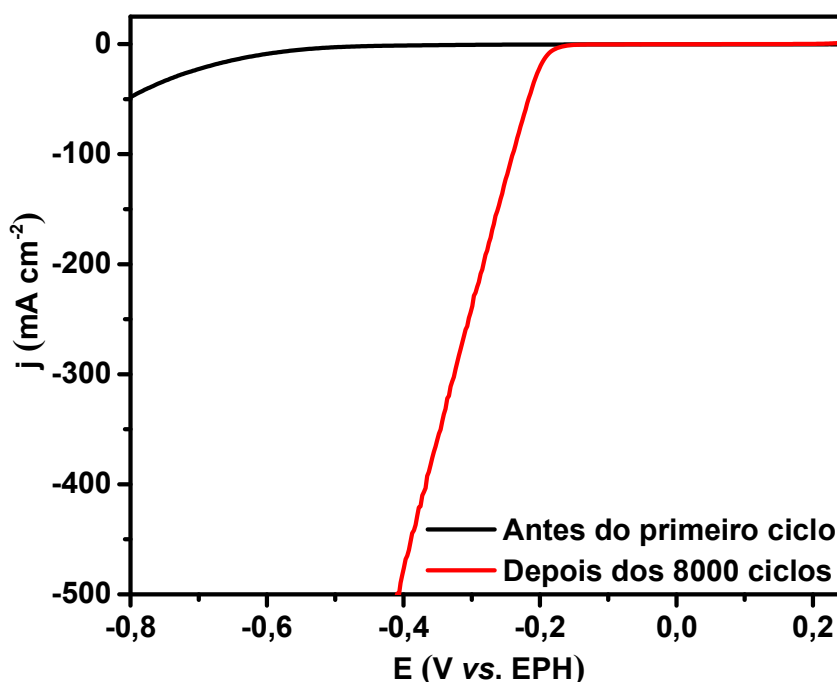
Os diagramas de Nyquist na Figura 70 apontam que ao aumentar o potencial aplicado, o diâmetro do semicírculo diminui, indicando uma menor R_{ct} e o aumento da velocidade de transferência de elétrons para maiores valores de potenciais aplicados, como constatado na Tabela 24. Dessa forma, infere-se que uma melhor atividade catalítica é atribuída ao eletrodo com maior potencial aplicado $-0,32\text{ V}$ (vs. EPH), devido a menor R_{ct} em relação aos demais potenciais [59,222,223].

Tabela 24 – Relação entre potencial aplicado e R_{ct} .

Potencial (V vs EPH)	R_{ct} (Ω)
-0.17	93.5
-0.20	76.8
-0.24	19.8
-0.27	6.2

Após todos os estudos, a Figura 71 apresenta o estudo de estabilidade do ECV (7:3). Esse estudo é importante para a aplicabilidade dos eletrocatalisadores de sua estabilidade e durabilidade sob condições operacionais relevantes. Assim, foi realizado uma varredura linear antes de 8000 ciclos de VC e outra VL após.

Figura 71 - Voltamogramas VL de 8000 ciclos de voltametria linear em H_2SO_4 1,00 mol L⁻¹, usando o ECV (7:3); $v_m = 20,0 \mu L$; $v = 100,0 \text{ mV s}^{-1}$ e análise do η_{10} .



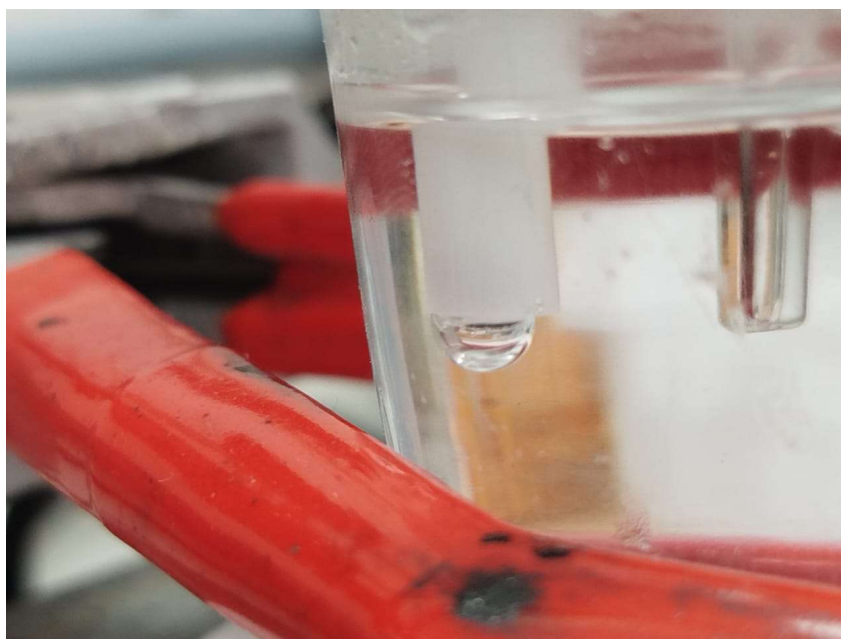
A Figura 71 mostra o estudo realizado para avaliar a estabilidade do ECV (7:3) após 8000 varreduras CV, pode-se observar a estabilidade durante a análise. Além disso, o aumento na atividade catalítica para HER, ao subtrair o valor de η_{10} do primeiro ciclo e dos 8000 ciclos, temos uma variação de 0,42 V

(vs. EPH) em η_{10} [42]. Em comparação com a literatura, Deng *et al.* [116] e Guo *et al.* [195] realizaram suas análises por 2000 ciclos, enquanto Li *et al.* [215] por 1000 ciclos.

A melhora na atividade HER do biocarvão, em condições ácidas, com aumento da ciclagem é atribuída à sua estrutura com cavidades, pois há aumento da área superficial específica, proporcionando canais iônicos rápidos e maiores áreas de superfícies ativas, o que é essencial para melhorar a condutividade [59,114].

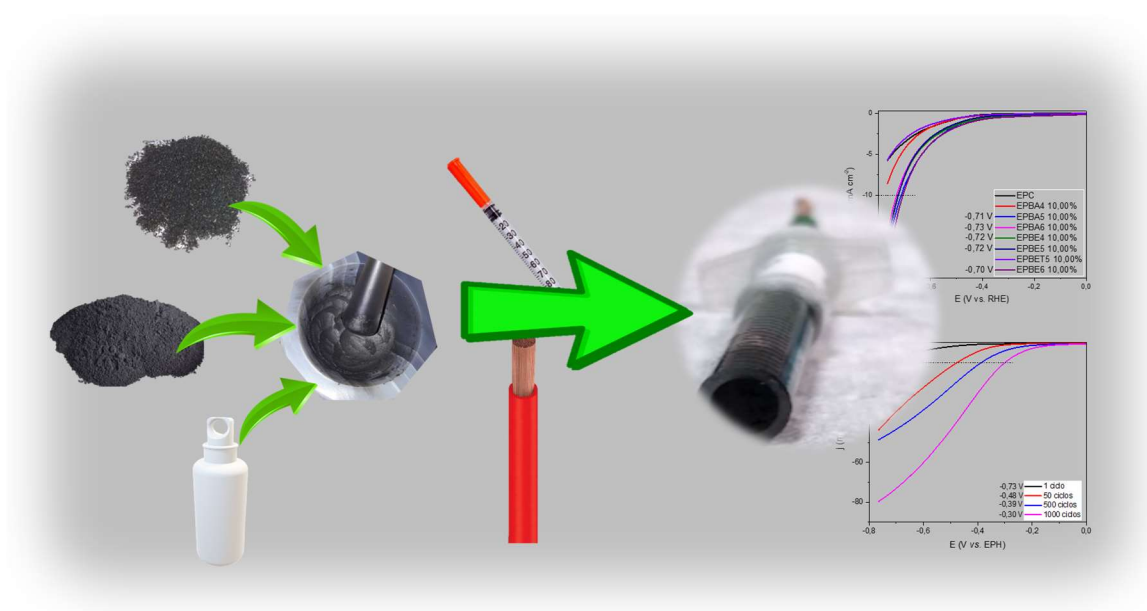
Além disso, após a análise de estabilidade, constatou-se que a suspensão eletrocatalítica saiu da superfície do eletrodo, inviabilizando a aplicação acima de 8000 ciclos devido a produção de bolhas de gás (Figura 72).

Figura 72 – Superfície do ECV (7:3) durante a análise.



Dessa forma, o estudo com o EVC permitiu observar o aumento de j e diminuição de η , a estabilidade por 8000 ciclos, porém o acúmulo de gás na superfície do eletrodo acarreta na redução da HER e saída do material. Sendo assim, o capítulo 4.3 apresentará a aplicação do eletrodo de pasta de carbono para averiguar se o eletrodo tem durabilidade sem degradar a superfície para a HER.

4.3 Evolução de hidrogênio utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão



Fuel 381 (2025) 133619



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Non-conventional electrode based on cattle manure biochar applied in electrocatalytic reactions for the evolution of low-carbon hydrogen

Michael D.S. Monteiro^{a,1}, Marcos V.Q. dos Santos^{a,2}, Wandson dos Santos de Almeida^{a,3}, Tarcísio Martins^{b,4}, Alberto Wisniewski Jr^{b,5}, Eliana Midori Sussuchi^{a,6,*}

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133619>



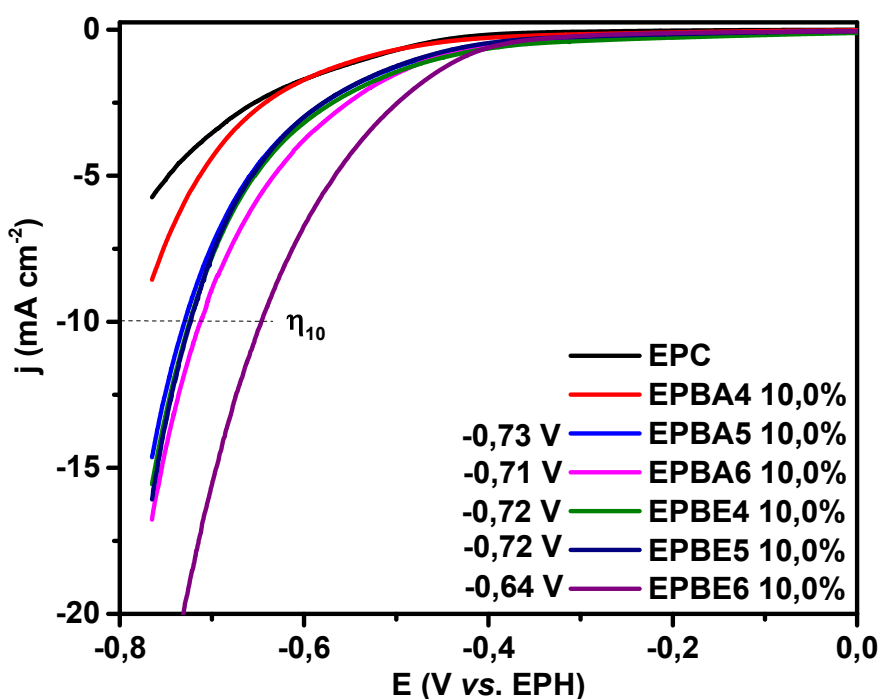
Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises de evolução de hidrogênio utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com os biocarvões de aguapé e esterco bovino.

Os resultados das otimizações eletroquímicas e estudos da HER aqui presentes serão correlacionados com as demais técnicas de caracterização realizadas.

4.3.1 Eletrodos modificados de pasta de carbono

As análises da HER para eletrodos de pasta de carbono modificados com biocarvões de aguapé e esterco foram realizados segundo as condições: fluxo de N_2 para retirar o O_2 dissolvido na solução do meio eletrolítico, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e solução de H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. O estudo a seguir buscou avaliar o comportamento para a HER, utilizando o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e modificados com os biocarvões de aguapé (EPBA4, EPBA5 e EPBA6) e de esterco bovino (EPBE4, EPBE5 e EPBE6) (Figura 73).

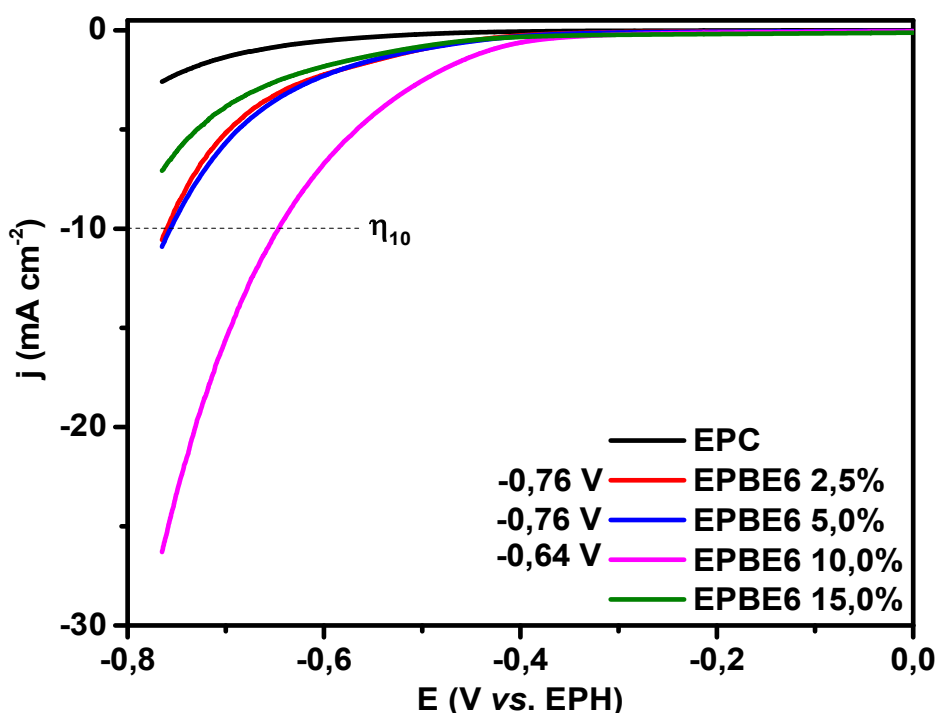
Figura 73 - Voltamogramas de VL em H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, empregando os eletrodos EPC, EPBA4, EPBA5, EPBA6, EPBE4, EPBE5 e EPBE6 na proporção de 10,0% de modificante, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.



Através da Figura 73, observa-se que o aumento de temperatura de pirólise para a formação dos biocarvões influencia diretamente no η_{10} e j . A relação dos valores η_{10} dos eletrodos analisados permite comparar a capacidade para catalisar a HER [135]. O eletrodo de pasta de carbono modificado com 10,0% do biocarvão de esterco bovino (EPBE6) demonstrou a maior capacidade para a HER, em comparação aos demais eletrodos. O maior desempenho observado para o EPBE6 10,0% se dá por meio da área superficial e da composição elementar do biocarvão, constatada nas análises de EDS, EDX XPS e DRX, como a presença de compostos inorgânicos que auxiliam na HER [59,116,195].

As otimizações das condições de análises foram realizadas para se obter uma maior atividade dos modificantes nesses eletrodos. A proporção do modificante presente na pasta de carbono foi variada para analisar a influência na HER. A Figura 74 demonstra a capacidade para geração de hidrogênio do eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e o eletrodo modificado com BE6 em diferentes proporções (2,5; 5,0; 10,0 e 15,0%), denominados como EPBE6.

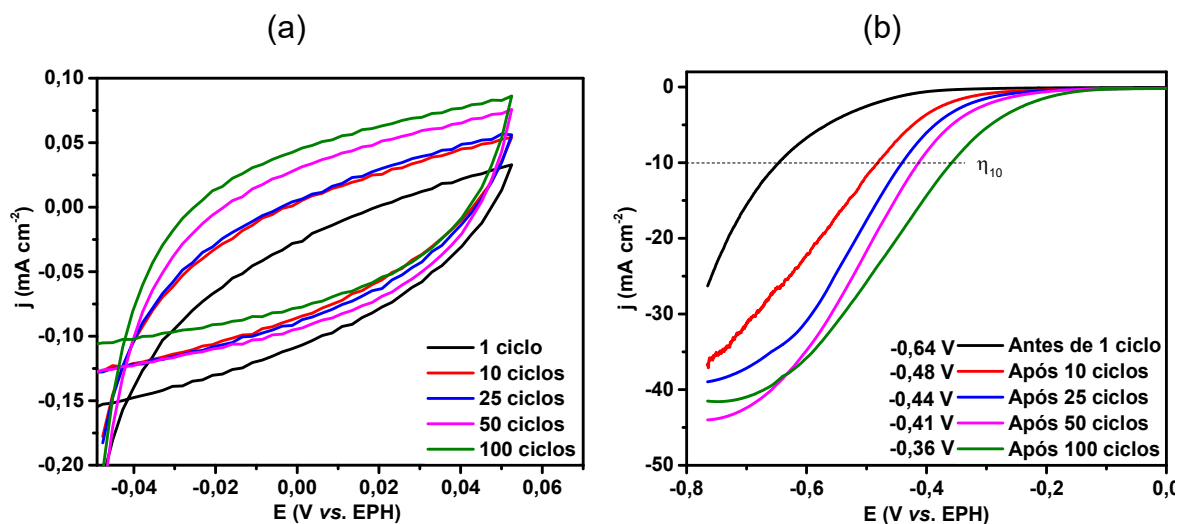
Figura 74 - Voltamogramas de voltametria linear em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} , empregando o EPC e EPBE6 em diferentes proporções (2,5; 5,0; 10,0 e 15,0%), $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.



Os resultados ilustrados na Figura 74 demonstram que a modificação dos eletrodos com o BE6, resultaram na diminuição do η_{10} e o aumento da j até a proporção de 10,0% de modificante. As respostas obtidas podem ser explicadas pelas propriedades dos biocarvões, tanto pela temperatura de pirólise, que resulta em estruturas com cavidades e em mais sítios ativos, quanto na presença de heteroátomos [114,222]. Ao aumentar a quantidade de modificante para 15,0%, observa-se que o η_{10} se descola para valores mais negativos e a redução de j . Isso pode estar relacionado na quantidade de modificante, pois a pasta apresentou característica “ressecada” e quebradiça, consequentemente diminuindo a agregação e a atividade do eletrodo. Dessa forma, a proporção de 10,0% de modificante foi escolhida [57].

As Figuras 75(a-b) demonstram o estudo feito com a finalidade de avaliar a otimização da capacidade do eletrodo para geração de hidrogênio, com a ativação dos sítios utilizando a técnica de VC e o monitoramento com as análises de VL.

Figura 75 - Estudo em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} , empregando o EPBE6 10,0% em (a) análise de voltametria cíclica com $v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$; (b) VL com $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e análise do η_{10} .

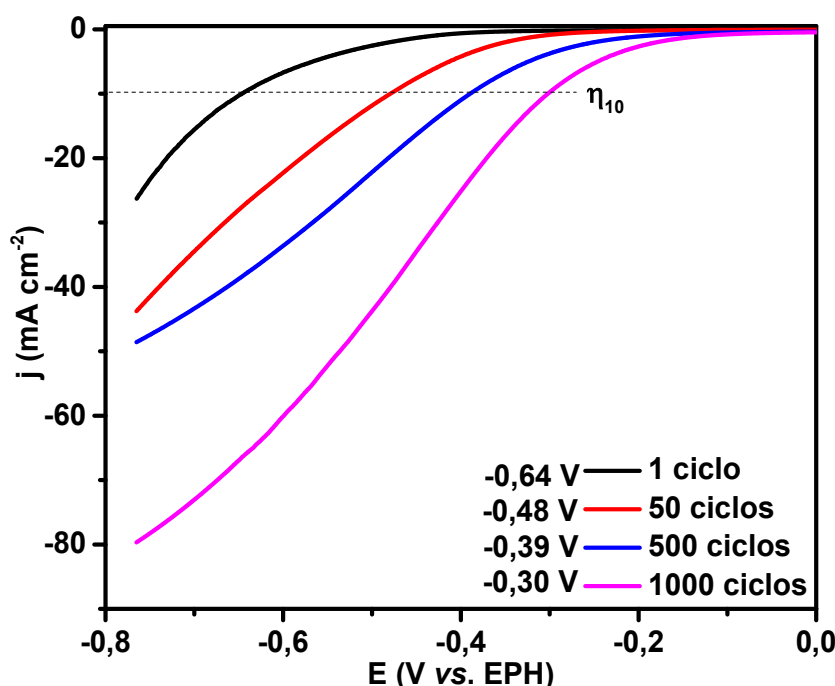


Nas Figuras 75(a-b) pode-se observar o aumento da j e a diminuição do η_{10} com o aumento dos ciclos por VC. Segundo Cao *et al.* [114] e Prabu *et al.* [59], a melhoria na atividade HER de um catalisador (baseado em carbono) sob condições ácidas é devido a estrutura com cavidades, que é essencial para

aumentar a condutividade. As mudanças que ocorrem na morfologia e topografia com essa ativação ácida acarretam no aumento da área superficial específica, que pode oferecer canais iônicos e áreas de superfície ativas, essas cavidades atuam como as vias de transporte de íons.

A avaliação da estabilidade do EPBE6 10,00%, com 1000 varreduras de VL é mostrado na Figura 76.

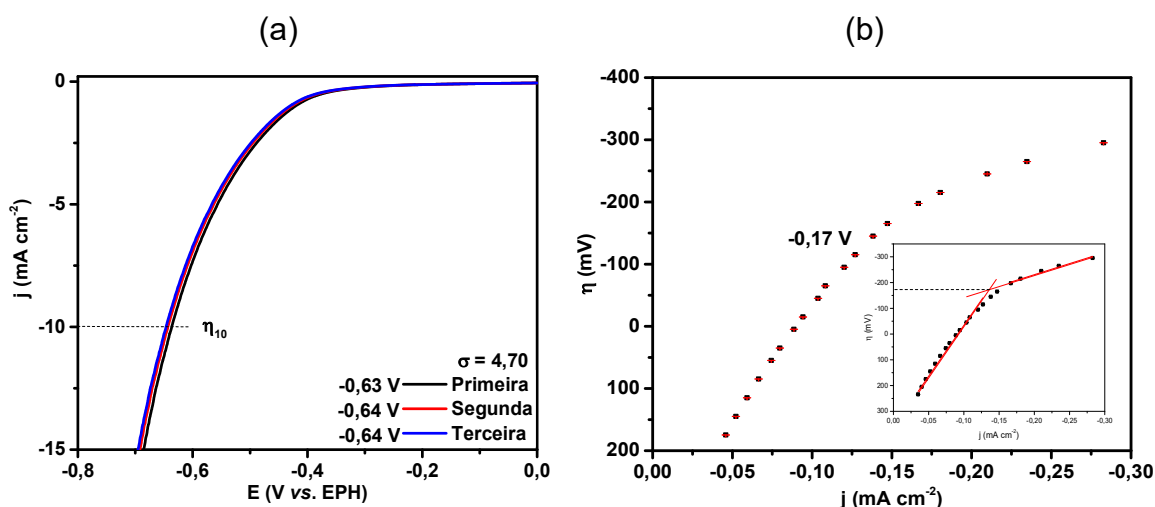
Figura 76 - Voltamogramas de voltametria linear em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} ; $v = 5,0$ mV s^{-1} e análises do η_{10} .



O estudo apresentado na Figura 76 demonstra o aumento da atividade catalítica para a HER e a estabilidade durante 1000 ciclos. Cao *et al.* [114] demonstrou que o eletrodo composto com biocarvão do pólen da palmeira (*Palmyra spathe-pollen*), pirolisado 750 °C e ativado com KOH, apresentou uma variação de 0,33 V para η_{10} . Enquanto o EPBE6 10,0% demonstrou variação de 0,43 V para η_{10} .

A reprodutibilidade foi avaliada com três eletrodos distintos de EPBE6 10,0% e a avaliação do η_{10} (Figura 77a). Enquanto, a Figura 77(b) apresenta o estudo com o objetivo de averiguar o valor inicial de sobrepotencial através das extrapolações das retas.

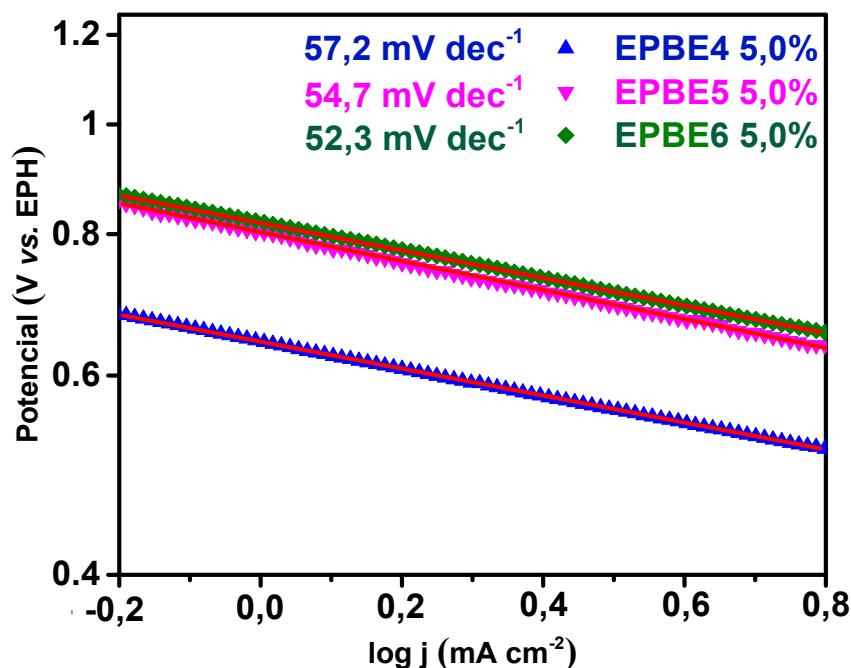
Figura 77 - Voltamogramas de VL em H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$, empregando o EPBE6 10,0% (a) análise de desvio padrão e (b) gráfico do sobrepotencial *versus* densidade de corrente.



A Figura 77(a) demonstra que os valores obtidos para três eletrodos com BE6 10,0% resultaram em um desvio padrão de 4,71%, o que infere que o eletrodo é reproduzível. Na Figura 77(b), observa-se o gráfico de resposta de sobrepotencial *versus* densidade de corrente e os valores médios de três medições repetidas juntamente com as barras de erro. O EPBE6 10,0% apresenta uma maior resposta corrente resposta após atingir $-0,17 \text{ V}$ (vs. EPH), ou seja, a partir desse potencial, o processo da HER ocorre com maior facilidade [59].

A Figura 78 apresenta a análise cinética de Tafel [45,59], devido à proximidade dos resultados na Figura 73, o estudo foi realizado com os eletrodos que atingiram o η_{10} (EPBE4 10,0%, EPBE5 10,0% e EPBE6 10,0%), apresentados na Figura 74.

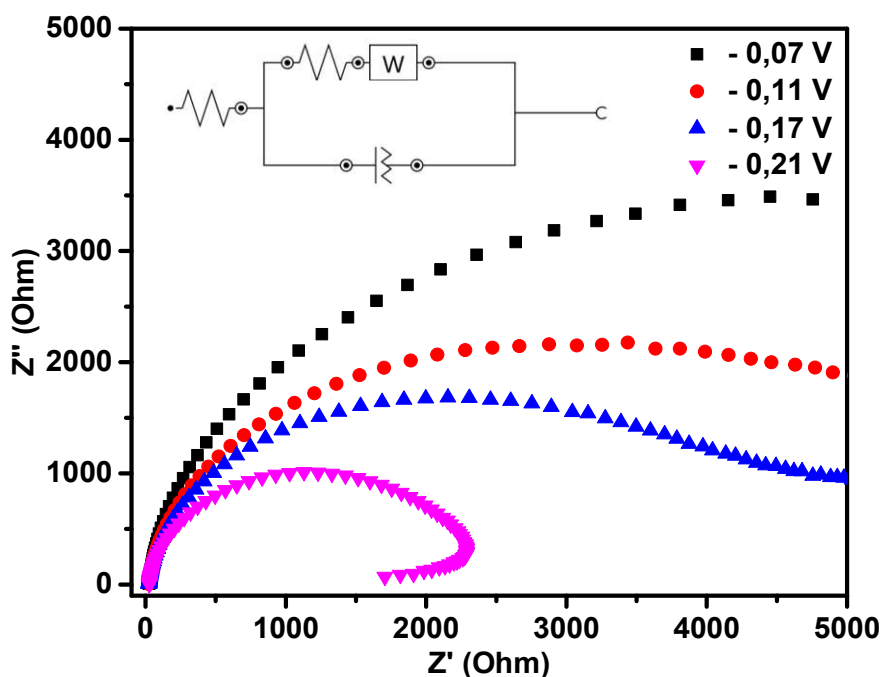
Figura 78 - Comparação das inclinações de Tafel dos eletrodos estudados EPBE4 10,0%, EPBE5 10,0% e EPBE6 10,0%.



A Figura 78 apresenta os resultados dos cálculos para inclinação de Tafel, comparando com diversos trabalhos na literatura, o mecanismo para os eletrodos estudados foi de Volmer–Heyrovsky. O processo de Tafel é explicado pela recombinação química, ou seja, em certos eletrodos, a cinética da reação é rápida e a etapa limitante é a recombinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos para formar o H_2 . Isso explica os coeficientes de Tafel mais baixos (~ 30 mV/dec), pois a reação não envolve um elétron adicional. Enquanto, o processo de Heyrovsky é a dessorção química. Nesse caso, um elétron extra é necessário para liberar o gás H_2 , o que indica um mecanismo eletroquímico de dessorção e que exige mais energia. Resultando em coeficientes de Tafel intermediários (~ 40 – 45 mV/dec) [59,114,224].

A Figura 79 apresenta o gráfico de Nyquist obtido na análise de EIE, que objetivou analisar resistência a transferência de carga do eletrodo EPBE6 10,0% [219–221].

Figura 79 - Gráfico de Nyquist obtido da análise de EIE para a amostra EPBE6 10,0%, aplicando diferentes potenciais.



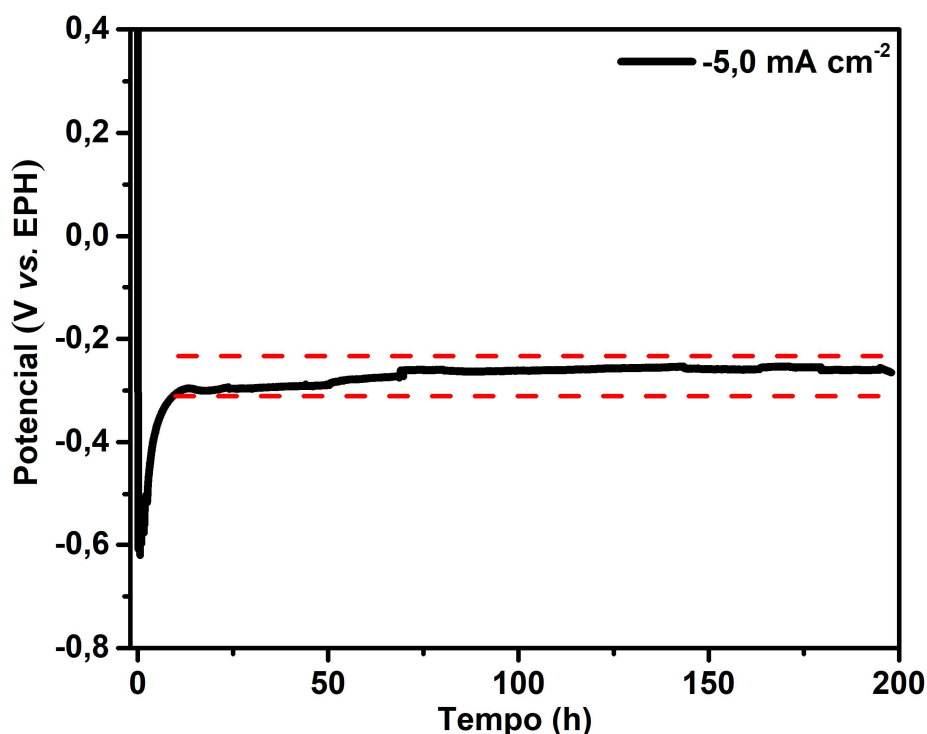
O menor diâmetro do semicírculo é atribuído ao EPBE6 10,0% com maior valor de potencial aplicado, $-0,21$ V (vs. EPH), o que indica uma menor R_{ct} (Tabela 25) e um aumento da velocidade de transferência de elétrons (Figura 79) [59,222,223].

Tabela 25 – Relação entre potencial aplicado e R_{ct} .

Potencial (V vs. EPH)	R_{ct} (Ω)
$-0,07$	67,4
$-0,11$	32,6
$-0,17$	22,0
$-0,21$	2,7

A estabilidade eletroquímica do catalisador HER desempenha um papel vital para aplicações práticas e a estabilidade a longo prazo pode ser determinada por estudos cronopotenciométricos. A Figura 80 demonstra o estudo da estabilidade eletroquímica do EPBE6 10,0% aplicando $-5,0$ mA cm $^{-2}$ por 200 h em 1,00 mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$.

Figura 80 - Resposta de estabilidade cronopotenciométrica do EPBE6 10,0% sob uma densidade de corrente aplicada de $-5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ por 200 h em $1,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



A Figura 80 mostra a estabilidade do eletrodo que foi medida sob $-5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ por 200 h em $1,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. No estágio inicial, o valor de E aumentou rapidamente, devido à ativação inicial da superfície do eletrodo. Essa ativação foi relatada no trabalho de Prabu *et al.* [59], os autores informam que a melhora na atividade sob condições ácidas foi atribuída à criação de vários novos sítios ativos ou superfícies modificadas que também poderiam promover a atividade HER. A formação *in situ* de grupos contendo N na superfície, como NH ou NH_2 sob meios ácidos, poderia favorecer a reação HER. O potencial se torna estável logo após o estágio inicial de ativação por 200 horas e apresentou deterioração insignificante da atividade catalítica [59,145]. A Tabela 26 apresenta a comparação dos resultados das análises cronopotenciométricas descritas na literatura e o presente trabalho.

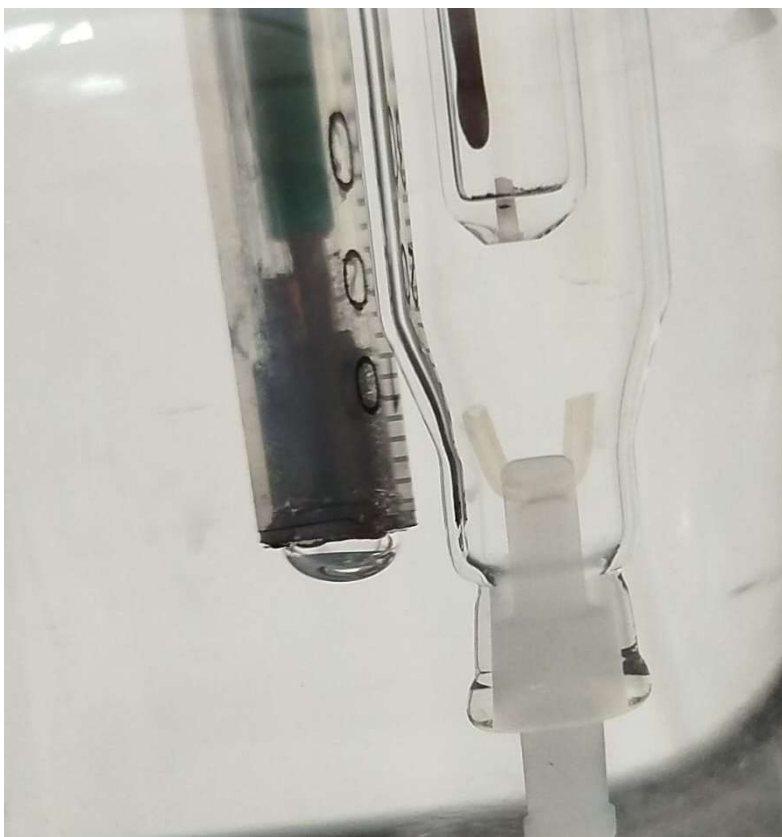
Tabela 26 – Relação entre composição do eletrodo, densidade de corrente aplicada (j) e tempo da cronopotenciometria.

Eletrodo	j (mA cm ⁻²)	Tempo (h)	Trabalhos
Nano esferas de Ni ₂ P–Fe ₂ P encapsuladas em biocarvão dopado com N/P	10	10	[169]
Nanocompósito de carbono derivado de cascas de melancia e CoCl ₂	10	20	[115]
EPBE6 10,0%	5	200	Este trabalho*

A Tabela 26 demonstra que o eletrodo produzido nesse trabalho possui uma maior estabilidade, em comparação com relatados na literatura. O eletrodo EPBE6-10,0% demonstrou estabilidade por 200 h, o que é um desempenho significativamente superior aos demais, embora tenha sido testado em uma densidade de corrente menor (5 mA·cm⁻²). Isso pode indicar que o material possui alta durabilidade, mas sua eficiência em correntes maiores é inferior.

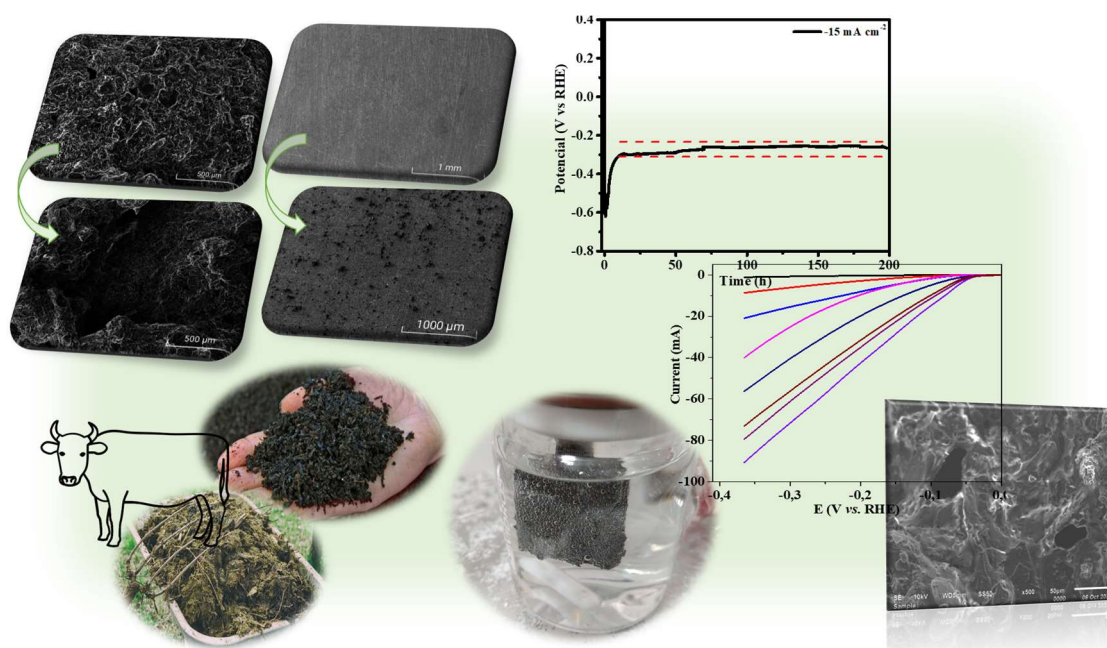
O eletrodo contribuiu para o trabalho por sua capacidade de preservar a integridade da superfície, evitando a degradação e a expulsão do material eletrocatalítico devido à formação de bolhas de gás, como ocorre no caso do ECV. No entanto, durante a análise de estabilidade, foi observada a formação de bolhas na superfície do eletrodo. Embora, ao contrário do eletrodo anterior, o EPBE6 não cause a expulsão do material, sua estrutura ainda apresenta desafios, uma vez que as bolhas podem dificultar o progresso da reação de evolução de hidrogênio (HER) (Figura 81).

Figura 81 – Superfície do ECV (7:3) durante a análise.



Dessa forma, o ECV (7:3) e o EPBE6 10,0% demonstraram maior eficiência do que os eletrodos não modificados, porém, a formação de gás inviabiliza a sua aplicação em larga escala. Assim, o capítulo 4.4 apresentamos o estudo dos compósitos de materiais esponjosos para o processo de evolução de hidrogênio em escala semi-piloto, com o objetivo de reduzir a problemática da formação do gás na superfície do material.

4.4 Avaliação dos eletrodos modificados com material esponjoso de biocarvão para aplicação em HER



Fuel 381 (2025) 133619



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Non-conventional electrode based on cattle manure biochar applied in electrocatalytic reactions for the evolution of low-carbon hydrogen

Michael D.S. Monteiro^{a,1}, Marcos V.Q. dos Santos^{a,2}, Wandson dos Santos de Almeida^{a,3}, Tarcísio Martins^{b,4}, Alberto Wisniewski Jr^{b,5}, Eliana Midori Sussuchi^{a,6,*}



Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133619>

Este capítulo demonstra os estudos sobre o material esponjoso modificado com biocarvão (MEB). O conteúdo será estruturado em três etapas: a primeira abordará os resultados relacionados à composição e às características do MEB; a segunda etapa apresentará as análises de evolução de hidrogênio utilizando o MEB; e a terceira etapa se concentrará nas análises cromatográficas, utilizadas para determinação da pureza do gás hidrogênio.

4.4.1 Características do substrato e do material esponjoso

O uso de substrato para materiais esponjosos é essencial para fornecer suporte estrutural, estabilidade e funcionalidade adequada. Esses materiais, por sua natureza porosa e flexível, necessitam de um substrato para garantir resistência mecânica, melhorar a distribuição de carga e evitar deformações excessivas. Nesse trabalho, foram realizados estudos com diferentes suportes: placas de aço e titânio, como redes de aço e platina [225,226].

O aço se destaca em relação ao titânio e à platina por sua resistência, versatilidade e custo acessível. Embora o titânio seja leve e resistente à corrosão, seu alto custo e difícil fabricação limitam seu uso. A platina, apesar de durável, é extremamente cara e pesada. Assim, o aço combina alta resistência, maleabilidade e possibilidade de tratamento térmico, garantindo desempenho superior em diversas aplicações. Além disso, sua ampla disponibilidade e custo-benefício fazem dele a melhor escolha para a maioria das indústrias [6,90,93].

Dessa forma, foi feita a caracterização da placa de aço (EPA) por análises de MEV, para observar a superfície e EDS para averiguar a composição. Os resultados estão expostos nas Figuras 82(a-b) e Tabela 27.

Figura 82 - (a) Micrografias obtidas da amostra de EPA por MEV com magnificação de 1000 x e (b) e análise de EDS.

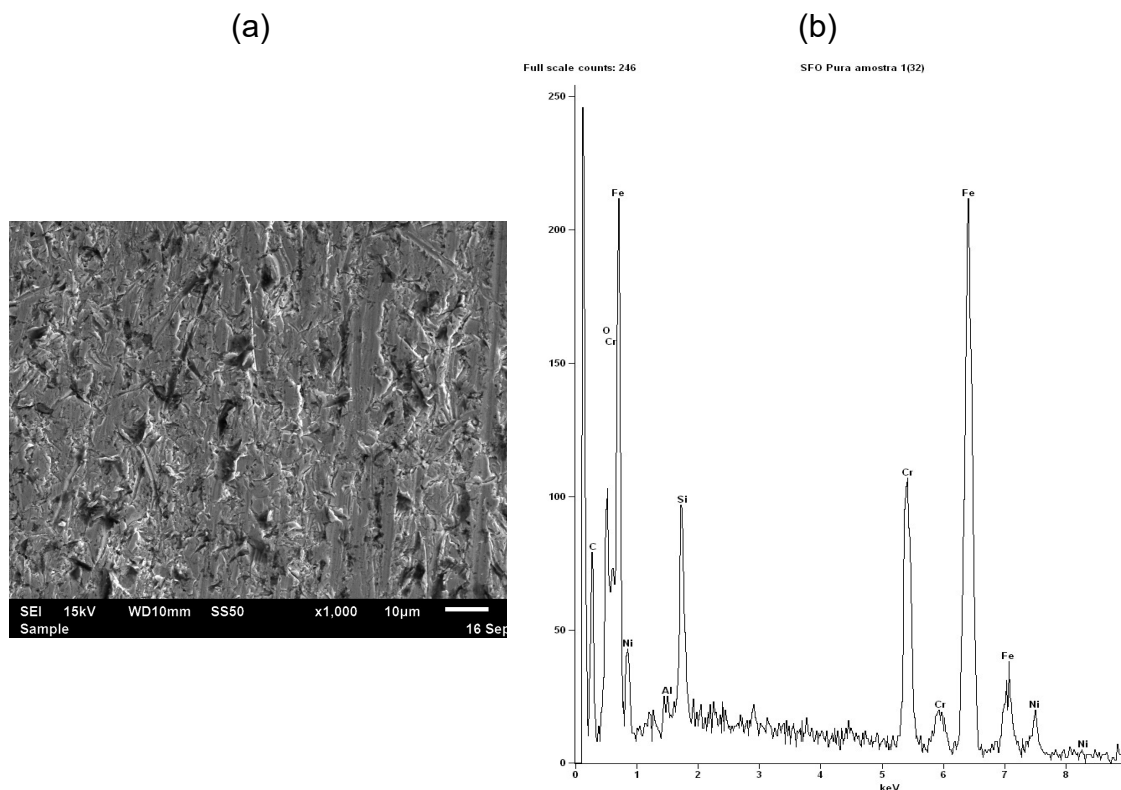


Tabela 27 - Dados de porcentagem de massa e porcentagem atômica obtidos dos espectros de EDS para o EPA.

Amostra/ Elemento	Massa (%)				
	Al	Si	Cr	Fe	Ni
EPA	0,56	4,02	18,74	69,30	7,38

Amostra/ Elemento	Átomo (%)				
	Al	Si	Cr	Fe	Ni
EPA	1,09	7,58	19,06	65,63	6,65

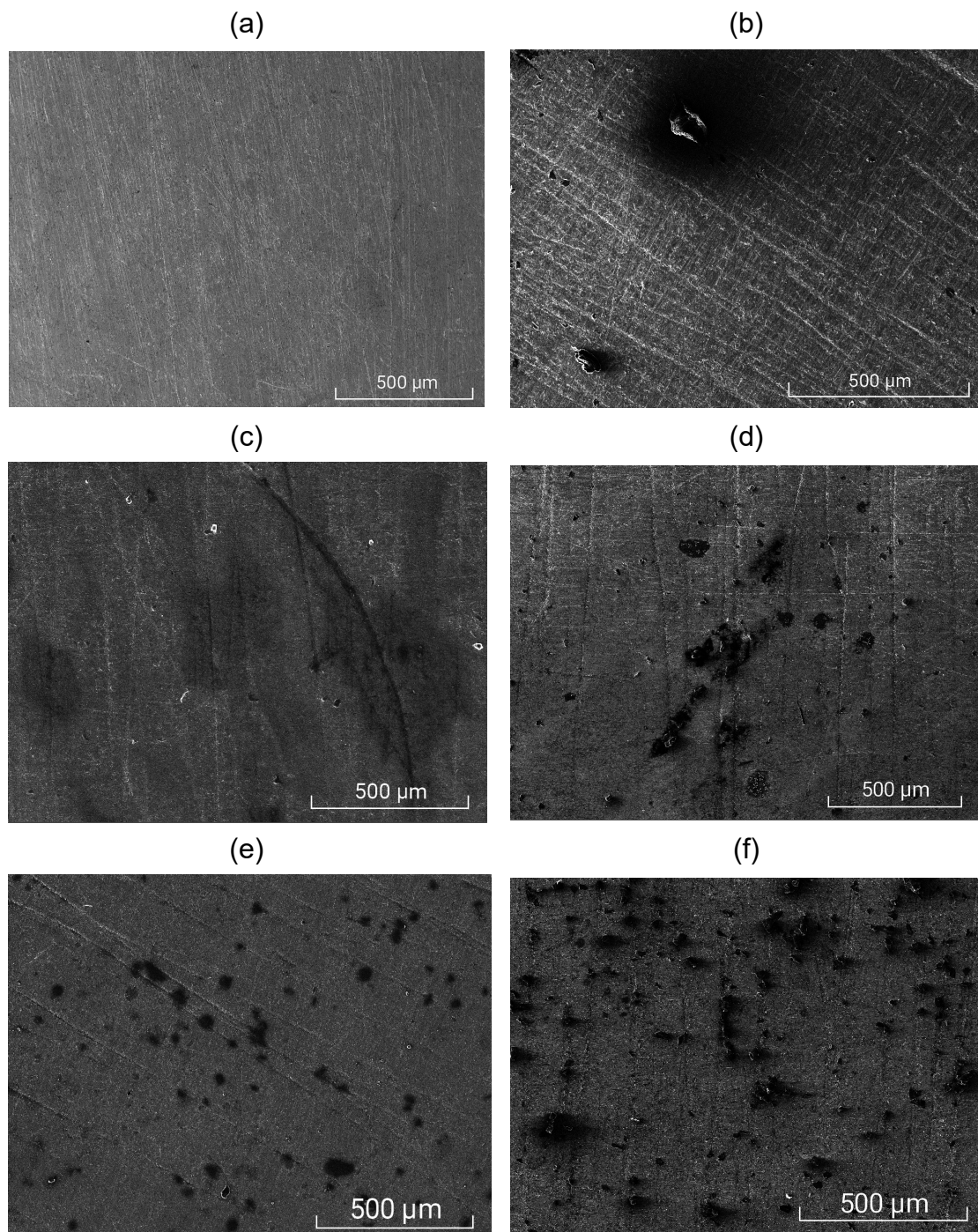
A Figura 82(a) apresenta a micrografia das estruturas multifásicas. A região brilhante corresponde à matriz de ferrita, enquanto a região escura corresponde a grãos de perlita [227,228]. A ferrita é um termo usado em metalurgia para descrever uma fase cristalina do ferro que é magnética e que tem uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CCC), além de ser encontrada em muitos materiais, incluindo aços e ferros fundidos. A perlita é um composto microestrutural encontrado em alguns tipos de aço e outros materiais metálicos.

É organizado por camadas alternadas de ferrita (um composto de ferro) e cementita (um composto de ferro e carbono). Essas camadas são formadas durante o processo de resfriamento lento do material a partir de uma temperatura elevada, como no tratamento térmico [229].

Os dados de porcentagem de massa e porcentagem atômica obtidos dos espectros de EDS para o EPA (Figura 82(b) e Tabela 27), demonstraram a presença de elevada quantidade de Fe e Cr, o que configura como aço 304. A composição química típica do aço inoxidável AISI 304 é 66,34%, 18,00 a 20,00%, 8,00 a 10,50%, para o Fe, Cr e Ni, respectivamente [230]. Os aços inoxidáveis, como AISI 304, 316 e 316L, podem ser materiais catalíticos adequados para melhorar o processo da HER [75].

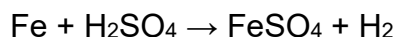
Os substratos de aço oferecem diversas vantagens, porém, sua durabilidade é reduzida devido a interação com a solução de ácido sulfúrico. A partir disso, o estudo da corrosão do substrato foi realizado para avaliar a degradação do EPA, o EPA modificado com o MEB e o MEB. Assim, o EPA foi imerso em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} e avaliadas por imagens de MEV em diferentes tempos. As Figuras 83(a-f) apresentam o estudo realizado da morfologia do EPA com magnificação de 3000x de 0 a 90 dias.

Figura 83 - Micrografias obtidas por MEV do EPA com magnificação de 3000x em (a) 0 dia; (b) 15 dias; (c) 30 dias (d) 45 dias; (e) 60 dias e (f) 90 dias.



Nas Figuras 83(a-f), foi possível observar que com o aumento da exposição do EPA na solução de H₂SO₄ 1,00 mol L⁻¹ há uma maior degradação. Esse processo pode ser explicado, pois, devido a corrosão e formação de pites da EPA em contato com a solução ácida (Equação 23). Os pites são pequenas cavidades ou perfurações localizadas que se formam na superfície de um metal

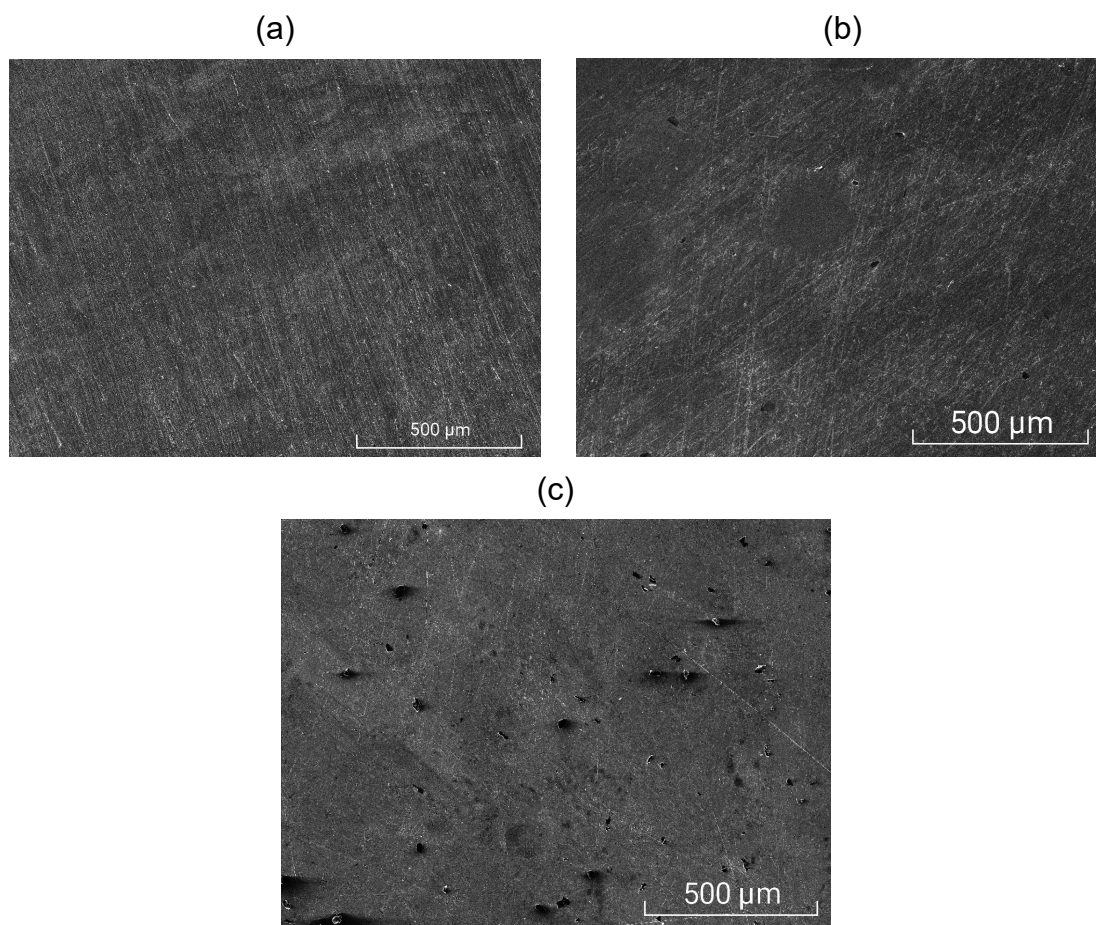
devido à corrosão localizada. Esse tipo de corrosão ocorre quando há uma quebra na camada protetora do metal, geralmente causada por ambientes agressivos [37,77].

**Equação 23**

Esse trabalho realizou vários estudos com diferentes aglutinantes para formar o MEB: álcool polivinílico (PVA), parafina e esmalte incolor da marca Risque®. O PVA demonstrou baixa estabilidade em diferentes soluções ácidas, básicas e neutras. A parafina formava um material rígido e difícil de manusear com pouco tempo de ter formado o compósito. Enquanto que, o esmalte apresentou melhoras para características para o estudo da HER. A literatura [231–233] demonstra que o esmalte (ES) vem se destacando como um material acessível e alternativo para a fabricação de compósitos com material carbonáceo para aplicação em eletroanálise de diversas matrizes e analitos.

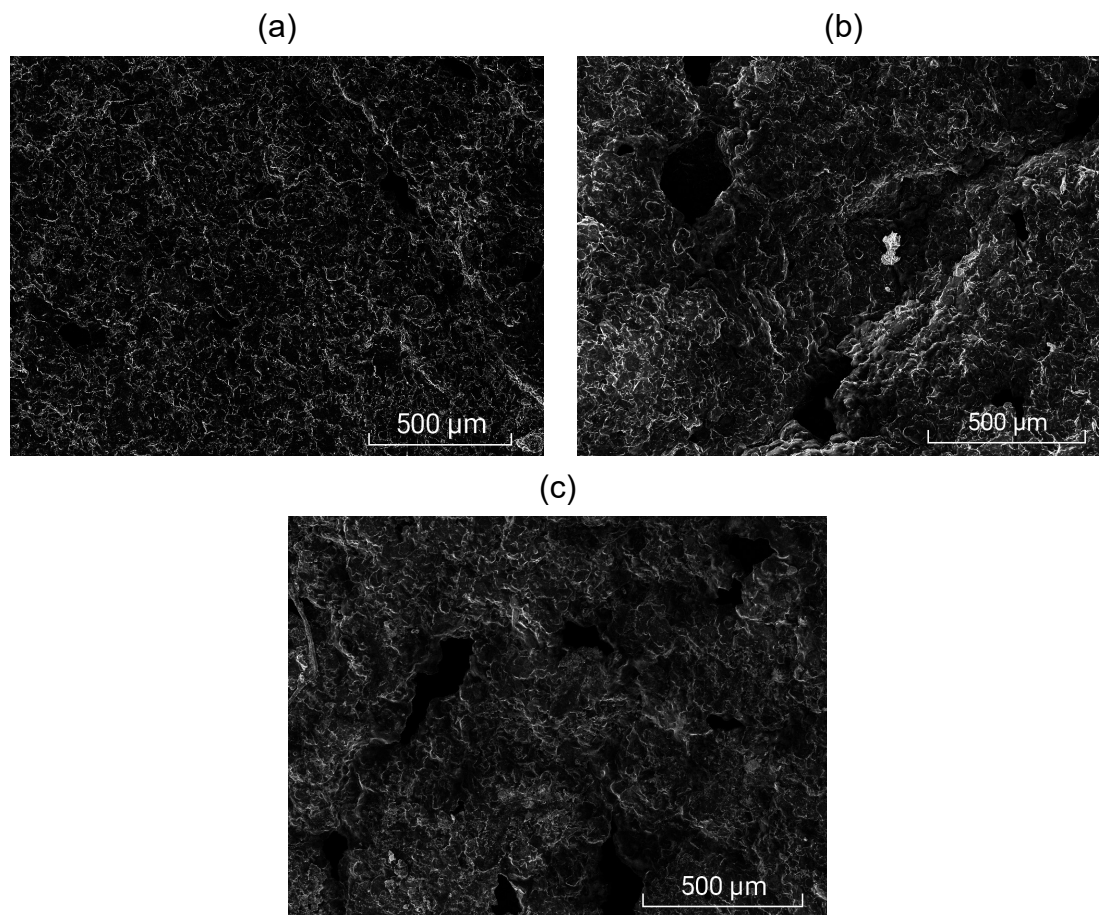
Dessa forma, as Figuras 84(a-c) demonstram o processo de corrosão no EPA modificado com o material esponjoso e avalia se a degradação seria similar ao EPA sem modificação. O MEB foi composto por 40,0% de esmalte, 30,0% de acetonitrila, 20,0% de grafite e 10,0% de BE6.

Figura 84 - Micrografias do EPA ES40,0%:AC30,0%:GR20,0%:BE6 10,0% obtidas por MEV com magnificação de 3000x com (a) 0 dia; (b) 45 dias e (c) 90 dias.



As Figuras 84(a-c) demonstram que a modificação com o MEB, permitiu uma menor degradação da placa de aço, o que aponta que o material pode ser utilizado para proteção dos substratos metálicos para reação de evolução de hidrogênio. Porém, em comparação com o eletrodo sem a modificação (EPA), observa-se uma diminuição significativa da corrosão no material. Assim, foi realizado o estudo para avaliar a degradação do material esponjoso de biocarvão exposta a solução ácida (Figuras 85(a-c)).

Figura 85 - Micrografias dos materiais esponjosos de biocarvão obtidas por MEV com magnificação de 3000x com (a) 0 dia; (b) 45 dias e (c) 90 dias.

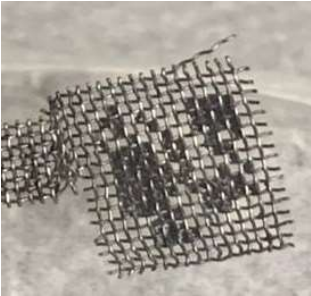
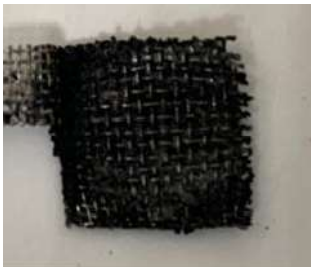


As Figuras 85(a-c) demonstram que com o aumento da exposição da MEB na solução de H_2SO_4 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ não houve uma mudança significativa na morfologia do material e observa-se a presença de cavidades na estrutura, o que justifica a continuidade e utilização desse material como modificantes dos eletrodos.

Após esses resultados, foram feitas análises de evolução de hidrogênio, porém, o MEB era desprendido da superfície do substrato devido a formação de bolhas de gás. Assim, os estudos deram seguimento com a rede de aço como substrato, o que resultou na estabilidade do eletrodo produzido.

A Tabela 28 apresenta os resultados referentes a composição do MEB sobre o substrato da rede de aço e sua aderência para ser utilizado como modificante dos eletrodos.

Tabela 28 - Relação das proporções utilizadas na obtenção dos materiais esponjosos e a aderência dos compósitos formados no substrato da rede de aço (ERA). Proporção massa:massa (%:%).

ES (%)	ACN (%)	GR (%)	Biocarvão (%)	Aderência	Imagem
70	-	20	10	Alta	
50	20	15	15	Baixíssima	
50	20	20	10	Baixa	

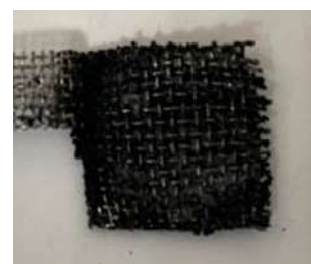
40	30	20	10	Alta
----	----	----	----	------



35	35	20	10	Alta
----	----	----	----	------



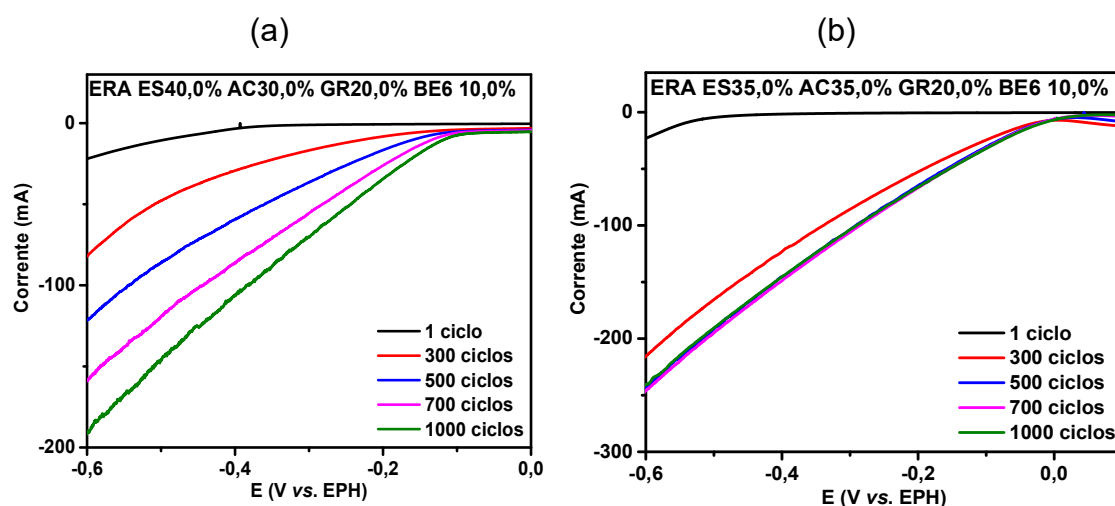
30	40	20	10	Baixa
----	----	----	----	-------



ES = Esmalte; ACN = Acetonitrila; GR = Grafite; Est. = Estabilidade.

Os resultados da Tabela 15 indicaram que o compósito possui aderência no substrato rede de aço inox em diferentes proporções. O eletrodo demonstrou aspecto “ressecado” e “quebradiça” nas proporções superiores a 10,0% de biocarvão. Esse processo pode ser explicado, pois o aglutinante foi absorvido pelo biocarvão. O compósito apresentou uma menor aderência com proporção superior a 35,0% de AC, pois o material não ficava aderido na superfície da rede de aço. Os eletrodos (ERA ES40,0%:AC30,0%:GR20,0%:BE6 10,0% e ERA ES35,0%:AC35,0%:GR20,0%:BE6 10,0%) demonstraram alta aderência ao substrato. Dessa forma, esses foram submetidos as análises de estabilidade de 1000 ciclos de VL, como constatado nas Figuras 86(a-b).

Figura 86 - Voltamogramas VL de 1000 ciclos de voltametria linear em H_2SO_4 1,00 mol L⁻¹; $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$; usando (a) ERA ES40,0%:AC30,0%:GR20,0%:BE6 10,0%; (b) ERA ES35,0%:AC35,0%:GR20,0%:BE6 10,0.



Os resultados da Figura 86(a) demonstra que o ERA ES40,0%:AC30,0%:GR20,0%:BE6 10,0% manteve o aumento da corrente e redução do sobrepotencial, enquanto o ERA ES35,0%:AC35,0%:GR20,0%:BE6 10,0 exibiu uma variação brusca. Esse comportamento pode ser explicado, pois, após algumas varreduras, o material começou a desprender do substrato, resultado nos voltamogramas obtidos na Figura 86(b). Dessa forma, o ERA ES40,0%:AC30,0%:GR20,0%:BE6 10,0% exibiu as características necessárias para prosseguir nas futuras análises, assim para facilitar a escrita, o eletrodo escolhido será chamado como ERAM.

4.4.2 Análises eletroquímicas e eletrólises da água para geração de hidrogênio verde

O material esponjoso de grafite e biocarvão são compósitos que podem aumentar a atividade catalítica da reação de evolução de hidrogênio devido à sua estrutura tridimensional, que facilita a velocidade da reação em seus canais [234,235]. A Figura 87(a) apresenta o estudo para avaliar a estabilidade com o eletrodo modificado com material esponjoso de grafite e biocarvão em sua composição (ERAM). Através das análises de MEV foi avaliado a morfologia, a composição através do EDS e o sobrepotencial através do VL, como demonstrado nas Figuras 87(b-c) e Tabela 29.

Figura 87 - (a) Voltamogramas de VL empregando o ERAM, em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$; (b) análise de MEV antes de 1 ciclo e (c) após 2000 ciclos.

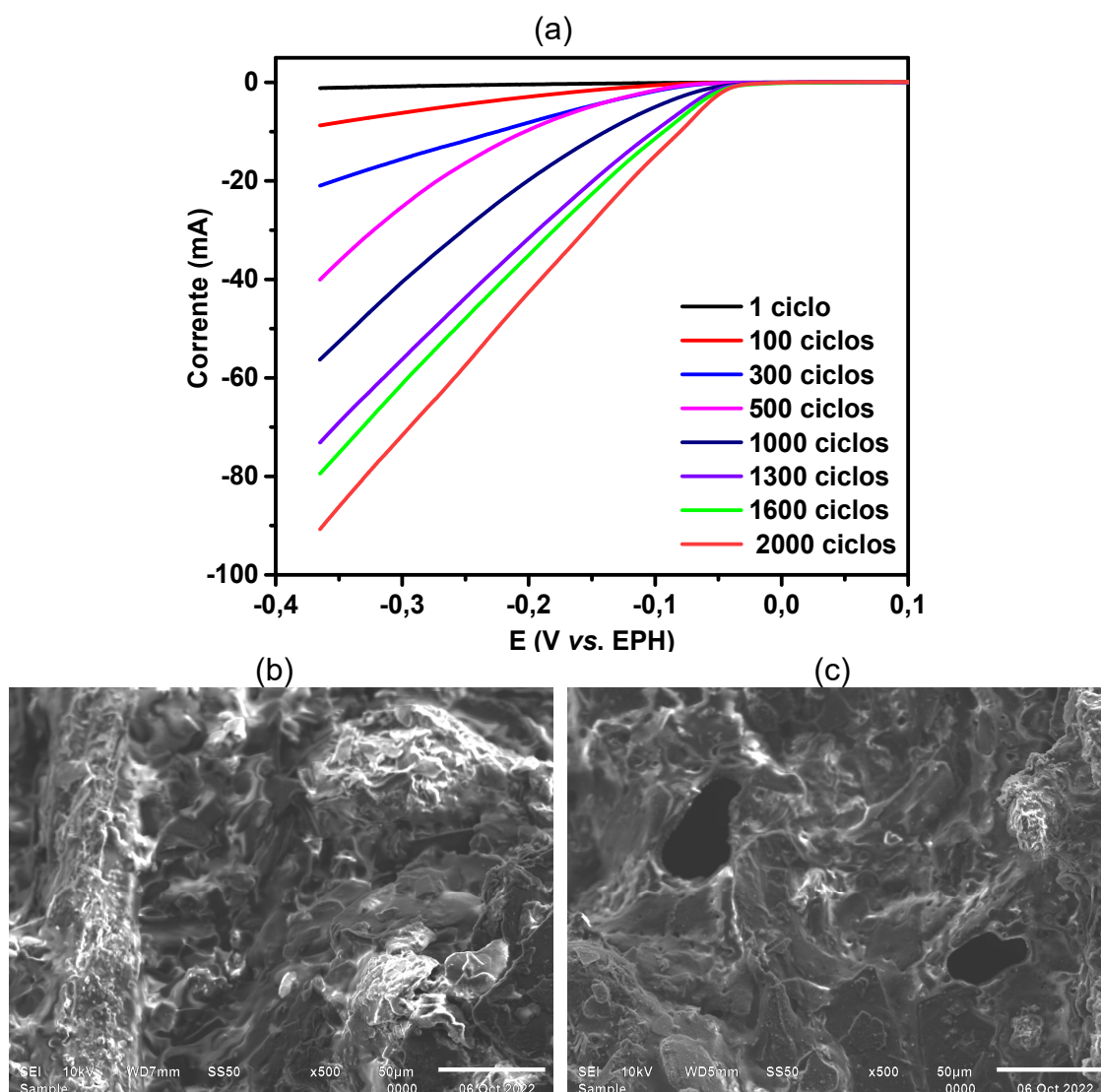


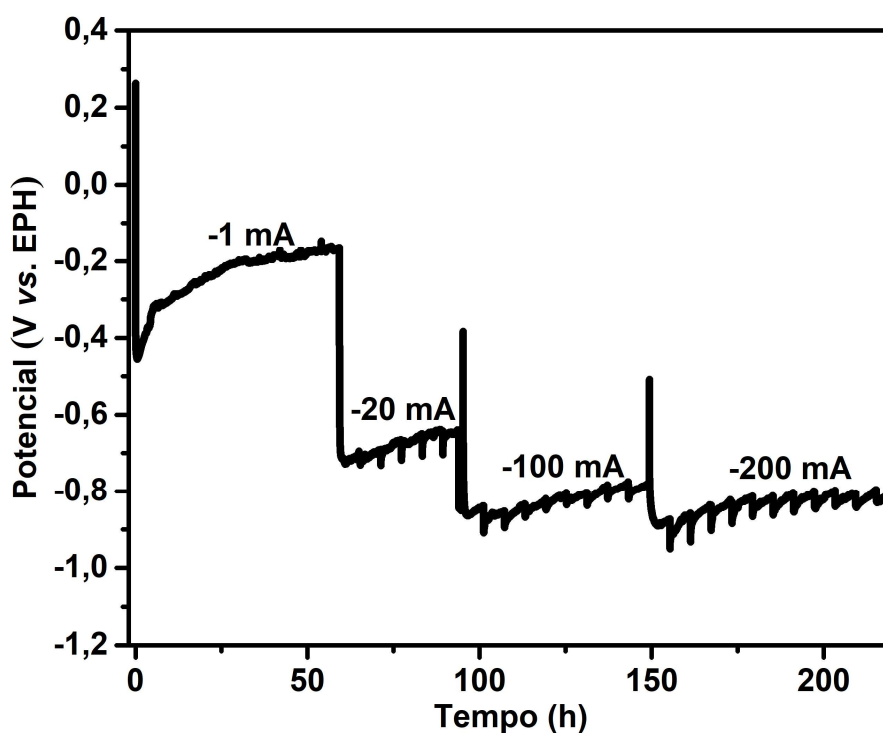
Tabela 29 - Dados de porcentagem de massa e porcentagem atômica obtidos dos espectros de EDS para o ERAM antes dos ciclos e após 2000 ciclos.

Amostra/ Elemento	Massa (%)										
	Al	C	Cl	Fe	K	Mg	N	Na	O	S	Si
Antes dos ciclos	0,56	36,20	0,53	0,00	0,42	1,09	12,51	1,39	41,40	4,36	1,53
Após 2000 ciclos	0,00	22,08	0,00	33,90	5,23	0,00	5,71	0,00	27,62	5,46	0,00
Amostra/ Elemento	Átomo (%)										
	Al	C	Cl	Fe	K	Mg	N	Na	O	S	Si
Antes dos ciclos	0,31	44,08	0,22	0,00	0,16	0,66	13,06	0,88	37,85	1,99	0,80
Após 2000 ciclos	0,00	37,65	0,00	12,43	2,74	0,00	8,34	0,00	35,35	3,49	0,00

A Figura 87(a) demonstra o aumento da corrente e diminuição do sobrepotencial pelos motivos discutidos anteriormente. Assim, pode-se observar o aumento das cavidades em comparação das Figuras 87(b-c). A partir de 1300 ciclos de VL, o ERAM apresentou a redução do aumento na intensidade de corrente, o que pode estar relacionado à redução na proporção de heteroátomos presentes no material esponjoso, conforme encontrado na análise de EDS (Tabela 29).

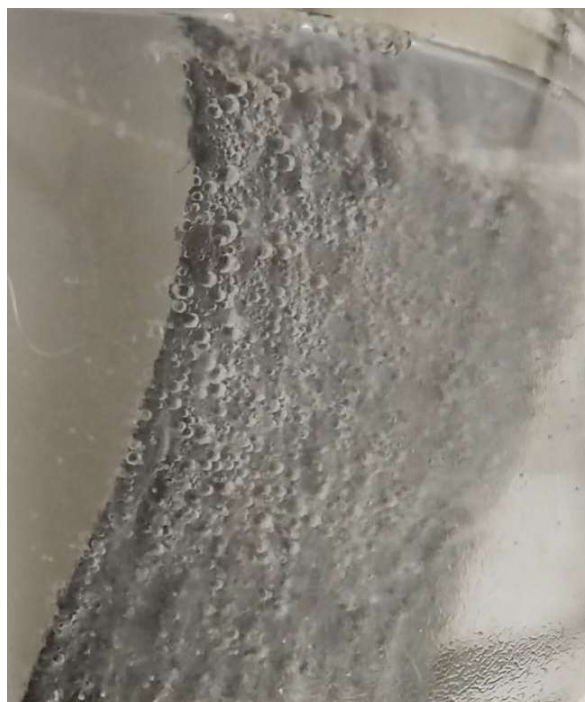
A Figura 88 demonstra o estudo da estabilidade eletroquímica do ERAM aplicando de $-1,0$ a -200 mA cm^{-2} por 220 h em $1,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Figura 88 - Resposta de estabilidade cronopotenciométrica do ERAM sob uma densidade de corrente aplicada de $-1,0$ a -200 mA cm^{-2} por 220 h em $1,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



A Figura 88 mostra a estabilidade do eletrodo que foi medida sob $-1,0$ a $-200,0 \text{ mA cm}^{-2}$ por 220 h em $1,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. No estágio inicial, o valor de E aumentou rapidamente devido à ativação inicial da superfície do eletrodo. O ERAM demonstrou estabilidade com maior tempo e em maior corrente aplicada. As bolhas de gás não permaneciam na superfície do eletrodo, resolvendo os problemas obtidos nos eletrodos anteriores, como apresentado na Figura 89.

Figura 89 - Superfície do ERAM durante as análises.



A HER é essencialmente um processo eletroquímico no qual ocorrem reações redox na interface eletrodo/eletrólito. A eficácia dos eletrodos HER é influenciada por três fatores principais. Primeiramente, os catalisadores utilizados devem ter alta atividade eletrocatalítica intrínseca, para facilitar a transferência de elétrons entre os íons H_3O^+ e o eletrodo. Em segundo lugar, o eletrodo e o catalisador precisam ter estruturas altamente porosas que possam fornecer canais suficientes para a difusão de íons H_3O^+ e transporte de bolhas dentro do eletrodo. Em terceiro lugar, a natureza da superfície do eletrodo deve favorecer a evolução de bolhas de hidrogénio, uma vez que as bolhas podem obstruir a difusão iónica e reduzir a área superficial efetiva do eletrodo. Assim, materiais com abundância de poros na estrutura e alta condutividade elétrica tem sido amplamente utilizados como substratos de eletrodos em processos eletrocatalíticos [58,59]. Vários estudos relataram melhorias nas capacidades eletrocatalíticas devido ao uso de estruturas porosas, como observado para o material esponjoso desenvolvido neste estudo [58,236–238].

Os resultados obtidos permitiram conhecer as características do ERAM, dessa forma, foram realizadas análises cronoamperométricas (eletrólises) para analisar os comportamentos do material esponjoso em soluções aquosas.

As Figuras 90(a-c) apresentam as análises cronoamperométricas com diferentes potenciais e diferentes meios eletrolíticos. As Tabelas 30, 31 e 32Tabela 31 demonstram os resumos dos dados obtidos nas análises de cronoamperometria, com o objetivo de avaliar a estabilidade com diferentes potenciais e tempos de eletrólises, utilizando eletrodo de rede aço inox modificado com material esponjoso de biocarvão de esterco bovino pirolisado a 600°C.

Figura 90 – Voltamogramas de cronoamperometria por 10 minutos, empregando o ERAM (a) em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} ; (b) KOH 0,50 mol L^{-1} e (c) NaCl 3,5%.

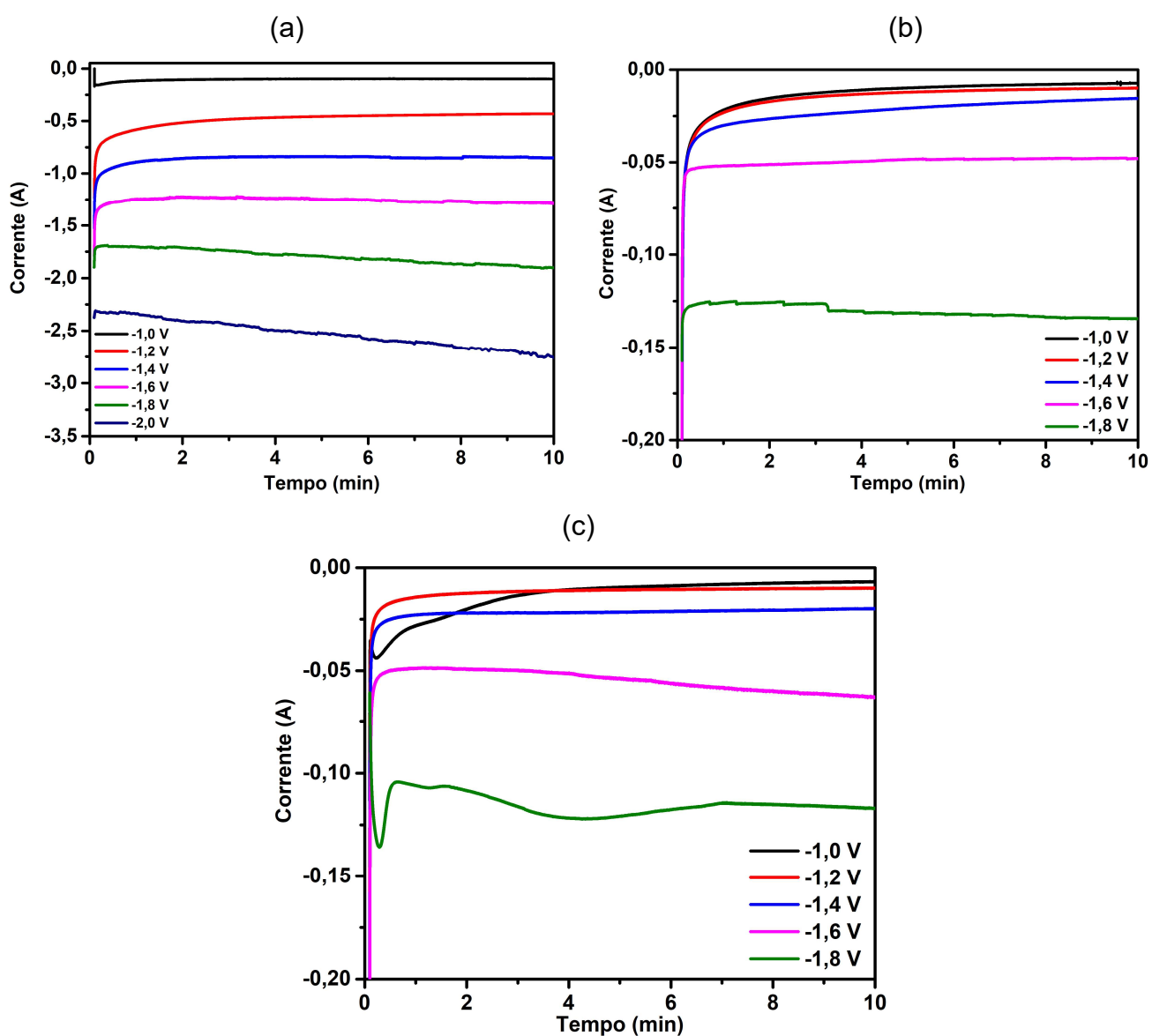
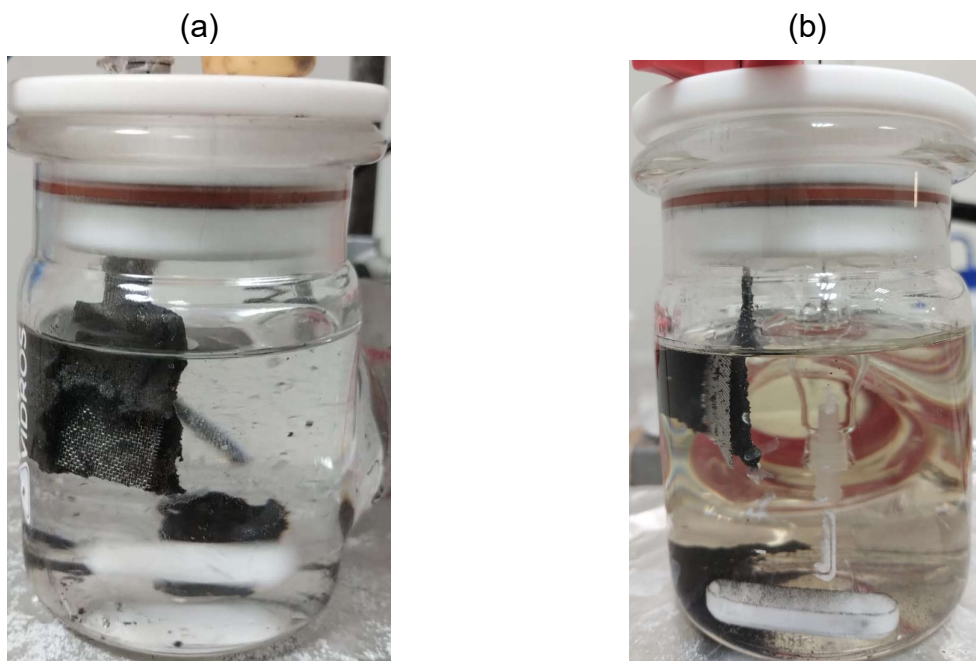


Tabela 30 - Resumo dos resultados obtidos das eletrólises utilizando o ERAM.

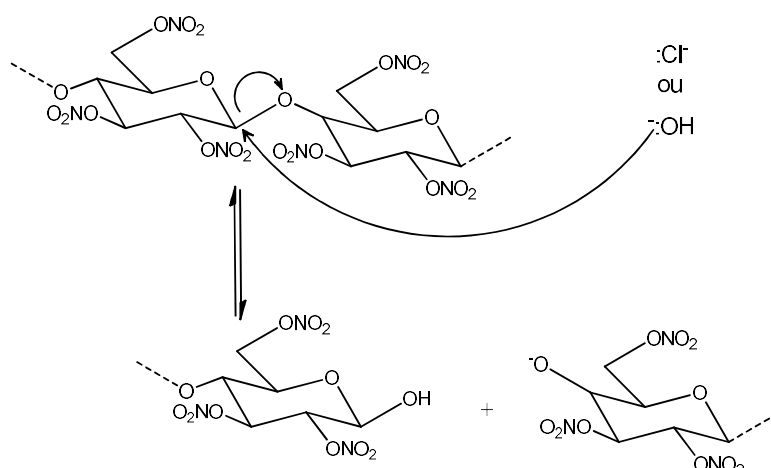
Solução eletrocatalítica	Potencial (vs. EPH)	Tempo das eletrólises	Estabilidade
H ₂ SO ₄ 1,00 mol L ⁻¹ *	-0,1 a -2,0 V	3 horas	Estável
H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	-0,1 a -2,0 V	3 horas	Estável
KOH 1,00 mol L ⁻¹	-0,1 a -1,8 V	2 horas	Estável até -1,4 V
KOH 0,50 mol L ⁻¹	-0,1 a -1,6 V	2 horas	Estável até -1,4 V
KOH 0,25 mol L ⁻¹	-0,1 a -1,2 V	2 horas	Estável até -1,4 V
NaCl 1,00 mol L ⁻¹	-0,1 a -1,1 V	2 horas	Estável até -1,1 V
NaCl 0,50 mol L ⁻¹	-0,1 a -1,1 V	2 horas	Estável até -1,1 V
NaCl 3,5%	-0,1 a -1,2 V	8 horas	Estável até -1,2 V
KOH 0,25 mol L ⁻¹ + NaCl 3,5%	-0,1 a -1,2 V	8 horas	Estável até -1,2 V

As Figuras 90(a-c) demonstraram os estudos cronoamperométricos em diferentes meios eletrolíticos. Os resultados apontam que o ERAM demonstrou estabilidade em solução eletrolítica ácida em uma faixa de potencial maior. Análises com maiores períodos de tempo, pois, o sistema aquecia, inviabilizando o processo. Em solução básica, o ERAM apresentou menor estabilidade após -1,4 V, acarretando na degradação do MEB (Figura 91(a)). Constatou-se o mesmo comportamento em soluções salinas após -1,1V (Figura 91(b)), porém, não é observado na concentração de 3,5% de NaCl. Em adicional, as eletrólises contendo uma mistura de eletrólitos KOH e solução aquosa de NaCl 3,5% apresentaram um aumento da estabilidade do eletrodo, sugerindo que esses eletrodos podem ser utilizados em meio salino.

Figura 91 – Desagregação do material esponjoso da superfície em meio (a) básico e (b) salino.



Os resultados observados nas Figuras 91(a-b) podem ser explicadas, pois, o ERAM é composto por esmalte incolor da marca Risque à base de nitrocelulose. A nitrocelulose pode ser hidrolisada em meio alcalino e salino, levando à degradação do material esponjoso. O trabalho de Paula *et al.* [239] demonstra que a hidrólise alcalina ocorre mais facilmente do que a hidrólise ácida para compostos que têm um grupo carbonila ($C=O$), como ésteres e amidas. O nucleófilo OH^- e Cl^- , presentes na solução alcalina e salina, é um nucleófilo mais forte do que o H_2O e ataca o carbono do grupo carbonila com mais facilidade. Esse processo explica a degradação da esponja nas análises cronoamperométricas salinas e básicas. O mecanismo reacional está apresentado na Figura 92.

Figura 92 – Mecanismo da hidrólise da celulose.

A determinação do fluxo de gás H_2 produzido nas eletrólises foram realizados em diferentes meios eletrolíticos: H_2SO_4 (Tabela 31), KOH (abela 32) e NaCl (Tabela 33)

Tabela 31 - Resumo dos resultados obtidos das eletrólises utilizando o ERAM e obtenção do fluxo em H_2SO_4 1,0 e 0,5 mol L^{-1} .

Concentração (mol L^{-1})	Potencial (V vs. EPH)	Corrente (mA)	Fluxo (mL min^{-1})
1,0	0,1	-0,07	-
	-0,1	-0,5	-
	-0,3	-2,8	0,01
	-0,5	-12	0,03
	-0,7	-46	0,20
	-0,9	-148	0,90
	-1,1	-350	2,30
0,5	0,1	-0,14	-
	-0,1	-0,6	-
	-0,3	-2	-
	-0,5	-7	-
	-0,7	-20	0,05
	-0,9	-70	0,70
	-1,1	-200	2,00

Tabela 32 - Resumo dos resultados obtidos das eletrólises utilizando o ERAM e obtenção do fluxo em KOH 1,0 e 0,5 mol L⁻¹.

Concentração (mol L ⁻¹)	Potencial (V vs. EPH)	Corrente (mA)	Fluxo (mL min ⁻¹)
1,0	0,1	-0,16	-
	-0,1	-0,2	-
	-0,3	-0,2	-
	-0,5	-0,4	-
	-0,7	-0,9	-
	-0,9	-1,5	-
	-1,1	-2,5	-
	0,1	-0,05	-
0,5	-0,1	-0,05	-
	-0,3	-0,06	-
	-0,5	-0,16	-
	-0,7	-0,40	-
	-0,9	-0,70	-
	-1,1	-1,7	-
	0,1	-0,05	-

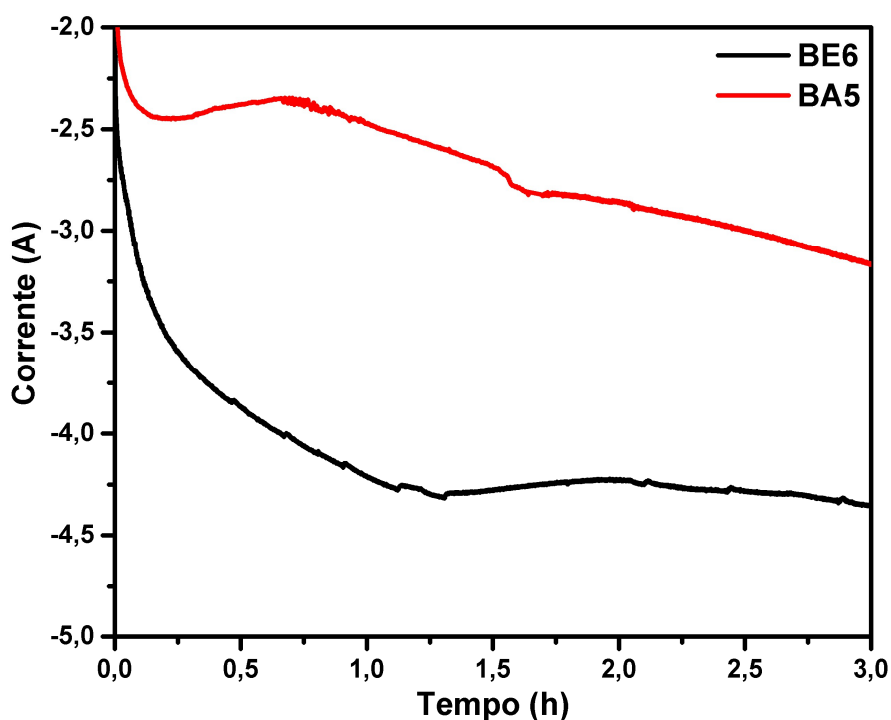
Tabela 33 - Resumo dos resultados obtidos das eletrólises utilizando o ERAM e obtenção do fluxo em NaCl 1,0 e 0,5 mol L⁻¹.

Concentração (mol L ⁻¹)	Potencial (V vs. EPH)	Corrente (mA)	Fluxo (mL min ⁻¹)
1,0	0,1	-0,13	-
	-0,1	-0,5	-
	-0,3	-1,1	-
	-0,5	-1,9	-
	-0,7	-3,0	-
	-0,9	-5,8	-
	-1,1	-9,5	-
	0,1	0,34	-
0,5	-0,1	-0,12	-
	-0,3	-0,59	-
	-0,5	-1,2	-
	-0,7	-2,1	-
	-0,9	-3,5	-
	-1,1	-7,2	-
	0,1	0,34	-

As Tabelas 31-33 demonstram os resultados obtidos nas eletrólises, pode-se constatar que soluções mais concentradas dos eletrólitos aumentam a corrente obtida. Esse fato pode ser explicado pela redução da resistência e a maior presença de íons para HER. Tal fator implicou na leitura do fluxo de gás produzido com a solução ácida.

Dessa forma, foram realizadas eletrólises durante 3 horas com eletrodo esponjoso de biocarvão de esterco bovino pirolisado a 600°C (BE6) e realizadas coletas de gás para avaliação da pureza do hidrogênio produzido (Figura 93).

Figura 93 – Eletrólises em H_2SO_4 1,00 mol L^{-1} com eletrodo de rede aço inox modificado com material esponjoso de biocarvão de esterco bovino pirolisado a 600 °C (preto) e biocarvão de aguapé pirolisado a 500 °C (vermelho).

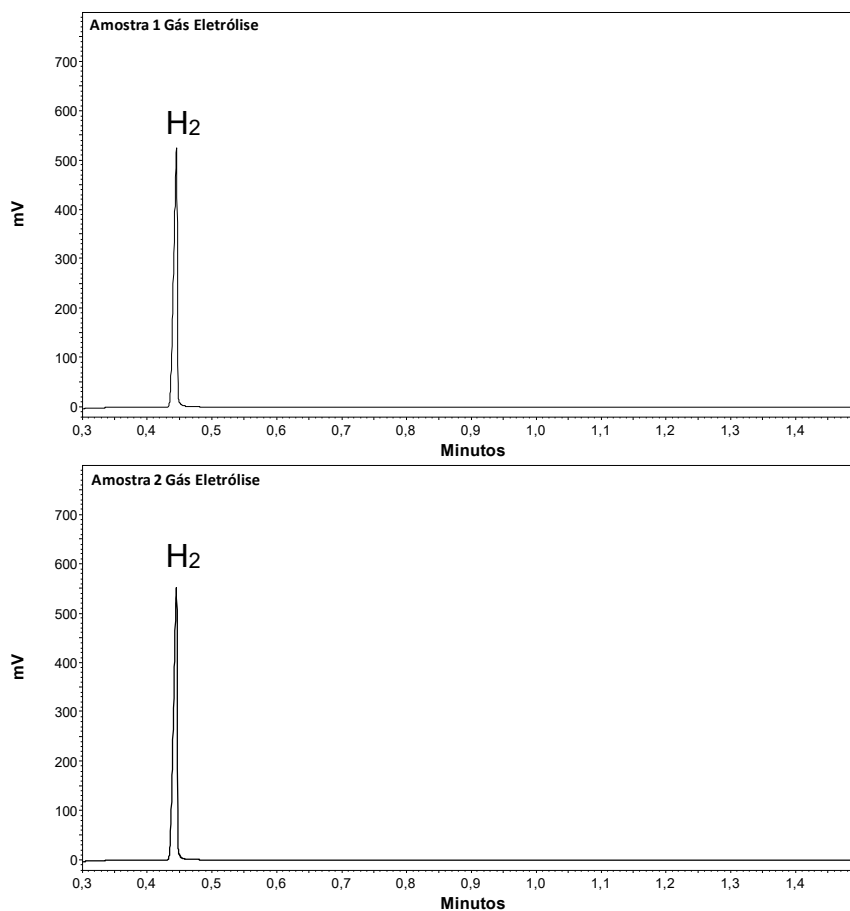


A Figura 93 demonstra que os eletrodos possuem estabilidade por 3 horas. O eletrodo com BE6 apresentou maior valor de corrente e estabilidade em comparação ao eletrodo modificado com o BA5. Durante esse estudo foram realizadas as coletas de gás H_2 para avaliação da pureza do hidrogênio produzido [240].

4.4.3 Análises cromatográficas dos gases

A partir dos cromatogramas obtidos durante as análises dos gases (Figura 94), observa-se, em ambas as amostras, a presença de um único pico cromatográfico, correspondente ao gás hidrogênio, indicando que as amostras produzidas possuem elevada pureza.

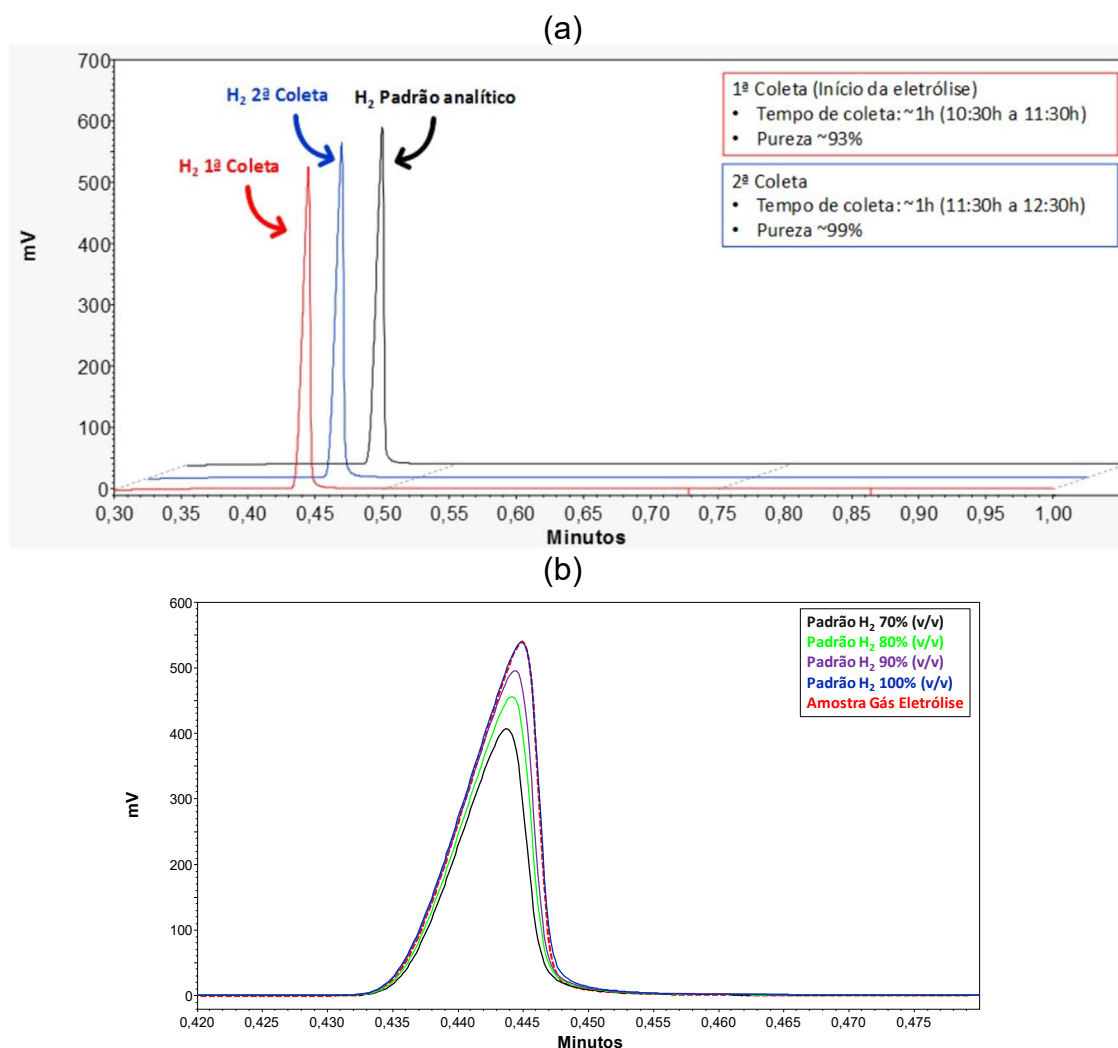
Figura 94 – Cromatogramas das amostras de gás produzidas durante as eletrólises.



Ao comparar o gás obtido durante a segunda amostragem com misturas padrões de hidrogênio com pureza variando entre 70% e 100% (Figura 94), foi observado que pico de derivado da amostra da segunda amostragem se sobrepõe com o pico de H₂ na amostra padrão à 100% de hidrogênio. Esse resultado indica que após a estabilização do fluxo de gás produzido, a pureza obtida é de aproximadamente 100%.

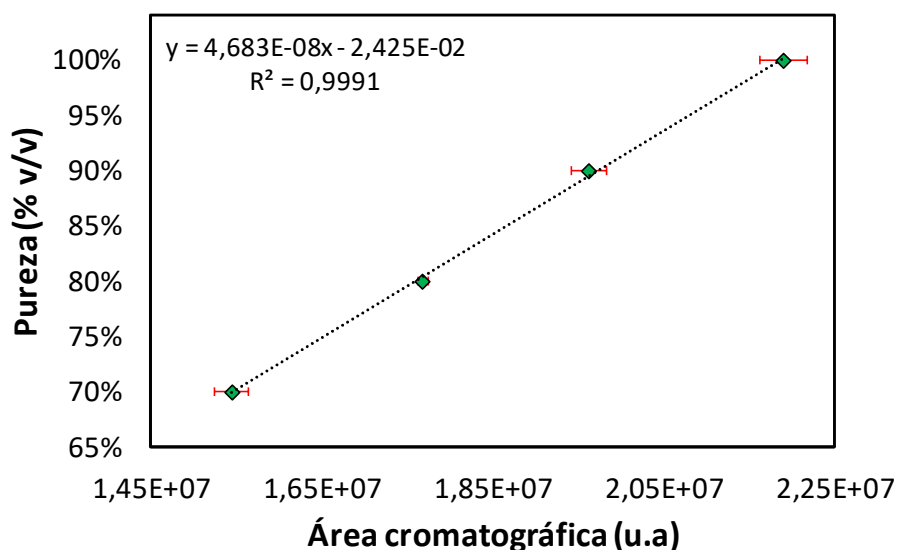
As Figuras 95(a-b) demonstram a comparação da amostra 2 com misturas padrões de H₂ e a comparação do padrão de hidrogênio em diferentes porcentagens e o gás coletado na eletrólise.

Figura 95 – (a) Comparação da amostra 2 com misturas padrões de H_2 e (b) Comparação do padrão de hidrogênio em diferentes porcentagens e o gás coletado na eletrólise.



A Figura 95(a) demonstra o aumento da pureza dos gases coletados. O gás da primeira coleta apresentou menor porcentagem de pureza, devido a liberação de compostos voláteis da decomposição do eletrodo. Enquanto que, a porcentagem da segunda coleta foi superior, pois, reduziu-se essas decomposições, o que corrobora com as análises da Figura 95(b) [240].

A quantificação da pureza foi realizada após a construção de uma curva analítica utilizando os padrões de gás hidrogênio citado anteriormente. A curva analítica obtida está representada na Figura 96 e apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9991 indicando elevada linearidade.

Figura 96 – Curva analítica de pureza de H₂ vs área cromatográfica.

Após a etapa de quantificação, foi observado que a amostra 1 apresentou uma pureza em H₂ de ~93% (v/v) enquanto a amostra 2 apresentou uma pureza de ~99% (v/v). A diferença entre a pureza na amostra 1 e 2 pode ser devida ao processo de estabilização e purga do sistema de eletrólise, o qual, após a estabilização, o gás produzido apresenta uma maior pureza [240].

5. CONCLUSÕES

Os biocarvões de aguapé e esterco bovino foram obtidos em diferentes temperaturas de pirólise e caracterizados por análises imediata, elementar, estrutural (FTIR, TG, DRX, Raman) e de superfície (MEV/EDS, BET/BJH). A modificação de diversos substratos com esses biocarvões demonstrou resultados promissores para a geração de hidrogênio de baixo carbono (hidrogênio verde). As otimizações das composições, dos sistemas e das técnicas eletroquímicas, utilizando o eletrodo ECV, resultou na diminuição do sobrepotencial e no aumento da densidade de corrente durante as reações de evolução de hidrogênio (HER).

Dentre os materiais estudados, o BE6 destacou-se com o desempenho mais promissor, conforme evidenciado pelos estudos de ativação, estabilidade, Tafel, impedância e cronoamperometria. Além disso, o eletrodo de pasta de

carbono mostrou eficiência comparável ao ECV, com a vantagem de menor custo de obtenção. Foi também desenvolvido um material esponjoso composto de biocarvão/grafite/aglutinante, que aumentou as cavidades do material e ofereceu proteção ao substrato, favorecendo a evolução de hidrogênio em meio ácido.

A pesquisa confirma que os eletrodos modificados com biocarvão, incluindo ECV, pasta de carbono (EPC), rede de aço (ERA) e o material esponjoso poroso, apresentam características favoráveis para processos eletrocatalíticos, alinhando-se com os resultados da literatura.

Com base nisso, o ERAM demonstrou aumento da corrente resposta e diminuição do sobrepotencial, como também estabilidade por 220h. As bolhas de gás não permaneciam na superfície do eletrodo, resolvendo os problemas obtidos nos eletrodos anteriores. Além disso, o gás produzido foi avaliado por cromatografia e apresentou elevada pureza.

Assim, o trabalho desenvolvido contribui significativamente para o avanço dos estudos de evolução de hidrogênio e para o desenvolvimento de novos eletrodos e materiais catalisadores, potencializando a geração de hidrogênio de baixo carbono (hidrogênio verde), em conformidade com os objetivos traçados.

6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Modificação do biocarvão com compostos químicos para intensificar a capacidade eletrocatalítica;
- Produção de um eletrolisador para a HER e aplicações em maiores escalas.

7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Artigos publicados

1. Monteiro, Michael D.S.; Dos Santos, Marcos V.Q.; Almeida, Wandson Dos S. De; Santos, José F.; Martins, Tarcísio; Wisniewski, Alberto; Sussuchi, Eliana Midori. Cattle Manure Biochar-Based Electrode Applied In Electrocatalytic Low-Carbon Hydrogen Evolution Reactions. *Materials Chemistry And Physics*. V.-, P.130351, 2025.
2. Monteiro, Michael D.S.; Dos Santos, Marcos V.Q.; Dos Santos De Almeida, Wandson; Martins, Tarcísio; Wisniewski, Alberto; Midori Sussuchi, Eliana. Non-Conventional Electrode Based On Cattle Manure Biochar Applied In Electrocatalytic Reactions For The Evolution Of Low-Carbon Hydrogen. *Fuel*. V.381, P.133619, 2025.
3. Monteiro, Michael Douglas Santos; Santos, M. V. Q.; Ribeiro, I. A.. A Afetividade Nas Relações E Na Formação Do Docente Nos Cursos De Licenciatura Em Química E Matemática No Instituto Federal De Sergipe, Campus Aracaju. *Revista Fisio&Terapia*. V.28, P.1 - 31, 2024.
4. Monteiro, Michael Douglas Santos. A Mercantilização No Ensino E Suas Consequências. *Revista Fisio&Terapia*. V.28, P.36 - 37, 2024.
5. Chaves, N. O.; Lima, L. S.; Monteiro, M.D.S.; L. Sobrinho, R. A.; Ferreira, N. S.; Ramos, G. Q.; Fonseca Filho, H. D.; Oliveira, R. M. P. B.; Matos, R. S.. Associating Physical And Photocatalytic Properties Of Recyclable And Reusable Blast Furnace Dust Waste. *Materials Research*. V.17, P.818, 2024.
6. De Jesus, Ihana Gabriela Conceição; Santos, Iris Sterfanie; Nascimento, Brenno Lima; Monteiro, Michael Douglas Santos; Sussuchi, Eliana Midori; Griza, Sandro. Effect Of Aging Time On Stress Corrosion Cracking Of Super Duplex Stainless Steel Uns S32750. *Journal Of Failure Analysis And Prevention*. **JCR**, V.-, P.1 - 10, 2024.
7. Santos, Euler Wagner Freitas; Nunes, Débora De Almeida; Martins, Carlos Otávio Damas; Monteiro, Michael Douglas Santos; Santos, Cochiran Pereira Dos; Sussuchi, Eliana Midori; Griza, Sandro. Influence Of Exposure Temperature Variability On Concrete Degradation As A Function Of Compressive Strength And Ultrasonic Wave Propagation Velocity. *Revista Ibracon De Estruturas E Materiais*. V.17, P.1 - 16, 2024.

8. Sussuchi, Eliana Midori; Santos Junior, José; Silva, Jonatas; Dos Santos, José Felipe; Monteiro, Michael; Rodrigues, Marcelo Oliveira. Nanoparticles Based On Carbon Dots And Reduced Graphene Oxide As Electrochemical Sensor For Voltammetric Determination Of Hydroxychloroquine. *Electroanalysis*. V.-, P.1, 2024.
9. Monteiro, Michael Douglas Santos; Santos, M. V. Q.; Ribeiro, I. A.. Química Em Cordel: Uma Metodologia Que Agrega Experimentos, Aulas Ativas E Cultura Nordestina. *Revista Fisio&Terapia*. V.28, P.1 - 25, 2024.
10. Freire, Brenda; Monteiro, Michael; Silva, Jonatas; De Macedo, José Fernando; Sussuchi, Eliana. Development Of A Modified Electrode With N-Doped Carbon Dots For Electrochemical Determination Of 17 α -Ethinylestradiol. *Brazilian Journal Of Analytical Chemistry - Brjac (Online)*. V.-, P.1 - 12, 2023.
11. Matos, Robert S.; Attah-Baah, John M.; Monteiro, Michael D.S.; Costa, Benilde F.O.; Mâcedo, Marcelo A.; Silva Junior, Romualdo S.; Da Fonseca Filho, Henrique D.; Oliveira, Rosane M.P.B.; Ferreira, Nilson S.. Effect Of The Amapá-Latex Chelating Agent Contents On The Microstructure And Photocatalytic Properties Of ZnO Nanoparticles. *Journal Of Materials Research And Technology-Jmr&T*. V.22, P.2673 - 2689, 2023.
12. Matos, Robert S.; Attah-Baah, John M.; Monteiro, Michael D. S.; Costa, Benilde F. O.; Mâcedo, Marcelo A.; Da Paz, Simone P. A.; Angélica, Rômulo S.; De Souza, Tiago M.; "Lu, 'Tefan; Oliveira, Rosane M. P. B.; Ferreira, Nilson S.. Evaluation Of The Photocatalytic Activity Of Distinctive-Shaped ZnO Nanocrystals Synthesized Using Latex Of Different Plants Native To The Amazon Rainforest. *Nanomaterials*, V.12, P.2889, 2022.
13. Silva, Mário R. P. Da; Matos, Robert S.; Monteiro, Michael D. S.; Santos, Samuel B.; Filho, Henrique D. F.; Andrade, George R. S.; Salerno, Marco; Almeida, Luís E.. Exploiting The Physicochemical And Antimicrobial Properties Of Phb/Peg And Phb/Peg/Alg-E Blends Loaded With Ag Nanoparticles. *Materials*. V.15, P.7544, 2022.
14. Matos, R.S.; Monteiro, M.D.S.; Silva, R.S.; Macêdo, M.A.; Paz, S.P.A.; Angélica, R.S.; Oliveira, R.M.P.B.; Ferreira, N.S.. Novel Amapá Latex-Mediated Synthesis Of Defective A-Fe₂O₃ Nanoparticles With Enhanced Ferromagnetism And Sunlight Photocatalytic Activity. *Ceramics International*. V.-, P.-, 2022.

15. Monteiro, Michael; Sant'anna, Mercia; Dos Santos Júnior, José Carlos; Alves, Anderson; Macedo, José Fernando; Silva, Jonatas; Gimenez, Iara De Fátima; Sussuchi, Eliana Midori. Reduced Graphene Oxide-Based Sensor For 17 α -Ethinylestradiol Voltammetric Determination In Wastewater, Tablets And Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis*. V.-, P.- - 10, 2022.
16. 'Lu, 'Tefan; Monteiro, Michael D. S.; Filho, Henrique D. F.; Ferreira, Nilson S.; Matos, Robert S.. Surface Aspects And Multifractal Features Of Spatial Patterns Of Low-Cost Amazon Açaí-Loaded Kefir Microbial Films. *Microscopy Research And Technique*. V.-, P.-, 2022.

Manuscritos em revisão

1. Associating Physical and Photocatalytic Properties of Recyclable and Reusable Blast Furnace Dust Waste.
2. Adsorption and ecotoxicological studies with Cr(VI) ions using adsorbent materials derived from *Inga edulis* .

Manuscritos em desenvolvimento

1. Tendências da utilização dos biocarvões nos processos de eletrólises da água.
2. Electrocatalytic reaction of hydrogen evolution from electrodes modified with Carbon dots Of *Moringa oleífera*.
3. Siloxane-p(HEMA) hybrid coating applied on Ti-6Al-4V alloy as a promising alternative for biomedical applications ,

Capítulos de livros publicados

1. Silva, M. R. P. S.; Matos, R. S.; Pinto, E. P.; Santos, S. B.; Monteiro, Michael D. S.; Fonseca Filho, H. D.; Almeida, L. E.. Estudo da morfologia de biofilmes de dextrana obtidos pela fermentação de bactérias do Kefir de água em soluções aquosas contendo extrato de Maytenus rígida In: *Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas*, ed.1. Nossa Senhora do Socorro: Editora Científica Digital, 2022, v.3, p. 105 - 123.
2. Sant'Anna, M. V. S.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Lima, L. S.; Macedo, J. F.; Monteiro, M. D. S.; Wisniewski Jr, A.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Biocarvão ativado e óxido de grafeno reduzido aplicados em sensor

eletroquímico para a determinação de paraquate In: Trabalhos nas áreas de fronteira da química.2 ed. Paraná: Atena, 2021, p. 85-98.

3. Alves, A. A. C.; Monteiro, M. D. S.; Almeida, P. R. C.; Silva, J. O. S.; Santos Junior, J. C.; Macedo, J. F.; Sant'Anna, M. V. S.; Lima, L. S.; Santos, J. F.; Sussuchi, E. M. Detecção de ciprofloxacina aplicando um sensor eletroquímico à base de derivado do grafeno e líquido iônico In: Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química.2 ed.Paraná: Atena, 2021, p. 72-84.

4. Macedo, J. F.; Alves, A. A. C.; Sant'Anna, M. V. S.; Monteiro, M. D. S.; Santos Junior, J. C.; Silva, J. O. S.; Santos, J. F.; Almeida, P. R. C.; Cunha, F. G. C.; Sussuchi, E. M. Líquido iônico prótico para a construção de sensor eletroquímico aplicado na detecção de pesticida In: Trabalhos nas áreas de fronteira da química 2.2 ed.Paraná: Atena, 2021, p. 56-71.

5. Almeida, P. R. C.; Monteiro, M. D. S.; Silva, J. O. S.; Santos Junior, J. C.; Macedo, J. F.; Alves, A. A. C.; Sant'Anna, M. V. S.; Sussuchi, E. M.; Lima, L. S. Síntese hidrotermal de nanopartículas de carbono a partir de glicose e ureia In: Trabalhos nas áreas de fronteira da química.1 ed. Paraná: Atena, 2021, p. 112-122.

Trabalhos em eventos

1. SILVA, C. M. F.; RIBEIRO, I. A.; SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, M.D.S.. A importância das metodologias e do pibid no processo de ensino e aprendizagem de química: um estudo de caso, 2024. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Centro de Eventos do Ceará; Cidade: Fortaleza; Evento: X Congresso Nacional de Educação; Inst.promotora/financiadora: CONEDU.*

2. BRITO, M. J. C.; RIBEIRO, I. A.; SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, M.D.S.. Cordel químico e as aplicações da metodologia de ensino, 2024. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Centro de Eventos do Ceará; Cidade: Fortaleza; Evento: X Congresso Nacional de Educação; Inst.promotora/financiadora: CONEDU.*

3. SILVA, C. M. F.; RIBEIRO, I. A.; SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, M.D.S.. Objetos De Aprendizagem Digitais: O Olhar Docente, 2024. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Centro de Eventos*

do Ceará; Cidade: Fortaleza; Evento: X Congresso Nacional de Educação; Inst.promotora/financiadora: CONEDU.

4. SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, MICHAEL D. S.; W. JUNIOR, A.; SUSSUCHI, E. M.. Carbon nanoparticles derived from Moringa Oleifera as an efficient electrocatalyst for hydrogen production in acid medium, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

5. ALMEIDA, W. S.; MONTEIRO, M.D.S.; SANTOS, M. V. Q.; WISNIEWSKI JR, A.; SUSSUCHI, E. M.. Eichhornia crassipes modified carbon paste electrode for green hydrogen evolution reactions, 2023. (Apresentação de Trabalho) *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

6. SUSSUCHI, E. M.; MONTEIRO, M.D.S.; SANTOS, M. V. Q.; WISNIEWSKI JR, A.. Electrocatalytic reaction of green hydrogen evolution from bovine manage biochar, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

7. MONTEIRO, M.D.S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; WISNIEWSKI JR, A.; SUSSUCHI, E. M.. Electrocatalytic reaction of hydrogen evolution from Eichhornia crassipes and bovine manage biochar, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Águas de Lindóia - São Paulo; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (46RASBQ); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química.*

8. SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, M.D.S.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; WISNIEWSKI JR, A.; SUSSUCHI, E. M.. Electrocatalytic reaction of hydrogen evolution from electrodes modified with Carbon dots Of Moringa oleifera, 2023.

(Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Águas de Lindóia - São Paulo; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (46RASBQ); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química.*

9. FREIRE, B. R. L.; NASCIMENTO, M. E. C. V.; SILVA, J. O.; MONTEIRO, M.D.S.; SUSSUCHI, E. M.. Electrodes modified with bis-triazoles: a comparative study of heavy metals detection capability, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

10. MONTEIRO, M.D.S.; SANTOS, M. V. Q.; WISNIEWSKI JR, A.; SUSSUCHI, E. M.. Livestock manure porous material electrode for hydrogen evolution reactions, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

11. SANTOS, J. F.; MONTEIRO, M.D.S.; SANTOS, L. S.; SANTOS, M. V. Q.; SUSSUCHI, E. M.. Modified electrode with bovine manure biochar and [Ni(DPC)₂](PF₆)₂ for hydrogen evolution, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Coimbra, Portugal; Cidade: Coimbra; Evento: XXV meeting of the portuguese electrochemical society; Inst.promotora/financiadora: Departamento de Química da Universidade de Coimbra.*

12. FERREIRA, D. W. F. S.; MONTEIRO, M.D.S.; SUSSUCHI, E. M.; SANTOS, E. A.; SARMENTO, V. H. V.. Siloxane-p(HEMA) hybrid coating applied on Ti-6Al-4V alloy as a promising alternative for biomedical applications, 2023. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Maceió; Cidade: Maceió-AL; Evento: XXI B-MRS Meeting; Inst.promotora/financiadora: Brazilian Materials Research Society.*

13. SANTOS, D. D. S.; FERREIRA, C. S.; ALVES, P. B.; MONTEIRO, MICHAEL DOUGLAS SANTOS; NARDELLI, V. B.; COSTA, E. V.; SILVA, V. R.; SANTOS, L. S.; BEZERRA, D. P.; SOARES, M. B. P.. Chalcones synthesis and evaluation of cytotoxic activity against HCT116 AND HEPG2 CELLS, 2022.

(Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Maceió, Alagoas; Cidade: Maceió; Evento: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química.*

14. MONTEIRO, MICHAEL D. S.. Compreendendo a Espectroscopia no Infravermelho e suas aplicações, 2022. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Aracaju; Cidade: Aracaju; Evento: 8ª Imersão Científica do Programa Futuras Cientistas; Inst.promotora/financiadora: Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.*

15. ALVES, A. A. C.; MACEDO, J. F.; SANTANNA, M. V. S.; MONTEIRO, MICHAEL D. S.; SILVA, J. O. S.; SANTOS, J. F.; SUSSUCHI, E. M.. Electrochemical sensor modified with reduced graphene oxide and ionic liquid for detection of ciprofloxacin in different samples, 2022. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Maceió, Alagoas; Cidade: Maceió; Evento: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (45ª RASBQ); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química.*

16. MONTEIRO, MICHAEL DOUGLAS SANTOS; SANTOS, M. V. Q.; MACEDO, J. F.; SANTOS, J. F.; WISNIEWSKI JR, A.. Reação eletrocatalítica de evolução de hidrogênio a partir de biocarvão de Eichhornia crassipes e esterco bovino, 2022. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Bento Gonçalves; Cidade: Rio Grande do Sul; Evento: III Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica - SBEE; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica.*

17. MONTEIRO, MICHAEL D. S.; SANTOS JUNIOR, J. C.; SILVA, J. O. S.; SANTANNA, M. V. S.; MACEDO, J. F.; SUSSUCHI, E. M.. Reduced graphene oxide-based carbon paste sensor for voltammetric determination of 17 α -ethinylestradiol in waste samples, tablets and synthetic urine, 2022. (Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Maceió, Alagoas; Cidade: Maceió; Evento: 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (45ª RASBQ); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química.*

Projeto Aprovado

Desenvolvimento de eletrodos sustentáveis de alta eficiência baseados em biocarvão alimentados por energia solar para produção de hidrogênio verde a partir da hidrólise de água como combustível renovável utilizando energia solar. Número do contrato: 73/2022. Cooperação Brasil-Alemanha, aprovado pela GIZ e AHK.

Patente

1. Matos, R. S.; Monteiro, M. D. S.; Escote, M. T.; Resende, C. X.; Oliveira, R. M. P. B.; Ferreira, N. S. Processo de produção de nanopartículas de magnetita dopada com manganês usando seiva de *Brosimum parinarioides ducke*, 2022. Categoria: Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR10202200932. Data de depósito: 13/05/2022. Depositante/Titular: Universidade Federal De Sergipe, Fundação Universidade Federal Do Abc. Depositante/Titular: Universidade Federal de Sergipe.

Graduação

17. Curso Superior de Licenciatura em Pedagogia - Centro Universitário Internacional – Uninter.

Especializações em andamento

1. Especialização em Gestão Escolar. Gran Centro Universitário, GRAN, Brasil.
2. Especialização em Coordenação Pedagógica e Supervisão Escolar. Gran Centro Universitário, GRAN, Brasil.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Casanova, L.; Cornelius, P. K.; Dutta, S. The Impact of Science and Technology Policies on Rapid Economic Development in China. In *Financing Entrepreneurship and Innovation in Emerging Markets*; Elsevier, 2018; pp 69–80.
- [2] Chen, J.; Wang, L.; Cheng, Z.; Lu, L.; Guo, L.; Jin, H.; Zhang, D.; Wang, R.; Liu, S. Performance Simulation and Thermodynamics Analysis of Hydrogen Production Based on Supercritical Water Gasification of Coal. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (56), 28474–28485.
- [3] Liu, H.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Xia, C.; Li, Y.; Lu, C.; Zhang, Q. Optimization of Hydrogen Production Performance of *Chlorella Vulgaris* under Different Hydrolase and Inoculation Amount. *J. Clean. Prod.* **2021**, *310*, 127293.
- [4] Wang, Q.; Guo, R.; Wang, Z.; Shen, D.; Yu, R.; Luo, K.; Wu, C.; Gu, S. Progress in Carbon-Based Electrocatalyst Derived from Biomass for the Hydrogen Evolution Reaction. *Fuel* **2021**, *293*, 120440.
- [5] Yolcan, O. O. World Energy Outlook and State of Renewable Energy: 10-Year Evaluation. *Innov. Green Dev.* **2023**, *2* (4), 100070.
- [6] Avani, A. V.; Anila, E. I. Recent Advances of MoO₃ Based Materials in Energy Catalysis: Applications in Hydrogen Evolution and Oxygen Evolution Reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (47), 20475–20493.
- [7] Chen, X.; Sun, J.; Guo, T.; Zhao, R.; Liu, L.; Liu, B.; Wang, Y.; Li, J.; Du, J. Biomass-Derived Carbon Nanosheets Coupled with MoO₂/Mo₂C Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**.
- [8] Huang, M.-T.; Zhai, P.-M. Achieving Paris Agreement Temperature Goals Requires Carbon Neutrality by Middle Century with Far-Reaching Transitions in the Whole Society. *Adv. Clim. Chang. Res.* **2021**, *12* (2), 281–286.
- [9] Mei, D.; Qiu, X.; Liu, H.; Wu, Q.; Yu, S.; Xu, L.; Zuo, T.; Wang, Y. Progress on Methanol Reforming Technologies for Highly Efficient Hydrogen Production and Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**.
- [10] Thellufsen, J. Z.; Lund, H.; Sorknæs, P.; Østergaard, P. A.; Chang, M.;

Drysdale, D.; Nielsen, S.; Djørup, S. R.; Sperling, K. Smart Energy Cities in a 100% Renewable Energy Context. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *129*, 109922.

[11] Gielen, D.; Boshell, F.; Saygin, D.; Bazilian, M. D.; Wagner, N.; Gorini, R. The Role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. *Energy Strateg. Rev.* **2019**, *24*, 38–50.

[12] Cai, X.; Wang, Z.; Ye, Y.; Wang, D.; Zhang, Z.; Zheng, Z.; Liu, Y.; Li, S. Conversion of Chitin Biomass into 5-Hydroxymethylfurfural: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *150*, 111452.

[13] Liu, Z.; Han, B.; Lu, Z.; Guan, W.; Li, Y.; Song, C.; Chen, L.; Singhal, S. C. Efficiency and Stability of Hydrogen Production from Seawater Using Solid Oxide Electrolysis Cells. *Appl. Energy* **2021**, *300*, 117439.

[14] Du, J.; Yang, H.; Wang, C.-L.; Zhan, S.-Z. A Nickel(II) Complex of 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid Ion, an Efficient Electro-Catalyst for Both Hydrogen Evolution and Oxidation. *Mol. Catal.* **2021**, *516*, 111947.

[15] Duan, X.; Liu, X.; Wang, C.; Xiang, J.; Long, H. Binder-Free Nickel/Boron-Doped Diamond Film Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium: Effect of Nickel Catalyst Nanostructure on Electrochemical Performance. *Diam. Relat. Mater.* **2024**, *147*, 111363.

[16] Joshi, K. K.; Pataniya, P. M.; Bhadu, G. R.; Sumesh, C. K. Cu₂CoSnS₄ Electrocatalyst Embedded Paper Working Electrodes for Efficient, Stable, PH Universal, and Large-Current-Density Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *49*, 829–842.

[17] Xin, Y.; Sun, B.; Liu, J.; Wang, Q.; Zhu, X.; Yan, Z. Effects of Electrode Configurations, Solution PH, TiO₂ Addition on Hydrogen Production by in-Liquid Discharge Plasma. *Renew. Energy* **2021**, *171*, 728–734.

[18] Sun, J.; Liu, B.; Liang, D.; Zhu, M.; Peng, X.; Wang, X.; Yuan, H.; Yang, Z.-J.; Wang, Y. Strategy Modulation of Energy Transfer for the Plasmon-Promoted Hydrogen Evolution in Ternary CdS–Au–MoS₂. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**.

- [19] Sridhar, A.; Ponnuchamy, M.; Senthil Kumar, P.; Kapoor, A.; Xiao, L. Progress in the Production of Hydrogen Energy from Food Waste: A Bibliometric Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**.
- [20] Naimi, Y.; Antar, A. Hydrogen Generation by Water Electrolysis. In *Advances In Hydrogen Generation Technologies*; InTech, 2018.
- [21] Xu, X.; Zhou, Q.; Yu, D. The Future of Hydrogen Energy: Bio-Hydrogen Production Technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (79), 33677–33698.
- [22] Stetson, N.; Wieliczko, M. Hydrogen Technologies for Energy Storage: A Perspective. *MRS Energy Sustain.* **2020**, *7* (1), 41.
- [23] Von Zuben, T.; Moreira, D.; Germscheidt, R.; Yoshimura, R.; Dorretto, D.; de Araujo, A.; Salles Jr., A.; Bonacin, J. Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. *J. Braz. Chem. Soc.* **2022**, *33* (8), 824–843.
- [24] Incer-Valverde, J.; Korayem, A.; Tsatsaronis, G.; Morosuk, T. “Colors” of Hydrogen: Definitions and Carbon Intensity. *Energy Convers. Manag.* **2023**, *291*, 117294.
- [25] Hammi, Z.; Labjar, N.; Dalimi, M.; El Hamdouni, Y.; Lotfi, E. M.; El Hajjaji, S. Green Hydrogen: A Holistic Review Covering Life Cycle Assessment, Environmental Impacts, and Color Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *80*, 1030–1045.
- [26] Huang, J.; Balcombe, P.; Feng, Z. Technical and Economic Analysis of Different Colours of Producing Hydrogen in China. *Fuel* **2023**, *337*, 127227.
- [27] Bartlett, J.; Krupnick, A. Investment Tax Credits for Hydrogen Storage https://media.rff.org/documents/IB_20-03_Hydrogen_dBadlJ9.pdf.
- [28] Carlson, J. T.; Trencher, G. A Framework for Considering Decarbonisation Risks Emerging from Low-Carbon Hydrogen Supply Chains. *Energy Res. Soc. Sci.* **2024**, *116*, 103685.
- [29] Li, D.-W.; Huang, J.-L.; Yu, D.; Zhang, D.; Zhang, X.-L. Development of Low-Carbon Technologies in China's Integrated Hydrogen Supply and Power System. *Adv. Clim. Chang. Res.* **2024**.

- [30] Harichandan, S.; Kar, S. K.; Rai, P. K. A Systematic and Critical Review of Green Hydrogen Economy in India. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**.
- [31] Mu, R.; Liu, M.; Huang, Y.; Chong, D.; Hu, Z.; Yan, J. Proposal and Performance Analysis of a Novel Hydrogen and Power Cogeneration System with CO₂ Capture Based on Coal Supercritical Water Gasification. *Energy* **2024**, *305*, 132360.
- [32] Atkins, P.; Jones, L.; Laverman, L. *Princípios de Química: Questionando A Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 7th ed.; 2018.
- [33] Luo, Z.; Wang, X.; Wen, H.; Pei, A. Hydrogen Production from Offshore Wind Power in South China. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (58), 24558–24568.
- [34] Gomes, J. Eletrólise Da Água Na Obtenção de Hidrogénio. *Rev. Ciência Elem.* **2022**, *10* (2).
- [35] Ramohlola, K. E.; Modibane, K. D.; Ndipingwi, M. M.; Iwuoha, E. I. Polyaniline-Based Electrocatalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Eur. Polym. J.* **2024**, *213*, 113125.
- [36] Monteiro, M. D. S.; Santos Júnior, J. C. dos; Sussuchi, E. M. Electrochemistry: Modified Electrodes and Their Potentialities. *Rev. Virtual Química* **2020**, *12* (5), 1145–1160.
- [37] Oliveira, A. M.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*; Coimbra, Portugal, 1996.
- [38] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, E. S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8a ed.; Thomson, Ed.; São Paulo, 2006.
- [39] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Química* **2013**, *5* (4), 516–537.
- [40] Grigoriev, S. A.; Fateev, V. N.; Bessarabov, D. G.; Millet, P. Current Status, Research Trends, and Challenges in Water Electrolysis Science and Technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (49), 26036–26058.

- [41] Lasia, A. Mechanism and Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (36), 19484–19518.
- [42] Manoj, D.; Gnanasekaran, L.; Rajendran, S.; Hoang, T. K. A.; Jalil, A. A.; Soto-Moscoso, M. A Review on Metallic Carbides/Phosphides Embedded in N-Doped Porous Carbon as Highly Efficiency Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reactions in Alkaline Medium. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**.
- [43] Ju, H.; Badwal, S.; Giddey, S. A Comprehensive Review of Carbon and Hydrocarbon Assisted Water Electrolysis for Hydrogen Production. *Appl. Energy* **2018**, *231*, 502–533.
- [44] Zhao, G.; Rui, K.; Dou, S. X.; Sun, W. Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (43), 1803291.
- [45] Mohammed-Ibrahim, J.; Sun, X. Recent Progress on Earth Abundant Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction (HER) in Alkaline Medium to Achieve Efficient Water Splitting – A Review. *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 111–160.
- [46] Moses, P. R.; Wler, L.; Murray, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Anal. Chem.* **1977**, *47* (12), 1882–1886.
- [47] Braz, B. A.; Moreira, C. S.; Oliveira, V. B.; Pinto, A. M. F. R. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Diagnostic Tool for Passive Direct Methanol Fuel Cells. *Energy Reports* **2022**, *8*, 7964–7975.
- [48] Sajid, M.; Baig, N.; Alhooshani, K. Chemically Modified Electrodes for Electrochemical Detection of Dopamine: Challenges and Opportunities. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 368–385.
- [49] Boumya, W.; Taoufik, N.; Achak, M.; Barka, N. Chemically Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Paracetamol in Drugs and Biological Samples. *J. Pharm. Anal.* **2021**, *11* (2), 138–154.
- [50] Pourakbari, Z.; Sheykhan, M.; Aliakbar, A. A New Poly Carboxylic Catex Polymer-Gold Nanoparticles Modified Electrode for Determination of Paraquat by Voltammetry Method. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (5), 104284.

- [51] Sammarraie, A. S. E. S. A. W. A.-S. A. K. M. A. AL. Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Hemoglobin-Modified Gold Nanoparticles–Screen Printed Carbon Electrode. *Sens. Bio-Sensing Res.* **2020**, *28*, 100340.
- [52] Mahmoudi-Moghaddam, H.; Tajik, S.; Beitollahi, H. A New Electrochemical DNA Biosensor Based on Modified Carbon Paste Electrode Using Graphene Quantum Dots and Ionic Liquid for Determination of Topotecan. *Microchem. J.* **2019**, *150*, 104085.
- [53] Qian, L.; Durairaj, S.; Prins, S.; Chen, A. Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors and Biosensors for the Detection of Pharmaceutical Compounds. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, *175* (1).
- [54] Sant'Anna, M. V. S.; Silva, J. de O. S.; Gevaerd, A.; Lima, L. S.; Monteiro, M. D. S.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Selective Carbonaceous-Based (Nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. *Food Chem.* **2022**, *373*, 131521.
- [55] Naseri, A.; Hormozi-Nezhad, M. R.; Shahrokhian, S.; Asadian, E. Silver Nanowires Immobilized on Gold-Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Quantification of Atorvastatin. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 114540.
- [56] Joseph, T.; Thomas, N. A Facile Electrochemical Sensor Based on Titanium Oxide (TiO₂)/Reduced Graphene Oxide (RGO) Nano Composite Modified Carbon Paste Electrode for Sensitive Detection of Epinephrine (EP) from Ternary Mixture. *Mater. Today Proc.* **2020**.
- [57] Monteiro, M. D. S.; Sant'Anna, M. V. S.; Santos Junior, J. C.; Macedo, J. F.; Alves, A. A. C.; Oliveira S. Silva, J.; Gimenez, I. F.; Midori Sussuchi, E. Reduced Graphene Oxide-based Sensor for 17 α -ethinylestradiol Voltammetric Determination in Wastewater, Tablets and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis* **2022**.
- [58] Yang, W.; Chen, S. Recent Progress in Electrode Fabrication for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction: A Mini Review. *Chem. Eng. J.* **2020**, *393*, 124726.

- [59] Prabu, N.; Saravanan, R. S. A.; Kesavan, T.; Maduraiveeran, G.; Sasidharan, M. An Efficient Palm Waste Derived Hierarchical Porous Carbon for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Carbon N. Y.* **2019**, *152*, 188–197.
- [60] Zhang, W.; Li, D.; Zhang, L.; She, X.; Yang, D. NiFe-Based Nanostructures on Nickel Foam as Highly Efficiently Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *J. Energy Chem.* **2019**, *39*, 39–53.
- [61] Duan, J.; Chen, S.; Chambers, B. A.; Andersson, G. G.; Qiao, S. Z. 3D WS₂ Nanolayers@Heteroatom-Doped Graphene Films as Hydrogen Evolution Catalyst Electrodes. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (28), 4234–4241.
- [62] Wang, D.; He, N.; Xiao, L.; Dong, F.; Chen, W.; Zhou, Y.; Chen, C.; Wang, S. Coupling Electrocatalytic Nitric Oxide Oxidation over Carbon Cloth with Hydrogen Evolution Reaction for Nitrate Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* (46), 24605–24611.
- [63] Jing, C.; Hong, L.; Li, B.; Wang, Y.; Zhang, F.; bo Huang, H.; Jiang, Q.; Tang, J. A Review with Transition-Metal Phosphide Electrocatalysts in Hydrogen Evolution Reaction: Doping Perspective. *Mol. Catal.* **2024**, *554*, 113832.
- [64] Jędrzak, A.; Rębiś, T.; Kłapiszewski, Ł.; Zdarta, J.; Milczarek, G.; Jesionowski, T. Carbon Paste Electrode Based on Functional GOx/Silica-Lignin System to Prepare an Amperometric Glucose Biosensor. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *256*, 176–185.
- [65] Abdalla, A.; Hamzah, H. H.; Keattch, O.; Covill, D.; Patel, B. A. Augmentation of Conductive Pathways in Carbon Black/PLA 3D-Printed Electrodes Achieved through Varying Printing Parameters. *Electrochim. Acta* **2020**, *354*, 136618.
- [66] Shetti, N. P.; Ilager, D.; Malode, S. J.; Monga, D.; Basu, S.; Reddy, K. R. Poly(Eriochrome Black T) Modified Electrode for Electrosensing of Methdilazine. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2020**, *120*, 105261.
- [67] Edwards, G. A.; Bergren, A. J.; Porter, M. D. Chemically Modified Electrodes. In *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier, 2007; pp 295–327.
- [68] Maciel, J. V.; Durigon, A. M. M.; Souza, M. M.; Quadrado, R. F. N.; Fajardo,

A. R.; Dias, D. Polysaccharides Derived from Natural Sources Applied to the Development of Chemically Modified Electrodes for Environmental Applications: A Review. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2019**, *22*, 1–9.

[69] Cariati, L. S. S.; Buoro, R. M. Evaluation of Ionic Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) Modified Binders towards the Chemical Properties of Carbon Paste Electrodes. *Electrochem. commun.* **2019**, *109*, 1–5.

[70] Madhuchandra, H. D.; Swamy, B. E. K. Poly (Vanillin) Modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Adrenaline: A Voltammetric Study. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2* (3), 697–702.

[71] Tajik, S.; Beitollahi, H.; Nejad, F. G.; Safaei, M.; Zhang, K.; Van Le, Q.; Varma, R. S.; Jang, H. W.; Shokouhimehr, M. Developments and Applications of Nanomaterial-Based Carbon Paste Electrodes. *RSC Adv.* **2020**, *10* (36), 21561–21581.

[72] Abbaspour, A.; Mirahmadi, E. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Carbon Paste Electrode Modified with Ni Ferrite Nanoparticles. *Fuel* **2013**, *104*, 575–582.

[73] Abbaspour, A.; Norouz-sarvestani, F.; Mirahmadi, E. Electrocatalytic Behavior of Carbon Paste Electrode Modified with Metal Phthalocyanines Nanoparticles toward the Hydrogen Evolution. *Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 404–409.

[74] Gao, W.; Fei, C.; Wu, Z.; Lv, Y.; Zhang, J.; Wu, H. Effective Electrocatalytic Hydrogen Evolution of Carbon Paste Electrode Modified by Fe (II) and Ni (II) Phenylimidazole-dicarboxylate Complexes. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37* (12).

[75] Raza, A.; Deen, K. M.; Asselin, E.; Haider, W. A Review on the Electrocatalytic Dissociation of Water over Stainless Steel: Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *161* (March), 112323.

[76] Yang, F.; Jiang, L.; Yu, X.; Yang, J.; Liu, F.; Lv, X.; Lai, Y.; Li, J. Hydrogen Evolution Behavior of Aluminum Cathode in Comparison with Stainless Steel for Electrowinning of Manganese in Sulfate Solution. *Hydrometallurgy* **2018**, *179*

(June), 245–253.

[77] Cheng, Y. F.; Niu, L. Mechanism for Hydrogen Evolution Reaction on Pipeline Steel in Near-Neutral PH Solution. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (4), 558–562.

[78] Yule, L. C.; Shkirskiy, V.; Aarons, J.; West, G.; Bentley, C. L.; Shollock, B. A.; Unwin, P. R. Nanoscale Active Sites for the Hydrogen Evolution Reaction on Low Carbon Steel. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (39), 24146–24155.

[79] Hu, X.; Tian, X.; Lin, Y.-W.; Wang, Z. Nickel Foam and Stainless Steel Mesh as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction and Overall Water Splitting in Alkaline Media. *RSC Adv.* **2019**, *9* (54), 31563–31571.

[80] Schäfer, H.; Sadaf, S.; Walder, L.; Kuepper, K.; Dinklage, S.; Wollschläger, J.; Schneider, L.; Steinhart, M.; Hardege, J.; Daum, D. Stainless Steel Made to Rust: A Robust Water-Splitting Catalyst with Benchmark Characteristics. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (9), 2685–2697.

[81] Tsuchiya, H.; Suzumura, T.; Terada, Y.; Fujimoto, S. Formation of Self-Organized Pores on Type 316 Stainless Steel in Organic Solvents. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 333–338.

[82] Li, J.; Qin, W. A Freestanding All-Solid-State Polymeric Membrane Cu^{2+} -Selective Electrode Based on Three-Dimensional Graphene Sponge. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1068*, 11–17.

[83] Xiao, J.; Tong, H.; Jin, F.; Gong, D.; Chen, X.; Wu, Y.; Zhou, Y.; Shen, L.; Zhang, X. Heterostructure $\text{NiS}_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ Nanosheets Array on Carbon Nanotubes Sponge Electrode with High Specific Capacitance for Supercapacitors. *J. Power Sources* **2022**, *518*, 230763.

[84] Tong, H.; Yue, S.; Jin, F.; Lu, L.; Meng, Q.; Zhang, X. Honeycomb-like $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni}(\text{OH})_2$ Supported on 3D N-doped Graphene/Carbon Nanotubes Sponge as an High Performance Electrode for Supercapacitor. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (3), 3113–3121.

[85] Cuervo Lumbaque, E.; Baptista-Pires, L.; Radjenovic, J. Functionalization

of Graphene Sponge Electrodes with Two-Dimensional Materials for Tailored Electrocatalytic Activity towards Specific Contaminants of Emerging Concern. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137057.

[86] Duinslaeger, N.; Radjenovic, J. Electrochemical Degradation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Using Low-Cost Graphene Sponge Electrodes. *Water Res.* **2022**, *213*, 118148.

[87] Peçenek, H.; Dokan, F. K.; Onses, M. S.; Yılmaz, E.; Sahmetlioglu, E. Highly Compressible Binder-Free Sponge Supercapacitor Electrode Based on Flower-like NiO/MnO₂/CNT. *J. Alloys Compd.* **2022**, *913*, 165053.

[88] Gebreslase, G. A.; Martínez-Huerta, M. V.; Sebastián, D.; Lázaro, M. J. NiCoP/CoP Sponge-like Structure Grown on Stainless Steel Mesh as a High-Performance Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* **2023**, *438*, 141538.

[89] Yanalak, G.; Ozen, A.; Sarılmaz, A.; Keles, A.; Aslan, E.; Ozel, F.; Hatay Patir, I. Scheelite-Type BaMoO₄ and BaWO₄ Based Dye Sensitized Photocatalytic Hydrogen Evolution by Water Splitting. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *168*, 110821.

[90] Hong, S.; Song, N.; Jiang, E.; Sun, J.; Chen, G.; Li, C.; Liu, Y.; Dong, H. Nickel Supported on Nitrogen-Doped Biomass Carbon Fiber Fabricated via in-Situ Template Technology for PH-Universal Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *608*, 1441–1448.

[91] Alonso-Vante, N.; Campos-Roldán, C. A. The Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Molybdenum Disulfide. *J. Mex. Chem. Soc.* **2019**, *63* (3), 28–38.

[92] Jia, J.-F.; Ji, S.-J.; Suen, N.-T. Boundary in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction: From Single Metal to Binary Intermetallic Compounds. *Catal. Commun.* **2022**, *162*, 106378.

[93] Ren, B.; Zhang, H.; Lu, G.; Ge, P.; Jia, X. Synthesis of Self-Supported Metal Fiber Felt Electrode for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Mater. Lett.* **2023**, *330*, 133260.

- [94] Xu, S.; Zhao, H.; Li, T.; Liang, J.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Asiri, A. M.; Wu, Q.; Sun, X. Iron-Based Phosphides as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction: Recent Advances and Future Prospects. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (38), 19729–19745.
- [95] Zhong, H.; Campos-Roldán, C.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Feng, Y.; Alonso-Vante, N. Recent Advances of Cobalt-Based Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions and Hydrogen Evolution Reaction. *Catalysts* **2018**, *8* (11), 559.
- [96] Anantharaj, S.; Kundu, S.; Noda, S. Progress in Nickel Chalcogenide Electrocatalyzed Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (8), 4174–4192.
- [97] Hua, W.; Sun, H.-H.; Xu, F.; Wang, J.-G. A Review and Perspective on Molybdenum-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Rare Met.* **2020**, *39* (4), 335–351.
- [98] Zhao, S.; Li, J.; Chen, C.; Yan, B.; Tao, J.; Chen, G. Interpretable Machine Learning for Predicting and Evaluating Hydrogen Production via Supercritical Water Gasification of Biomass. *J. Clean. Prod.* **2021**, *316*, 128244.
- [99] Li, J.; Tao, J.; Yan, B.; Jiao, L.; Chen, G.; Hu, J. Review of Microwave-Based Treatments of Biomass Gasification Tar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *150*, 111510.
- [100] Celso Monteiro Zanona, V. R.; Rodrigues Barquilha, C. E.; Borba Braga, M. C. Removal of Recalcitrant Organic Matter of Landfill Leachate by Adsorption onto Biochar from Sewage Sludge: A Quali-Quantitative Analysis. *J. Environ. Manage.* **2023**, *344*, 118387.
- [101] Zhou, X.; Jin, H.; Ma, Z.; Li, N.; Li, G.; Zhang, T.; Lu, P.; Gong, X. Biochar Sacrificial Anode Assisted Water Electrolysis for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (86), 36482–36492.
- [102] Marcińczyk, M.; Ok, Y. S.; Oleszczuk, P. From Waste to Fertilizer: Nutrient Recovery from Wastewater by Pristine and Engineered Biochars. *Chemosphere* **2022**, *306*, 135310.

- [103] Zhang, Y.; Cao, L.; Fu, H.; Zhang, M.; Meng, J.; Althakafy, J. T.; Abo-Dief, H. M.; El-Bahy, S. M.; Zhang, Y.; Wei, H.; et al. Effect of Sulfamethazine on Anaerobic Digestion of Manure Mediated by Biochar. *Chemosphere* **2022**, *306*, 135567.
- [104] Amalina, F.; Razak, A. S. A.; Krishnan, S.; Sulaiman, H.; Zularisam, A. W.; Nasrullah, M. Biochar Production Techniques Utilizing Biomass Waste-Derived Materials and Environmental Applications – A Review. *J. Hazard. Mater. Adv.* **2022**, 100134.
- [105] Zheng, Q.; Wang, W.; Wen, J.; Wu, R.; Wu, J.; Zhang, W.; Zhang, M. Non-Additive Effects of Bamboo-Derived Biochar and Dicyandiamide on Soil Greenhouse Gas Emissions, Enzyme Activity and Bacterial Community. *Ind. Crops Prod.* **2023**, *194*, 116385.
- [106] Gunamantha, I. M.; Widana, G. A. B. Characterization the Potential of Biochar from Cow and Pig Manure for Geoecology Application. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2018**, *131*, 012055.
- [107] Yang, J.; Zhang, Z.; Wang, J.; Zhao, X.; Zhao, Y.; Qian, J.; Wang, T. Pyrolysis and Hydrothermal Carbonization of Biowaste: A Comparative Review on the Conversion Pathways and Potential Applications of Char Product. *Sustain. Chem. Pharm.* **2023**, *33*, 101106.
- [108] Mine, V. Biochar, syngas and oil production by pyrolysis plant from organic biomass. Thermal decomposition of materials at high temperatures. Means of carbon sequestration and climate change mitigation https://stock.adobe.com/br/images/biochar-syngas-and-oil-production-by-pyrolysis-plant-from-organic-biomass-thermal-decomposition-of-materials-at-high-temperatures-means-of-carbon-sequestration-and-climate-change-mitigation/461491577?prev_url=detail.
- [109] Lan, W.; Zhao, X.; Wang, Y.; Jin, X.; Ji, J.; Cheng, Z.; Yang, G.; Li, H.; Chen, G. Research Progress of Biochar Modification Technology and Its Application in Environmental Remediation. *Biomass and Bioenergy* **2024**, *184*, 107178.
- [110] Ao, W.; Fu, J.; Mao, X.; Kang, Q.; Ran, C.; Liu, Y.; Zhang, H.; Gao, Z.; Li,

J.; Liu, G.; et al. Microwave Assisted Preparation of Activated Carbon from Biomass: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *92*, 958–979.

[111] Balahmar, N.; Al-Jumialy, A. S.; Mokaya, R. Biomass to Porous Carbon in One Step: Directly Activated Biomass for High Performance CO₂ Storage. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12330–12339.

[112] Chen, G.; Li, C.; Lu, S.; Guo, T.; Wang, M.; Xue, Q.; Zhang, T.; Li, Z.; Sun, Y.; Liu, J.; et al. Critical Factors Controlling Adsorption Capacity of Shale Gas in Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin: Evidences from Both Experiments and Molecular Simulations. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2021**, *88*, 103774.

[113] Kim, J.; Park, C.; Park, H.; Han, J.; Lee, J.; Kim, S.-K. Upcycling of Cattle Manure for Simultaneous Energy Recovery and Supercapacitor Electrode Production. *Energy* **2022**, *258*, 124877.

[114] Cao, X.; Li, Z.; Chen, H.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Gu, C.; Xu, X.; Li, Q. Synthesis of Biomass Porous Carbon Materials from Bean Sprouts for Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysis and Supercapacitor Electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (36), 18887–18897.

[115] Yang, Z.; Yang, R.; Dong, G.; Xiang, M.; Hui, J.; Ou, J.; Qin, H. Biochar Nanocomposite Derived from Watermelon Peels for Electrocatalytic Hydrogen Production. *ACS Omega* **2021**, *6* (3), 2066–2073.

[116] Deng, L.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Yuan, H.; Chen, Y.; Wu, Y. In Situ N-, P- and Ca-Codoped Biochar Derived from Animal Bones to Boost the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *170*, 105568.

[117] Morales Salas, L.; Salazar, M. R.; Escobar, B. Doped Biochar from an Invasive Plant “Eichhornia Crassipes” for the Oxygen Reduction Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (70), 30140–30146.

[118] Pal, D. B.; Tiwari, A. K.; Srivastava, N.; Ahmad, I.; Abohashrh, M.; Gupta, V. K. Biomass Valorization of Eichhornia Crassipes Root Using Thermogravimetric Analysis. *Environ. Res.* **2022**, *214*, 114046.

[119] Ayanda, O. I.; Ajayi, T.; Asuwaju, F. P. Eichhornia Crassipes (Mart.)

Solms: Uses, Challenges, Threats, and Prospects. *Sci. World J.* **2020**, 2020, 1–12.

[120] Su, W.; Sun, Q.; Xia, M.; Wen, Z.; Yao, Z. The Resource Utilization of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes* [Mart.] Solms) and Its Challenges. *Resources* **2018**, 7 (3), 46.

[121] Narayanan, M.; Ma, Y.; Al Obaid, S.; Alfarraj, S.; Duc, P. A.; Karuppusamy, I. *Eichhornia Crassipes* Biochar Aided Pollutants Sorption Competence of Multi-Metal Tolerant Fungi Species on South Pennar River. *Environ. Res.* **2023**, 231, 116152.

[122] Sant’Anna, M. V. S.; Carvalho, S. W. M. M.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Santos, E.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Electrochemical Sensor Based on Biochar and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Carbendazim Determination. *Talanta* **2020**, 220, 121334.

[123] He, X.; Zhang, S.; Lv, X.; Liu, M.; Ma, Y.; Guo, S. *Eichhornia Crassipes*-Rhizospheric Biofilms Contribute to Nutrients Removal and Methane Oxidization in Wastewater Stabilization Ponds Receiving Simulative Sewage Treatment Plants Effluents. *Chemosphere* **2023**, 322, 138100.

[124] Guna, V.; Ilangovan, M.; Anantha Prasad, M. G.; Reddy, N. Water Hyacinth: A Unique Source for Sustainable Materials and Products. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5 (6), 4478–4490.

[125] Font-Palma, C. Methods for the Treatment of Cattle Manure—A Review. *C* **2019**, 5 (2), 27.

[126] Santana, K. V. R.; Apolônio, F. C. S. O.; Wisniewski, A. Valorization of Cattle Manure by Thermoconversion Process in a Rotary Kiln Reactor to Produce Environmentally Friendly Products. *BioEnergy Res.* **2020**, 13 (2), 605–617.

[127] Chávez-Fuentes, J. J.; Capobianco, A.; Barbušová, J.; Hutňan, M. Manure from Our Agricultural Animals: A Quantitative and Qualitative Analysis Focused on Biogas Production. *Waste and Biomass Valorization* **2017**, 8 (5), 1749–1757.

[128] Li, Y.; Zhao, J.; Krooneman, J.; Euverink, G. J. W. Strategies to Boost

Anaerobic Digestion Performance of Cow Manure: Laboratory Achievements and Their Full-Scale Application Potential. *Sci. Total Environ.* **2021**, 755, 142940.

[129] Zhang, Z.; Yang, H.; Wang, B.; Chen, C.; Zou, X.; Cheng, T.; Li, J. Aerobic Co-Composting of Mature Compost with Cattle Manure: Organic Matter Conversion and Microbial Community Characterization. *Bioresour. Technol.* **2023**, 382, 129187.

[130] Onwosi, C. O.; Ozoegwu, C. G.; Nwagu, T. N.; Nwobodo, T. N.; Eke, I. E.; Igbokwe, V. C.; Ugwuoji, E. T.; Ugwuodo, C. J. Cattle Manure as a Sustainable Bioenergy Source: Prospects and Environmental Impacts of Its Utilization as a Major Feedstock in Nigeria. *Bioresour. Technol. Reports* **2022**, 19, 101151.

[131] Bułkowska, K.; Mikucka, W.; Pokój, T. Enhancement of Biogas Production from Cattle Manure Using Glycerine Phase as a Co-Substrate in Anaerobic Digestion. *Fuel* **2022**, 317, 123456.

[132] Honorato, A. da C.; Maciel, J. F. A.; de Assis, R. M. A.; Nohara, G. A.; de Carvalho, A. A.; Pinto, J. E. B. P.; Bertolucci, S. K. V. Combining Green Manure and Cattle Manure to Improve Biomass, Essential Oil, and Thymol Production in *Thymus Vulgaris* L. *Ind. Crops Prod.* **2022**, 187, 115469.

[133] Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (2), 197–206.

[134] Uchida, Y.; Kätelhön, E.; Compton, R. G. Linear Sweep Voltammetry with Non-Triangular Waveforms at a Microdisc Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 823, 465–473.

[135] Zhu, J.; Hu, L.; Zhao, P.; Lee, L. Y. S.; Wong, K.-Y. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2020**, 120 (2), 851–918.

[136] Juodkazytė, J.; Seniutinas, G.; Šebeka, B.; Savickaja, I.; Malinauskas, T.; Badokas, K.; Juodkazis, K.; Juodkazis, S. Solar Water Splitting: Efficiency Discussion. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (28), 11941–11948.

[137] Chu, S.; Li, W.; Yan, Y.; Hamann, T.; Shih, I.; Wang, D.; Mi, Z. Roadmap

on Solar Water Splitting: Current Status and Future Prospects. *Nano Futur.* **2017**, *1* (2), 022001.

[138] Benck, J. D.; Hellstern, T. R.; Kibsgaard, J.; Chakthranont, P.; Jaramillo, T. F. Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catal.* **2014**, *4* (11), 3957–3971.

[139] Ding, J.; He, W.; Yu, C.; Liu, Z.; Deng, C.; Zhu, H. Waste Biomass Derived Carbon Supported Mo₂C/C Composite Materials for Heavy Metal Adsorption and Hydrogen Evolution Reaction. *Mater. Today Commun.* **2022**, *31*, 103646.

[140] Fakayode, O. A.; Yusuf, B. A.; Zhou, C.; Xu, Y.; Ji, Q.; Xie, J.; Ma, H. Simplistic Two-Step Fabrication of Porous Carbon-Based Biomass-Derived Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Convers. Manag.* **2021**, *227*, 113628.

[141] Xu, Y.; Cheng, J.; Ding, L.; Lv, H.; Zhang, K.; Hu, A.; Yang, X. Cactus-like Amorphous MoS₂-CoFeLDO Heterostructures for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Eng. J.* **2023**, 144344.

[142] ASTM (American Society for Testing and Materials) D1762-84 (Reapproved 2013): Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: Astm International, 2007 <http://www.astm.org>.

[143] Sathiskumar, C.; Ramakrishnan, S.; Vinothkannan, M.; Rhan Kim, A.; Karthikeyan, S.; Yoo, D. J. Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Biomass Used as Trifunctional Electrocatalyst toward Oxygen Reduction, Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *Nanomaterials* **2019**, *10* (1), 76.

[144] An, K.; Xu, X.; Liu, X. Mo₂C-Based Electrocatalyst with Biomass-Derived Sulfur and Nitrogen Co-Doped Carbon as a Matrix for Hydrogen Evolution and Organic Pollutant Removal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (1), 1446–1455.

[145] Sekar, S.; Aqueel Ahmed, A. T.; Sim, D. H.; Lee, S. Extraordinarily High Hydrogen-Evolution-Reaction Activity of Corrugated Graphene Nanosheets Derived from Biomass Rice Husks. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (95), 40317–40326.

- [146] Cui, W.; Liu, Q.; Xing, Z.; Asiri, A. M.; Alamry, K. A.; Sun, X. MoP Nanosheets Supported on Biomass-Derived Carbon Flake: One-Step Facile Preparation and Application as a Novel High-Active Electrocatalyst toward Hydrogen Evolution Reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 144–150.
- [147] Zhang, D.; Xing, M.; Mou, X.; Song, C.; Wang, D. Deep Eutectic Solvent Induced Ultrathin Co₄N/N-Doped Carbon Nanosheets Self-Supporting Electrode for Boosting Hydrogen Evolution Integrated with Biomass Electrooxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *608*, 155283.
- [148] Verma, C. J.; Kumar, A.; Pal, S.; Sinha, S.; Singh, A. K.; Jaiswal, A.; Prakash, R. Polyaniline Stabilized Activated Carbon from Eichhornia Crassipes: Potential Charge Storage Material from Bio-Waste. *Renew. Energy* **2020**, *162*, 2285–2296.
- [149] Ramirez, A.; Pérez, S.; Flórez, E.; Acelas, N. Utilization of Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) Rejects as Phosphate-Rich Fertilizer. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1), 104776.
- [150] Peng, H.; Wang, Y.; Tan, T. L.; Chen, Z. Exploring the Phytoremediation Potential of Water Hyacinth by FTIR Spectroscopy and ICP-OES for Treatment of Heavy Metal Contaminated Water. *Int. J. Phytoremediation* **2020**, *22* (9), 939–951.
- [151] Jiang, C.; Zhou, W.; Bi, H.; Ni, Z.; Sun, H.; Lin, Q. Co-Pyrolysis of Coal Slime and Cattle Manure by TG–FTIR–MS and Artificial Neural Network Modeling: Pyrolysis Behavior, Kinetics, Gas Emission Characteristics. *Energy* **2022**, *247*, 123203.
- [152] Zhang, J.; Zou, H.; Liu, J.; Evrendilek, F.; Xie, W.; He, Y.; Buyukada, M. Comparative (Co-)Pyrolytic Performances and by-Products of Textile Dyeing Sludge and Cattle Manure: Deeper Insights from Py-GC/MS, TG-FTIR, 2D-COS and PCA Analyses. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *401*, 123276.
- [153] Zhang, J.; Liu, J.; Evrendilek, F.; Zhang, X.; Buyukada, M. TG-FTIR and Py-GC/MS Analyses of Pyrolysis Behaviors and Products of Cattle Manure in CO₂ and N₂ Atmospheres: Kinetic, Thermodynamic, and Machine-Learning Models. *Energy Convers. Manag.* **2019**, *195*, 346–359.

- [154] Carneiro, M. T.; Barros, A. Z. B.; Morais, A. I. S.; Carvalho Melo, A. L. F.; Bezerra, R. D. S.; Osajima, J. A.; Silva-Filho, E. C. Application of Water Hyacinth Biomass (*Eichhornia Crassipes*) as an Adsorbent for Methylene Blue Dye from Aqueous Medium: Kinetic and Isothermal Study. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14* (13), 2732.
- [155] Sukarni, S.; Widiono, A. E.; Sumarli, S.; Wulandari, R.; Nauri, I. M.; Permanasari, A. A. Thermal Decomposition Behavior of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) under an Inert Atmosphere. *MATEC Web Conf.* **2018**, *204*, 00010.
- [156] Xin, Y.; Wang, D.; Li, X. Q.; Yuan, Q.; Cao, H. Influence of Moisture Content on Cattle Manure Char Properties and Its Potential for Hydrogen Rich Gas Production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *130*, 224–232.
- [157] Dehority, B. A. Gastrointestinal Tracts of Herbivores, Particularly the Ruminant: Anatomy, Physiology and Microbial Digestion of Plants. *J. Appl. Anim. Res.* **2002**, *21* (2), 145–160.
- [158] Yuan, X.; He, T.; Cao, H.; Yuan, Q. Cattle Manure Pyrolysis Process: Kinetic and Thermodynamic Analysis with Isoconversional Methods. *Renew. Energy* **2017**, *107*, 489–496.
- [159] Bai, L.; Deng, Y.; Li, J.; Ji, M.; Ruan, W. Role of the Proportion of Cattle Manure and Biogas Residue on the Degradation of Lignocellulose and Humification during Composting. *Bioresour. Technol.* **2020**, *307*, 122941.
- [160] Gajera, B.; Tyagi, U.; Sarma, A. K.; Jha, M. K. Pyrolysis of Cattle Manure: Kinetics and Thermodynamic Analysis Using TGA and Artificial Neural Network. *Biomass Convers. Biorefinery* **2023**.
- [161] Torquato, L. D. M.; Crnkovic, P. M.; Ribeiro, C. A.; Crespi, M. S. New Approach for Proximate Analysis by Thermogravimetry Using CO₂ Atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128* (1), 1–14.
- [162] Ren, S.-J.; Wang, C.-P.; Xiao, Y.; Deng, J.; Tian, Y.; Song, J.-J.; Cheng, X.-J.; Sun, G.-F. Thermal Properties of Coal during Low Temperature Oxidation Using a Grey Correlation Method. *Fuel* **2020**, *260*, 116287.

- [163] Bakshi, S.; Banik, C.; Laird, D. A. Estimating the Organic Oxygen Content of Biochar. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 13082.
- [164] Kapoor, A.; Krishnamoorthy, N.; Pathy, A.; Balasubramanian, P. Chemometric Analysis Unravelling the Effect of Key Influencing Factors on Algal Biochar Yield. *Algal Res.* **2023**, *69*, 102908.
- [165] Wauton, I.; Ogbeide, S. E. Investigation of the Production of Pyrolytic Bio-Oil from Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) in a Fixed Bed Reactor Using Pyrolysis Process. *Biofuels* **2022**, *13* (2), 189–195.
- [166] Carnaje, N. P.; Talagon, R. B.; Peralta, J. P.; Shah, K.; Paz-Ferreiro, J. Development and Characterisation of Charcoal Briquettes from Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*)-Molasses Blend. *PLoS One* **2018**, *13* (11), e0207135.
- [167] Zhang, J.; Sun, G.; Liu, J.; Evrendilek, F.; Buyukada, M. Co-Combustion of Textile Dyeing Sludge with Cattle Manure: Assessment of Thermal Behavior, Gaseous Products, and Ash Characteristics. *J. Clean. Prod.* **2020**, *253*, 119950.
- [168] Krishna, D. N. G.; Philip, J. Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Recent Developments and Challenges. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332.
- [169] Ying, Z.; Gao, L.; Zheng, X.; Dou, B.; Cui, G. Enhanced Oxygen Evolution Reaction Kinetics through Biochar-Based Nickel-Iron Phosphides Nanocages in Water Electrolysis for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (67), 28782–28793.
- [170] Alzate, D. J. G.; Peñafiel, F. C. R.; Binag, C. A. Polypyrrole on Pineapple (*Ananas Comosus*) and Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) Polyester Blended Textiles as Promising Electrode Materials for Supercapacitor Applications. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *279*, 125774.
- [171] Liu, L.; Hu, S.; Shen, G.; Farooq, U.; Zhang, W.; Lin, S.; Lin, K. Adsorption Dynamics and Mechanism of Aqueous Sulfachloropyridazine and Analogues Using the Root Powder of Recyclable Long-Root *Eichhornia Crassipes*. *Chemosphere* **2018**, *196*, 409–417.
- [172] Cao, F.; Lian, C.; Yu, J.; Yang, H.; Lin, S. Study on the Adsorption

Performance and Competitive Mechanism for Heavy Metal Contaminants Removal Using Novel Multi-Pore Activated Carbons Derived from Recyclable Long-Root Eichhornia Crassipes. *Bioresour. Technol.* **2019**, 276, 211–218.

[173] Chen, X.-L.; Li, F.; Xie, X. J.; Li, Z.; Chen, L. Nanoscale Zero-Valent Iron and Chitosan Functionalized Eichhornia Crassipes Biochar for Efficient Hexavalent Chromium Removal. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, 16 (17), 3046.

[174] Rostami, G. H.; Ahangar, A. G. The Effect of Cow Manure Application on the Distribution Fractions of Fe, Mn and Zn in Agricultural Soils. *IOSR J. Agric. Vet. Sci.* **2013**, 6 (2), 60–66.

[175] Ma, M.; Wang, J.; Bai, Y.; Lv, P.; Song, X.; Su, W.; Ding, L.; Wei, J.; Yu, G. Deactivation Mechanism of Coal Char Gasification Reactivity Induced by Cow Manure Biomass Volatile–Coal Char Interactions. *Fuel* **2021**, 301, 121064.

[176] Wang, X.; Kong, Q.; Cheng, Y.; Xie, C.; Yuan, Y.; Zheng, H.; Yu, X.; Yao, H.; Quan, Y.; You, X.; et al. Cattle Manure Hydrochar Posed a Higher Efficiency in Elevating Tomato Productivity and Decreasing Greenhouse Gas Emissions than Plant Straw Hydrochar in a Coastal Soil. *Sci. Total Environ.* **2024**, 912, 168749.

[177] Zhu, Y.; Yi, B.; Hu, H.; Zong, Z.; Chen, M.; Yuan, Q. The Relationship of Structure and Organic Matter Adsorption Characteristics by Magnetic Cattle Manure Biochar Prepared at Different Pyrolysis Temperatures. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8 (5), 104112.

[178] Ghorbani, M.; Konvalina, P.; Neugschwandtner, R. W.; Soja, G.; Bárta, J.; Chen, W.-H.; Amirahmadi, E. How Do Different Feedstocks and Pyrolysis Conditions Effectively Change Biochar Modification Scenarios? A Critical Analysis of Engineered Biochars under H₂O₂ Oxidation. *Energy Convers. Manag.* **2024**, 300, 117924.

[179] Wang, C.; Wang, J.; Wu, W.; Qian, J.; Song, S.; Yue, Z. Feasibility of Activated Carbon Derived from Anaerobic Digester Residues for Supercapacitors. *J. Power Sources* **2019**, 412, 683–688.

[180] Yi, Y.; Wei, Y.; Tsang, P. E.; Fang, Z. Aging Effects on the Stabilisation

and Reactivity of Iron-Based Nanoparticles Green Synthesised Using Aqueous Extracts of Eichhornia Crassipes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26* (27), 28361–28371.

[181] Sukarni, S.; Zakaria, Y.; Sumarli, S.; Wulandari, R.; Ayu Permanasari, A.; Suhermanto, M. Physical and Chemical Properties of Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) as a Sustainable Biofuel Feedstock. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *515*, 012070.

[182] Tsai, W.-T.; Hsu, C.-H.; Lin, Y.-Q. Highly Porous and Nutrients-Rich Biochar Derived from Dairy Cattle Manure and Its Potential for Removal of Cationic Compound from Water. *Agriculture* **2019**, *9* (6), 114.

[183] Kowitwiwat, A.; Sampanpanish, P. Phytostabilization of Arsenic and Manganese in Mine Tailings Using Pennisetum Purpureum Cv. Mott Supplemented with Cow Manure and Acacia Wood-Derived Biochar. *Heliyon* **2020**, *6* (7), e04552.

[184] Humagain, G.; MacDougall, K.; MacInnis, J.; Lowe, J. M.; Coridan, R. H.; MacQuarrie, S.; Dasog, M. Highly Efficient, Biochar-Derived Molybdenum Carbide Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (29).

[185] Krishnamachari, M.; Vijayakumar, P.; Kumar, M.; Senthil Pandian, M.; Chang, J.-H. Construction of Defective Surface Structure via Hetero Atoms (N, S) Implantation into Waste Cypress Biomass-Derived Catalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Mater. Lett.* **2024**, *357*, 135652.

[186] Saufi, H.; Alouani, M. EL; Aride, J.; Taibi, M. Rhodamine B Biosorption from Aqueous Solution Using Eichhornia Crassipes Powders: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chem. Data Collect.* **2020**, *25*, 100330.

[187] Hihu Muigai, H.; Choudhury, B. J.; Kalita, P.; Moholkar, V. S. Physico-Chemical Characterization and Pyrolysis Kinetics of Eichhornia Crassipes, Thevetia Peruviana, and Saccharum Officinarum. *Fuel* **2021**, *289*, 119949.

[188] Ramirez-Muñoz, A.; Pérez, S.; Flórez, E.; Acelas, N. Recovering Phosphorus from Aqueous Solutions Using Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) toward Sustainability through Its Transformation to Apatite. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (5), 106225.

- [189] Emam, A. A.; Abo Faraha, S. A.; Kamal, F. H.; Gamal, A. M.; Basseem, M. Modification and Characterization of Nano Cellulose Crystalline from *Eichhornia Crassipes* Using Citric Acid: An Adsorption Study. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *240*, 116202.
- [190] Zhang, W.; Du, W.; Wang, F.; Xu, H.; Zhao, T.; Zhang, H.; Ding, Y.; Zhu, W. Comparative Study on Pb²⁺ Removal from Aqueous Solutions Using Biochars Derived from Cow Manure and Its Vermicompost. *Sci. Total Environ.* **2020**, *716*, 137108.
- [191] Lee, J.-I.; Cha, S.-Y.; Ha, J.-W.; Lee, C.-G.; Park, S.-J. Application of Bottom Ash from Cattle Manure Combustion for Removing Fluoride and Inactivating Pathogenic Bacteria in Wastewater. *Chem. Eng. Res. Des.* **2022**, *187*, 319–331.
- [192] Oshita, K.; Sun, X.; Kawaguchi, K.; Shiota, K.; Takaoka, M.; Matsukawa, K.; Fujiwara, T. Aqueous Leaching of Cattle Manure Incineration Ash to Produce a Phosphate Enriched Fertilizer. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2016**, *18* (4), 608–617.
- [193] Pitchaiya, S.; Eswaramoorthy, N.; Natarajan, M.; Santhanam, A.; Asokan, V.; Madurai Ramakrishnan, V.; Rangasamy, B.; Sundaram, S.; Ravirajan, P.; Velauthapillai, D. Perovskite Solar Cells: A Porous Graphitic Carbon Based Hole Transporter/Counter Electrode Material Extracted from an Invasive Plant Species *Eichhornia Crassipes*. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 6835.
- [194] Opia, A. C.; Kameil, A. H. M.; Syahrullail, S.; Johnson, C. A.; Izmi, M. I.; Hilmi, C. D. Z.; Rahim, A. B. A. *Eichhornia Crassipes* Nanoparticles as a Sustainable Lubricant Additive: Tribological Properties Optimization and Performance under Boundary Lubrication Regime. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *175*, 114252.
- [195] Guo, T.; Zhang, X.; Liu, T.; Wu, Z.; Wang, D. N, K Co-Activated Biochar-Derived Molybdenum Carbide as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, 144879.
- [196] Ural, N. The Significance of Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis on the Microstructure of Improved Clay: An Overview. *Open Geosci.* **2021**, *13*

(1), 197–218.

[197] Vladár, A. E.; Hodoroaba, V.-D. Characterization of Nanoparticles by Scanning Electron Microscopy. In *Characterization of Nanoparticles*; Elsevier, 2020; pp 7–27.

[198] Stylianou, M.; Christou, A.; Dalias, P.; Polycarpou, P.; Michael, C.; Agapiou, A.; Papanastasiou, P.; Fatta-Kassinos, D. Physicochemical and Structural Characterization of Biochar Derived from the Pyrolysis of Biosolids, Cattle Manure and Spent Coffee Grounds. *J. Energy Inst.* **2020**, 93 (5), 2063–2073.

[199] Rajabathar, J. R.; Sivachidambaram, M.; Vijaya, J. J.; Al-lohedan, H. A.; Aldhayan, D. M. D. Flexible Type Symmetric Supercapacitor Electrode Fabrication Using Phosphoric Acid-Activated Carbon Nanomaterials Derived from Cow Dung for Renewable Energy Applications. *ACS Omega* **2020**, 5 (25), 15028–15038.

[200] Azargohar, R.; Dalai, A. K. Steam and KOH Activation of Biochar: Experimental and Modeling Studies. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 110 (2–3), 413–421.

[201] Park, J. E.; Lee, G. B.; Kim, H.; Hong, B. U. High Surface Area–Activated Carbon Production from Cow Manure Controlled by Heat Treatment Conditions. *Processes* **2022**, 10 (7), 1282.

[202] Ren, Z.; Wang, S.; Yu, J.; Mao, F.; Wang, K.; Wu, H. Cu/MoO₂ Schottky Heterojunction Derived from a New Designed POMOFs in-Situ as High Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction in Universal-PH Electrolytes and Seawater. *Chem. Eng. J.* **2023**, 470, 144107.

[203] Anne, B. R.; Choi, S.-I. Metallene-Based Catalysts towards Hydrogen Evolution Reaction. *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, 39, 101303.

[204] Jimenez-Cervantes, E.; López-Barroso, J.; Martínez-Hernández, A. L.; Velasco-Santos, C. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. In *Recent Advances in Graphene Research*; InTech, 2016; p 13.

- [205] Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman*. 2006.
- [206] Basu, S.; Bhattacharyya, P. Recent Developments on Graphene and Graphene Oxide Based Solid State Gas Sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 1–21.
- [207] Randviir, E. P.; Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. A Decade of Graphene Research: Production, Applications and Outlook. *Mater. Today* **2014**, *17* (9), 426–432.
- [208] Yan, J.-W.; Hu, C.; Chen, K.; Lin, Q.-B. Release of Graphene from Graphene-Polyethylene Composite Films into Food Simulants. *Food Packag. Shelf Life* **2019**, *20*, 100310.
- [209] Mogera, U.; Kulkarni, G. U. Review Article A New Twist in Graphene Research : Twisted Graphene. *Carbon N. Y.* **2020**, *156*, 470–487.
- [210] Nandanapalli, K. R.; Mudusu, D.; Lee, S. Functionalization of Graphene Layers and Advancements in Device Applications. *Carbon N. Y.* **2019**, *152*, 954–985.
- [211] Smith, A. T.; LaChance, A. M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L. Synthesis, Properties, and Applications of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide and Their Nanocomposites. *Nano Mater. Sci.* **2019**, *1* (1), 31–47.
- [212] Raslan, A.; Saenz del Burgo, L.; Ciriza, J.; Luis Pedraz, J. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide-Based Scaffolds in Regenerative Medicine. *Int. J. Pharm.* **2020**, *580*, 119226.
- [213] Abid, P. S.; Islam, S. S.; Mishra, P.; Ahmad, S. Reduced Graphene Oxide (RGO) Based Wideband Optical Sensor and the Role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–13.
- [214] Khalil, M.; Aulia, L.; Ivandini, T. A.; Kadja, G. T. M.; Hidayat, R.; Fitrilawati, F.; Jiwanti, P. K. The Role of Ligament Gap in Electrocatalytic Activity of Reduced Graphene Oxide/NiO Mesoporous in Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2023**, *825*, 140633.
- [215] Li, H.; Zhen, F.; Qian, X.; Yang, J.; Yu, H.; Wang, Q.; Zhang, L.; Wang, Y.;

Qu, B. Study of Efficient Catalytic Electrode for Hydrogen Evolution Reaction from Seawater Based on Low Tortuosity Corn Straw Cellulose Biochar/Mo₂C with Porous Channels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2024**, *254*, 127993.

[216] Murthy, A. P.; Theerthagiri, J.; Madhavan, J. Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (42), 23943–23949.

[217] Murthy, A. P.; Theerthagiri, J.; Premnath, K.; Madhavan, J.; Murugan, K. Single-Step Electrodeposited Molybdenum Incorporated Nickel Sulfide Thin Films from Low-Cost Precursors as Highly Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysts in Acid Medium. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11108–11116.

[218] Choudhury, D.; Das, R.; Tripathi, A. K.; Priyadarshani, D.; Neergat, M. Kinetics of Hydrogen Evolution Reactions in Acidic Media on Pt, Pd, and MoS₂. *Langmuir* **2022**, *38* (14), 4341–4350.

[219] Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Prim.* **2021**, *1* (1), 41.

[220] Magar, H. S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors* **2021**, *21* (19), 6578.

[221] Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* **2023**.

[222] Li, H. Pd Oxide Nanoparticles Enhanced Biomass Driven N-Doped Carbon for Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2023**, *815*, 140372.

[223] Hao, S.; Yang, L.; Liu, D.; Kong, R.; Du, G.; Asiri, A. M.; Yang, Y.; Sun, X. Integrating Natural Biomass Electro-Oxidation and Hydrogen Evolution: Using a Porous Fe-Doped CoP Nanosheet Array as a Bifunctional Catalyst. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (42), 5710–5713.

[224] Thirumal, V.; Yuvakkumar, R.; Saravanakumar, B.; Ravi, G.; Isacfranklin, M.; Shobana, M.; Al-Sehemi, A. G.; Velauthapillai, D. Carbonization and Optimization of Biomass Waste for HER Application. *Fuel* **2022**, *324*, 124466.

- [225] Iken, W.; EL Ouafy, H.; Naciri, S.; Chriyaa, M. R.; Halil, L.; Aamor, M.; Boutkbout Nait Moudou, M.; EL Ouafy, T. Effects of van Der Waals Interactions on the Dipole Moment and Adsorption Energy of H₂O on Au(100) and Cu(100) Surfaces: Density Functional Theory Study. *J. Indian Chem. Soc.* **2025**, *102* (2), 101597.
- [226] Jiang, H.; Hao, Y.; Zhao, X.; Chen, F.; Zhao, C.; Suo, H. Flake-Shaped Nickel Hydroxide Supported on Carbon Cloth as an Electrochemical Sensor for Efficient Detection of Phosphate Under Neutral Conditions. *Sensors* **2025**, *25* (3), 597.
- [227] Ke, L.; Li, Y.; Chen, Z.; Feng, Z.; Yan, B.; Zhu, F.; Yuan, P. Effect of Microstructure on Fatigue Crack Growth Behavior of Surface- and Middle-layer Materials of Thick High-strength Bridge Steel Plates. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* **2023**, *46* (2), 485–500.
- [228] Vahedi Nemani, A.; Ghaffari, M.; Nasiri, A. Comparison of Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of Shipbuilding Steel Plates Fabricated by Conventional Rolling versus Wire Arc Additive Manufacturing. *Addit. Manuf.* **2020**, *32*, 101086.
- [229] Jr., C.; D., W. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10^a edição.; John Wiley & Sons, I., Ed.; Hoboken, NJ, Estados Unidos, 2017.
- [230] International, A. Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes. *ASTM A276-17* **2017**.
- [231] Pradela-Filho, L. A.; Araújo, D. A. G.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. Nail Polish and Carbon Powder: An Attractive Mixture to Prepare Paper-Based Electrodes. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 786–792.
- [232] Liana, D. D.; Raguse, B.; Wieczorek, L.; Baxter, G. R.; Chuah, K.; Gooding, J. J.; Chow, E. Sintered Gold Nanoparticles as an Electrode Material for Paper-Based Electrochemical Sensors. *RSC Adv.* **2013**, *3* (23), 8683.
- [233] de Lima, L. F.; Ferreira, A. L.; Maciel, C. C.; Ferreira, M.; de Araujo, W. R. Disposable and Low-Cost Electrochemical Sensor Based on the Colorless Nail Polish and Graphite Composite Material for Tartrazine Detection. *Talanta* **2021**, *227*, 122200.

- [234] Deng, C.; Ding, F.; Li, X.; Guo, Y.; Ni, W.; Yan, H.; Sun, K.; Yan, Y.-M. Templated-Preparation of a Three-Dimensional Molybdenum Phosphide Sponge as a High Performance Electrode for Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (1), 59–66.
- [235] Wang, S.; Zhang, L.; Li, X.; Li, C.; Zhang, R.; Zhang, Y.; Zhu, H. Sponge-like Nickel Phosphide–Carbon Nanotube Hybrid Electrodes for Efficient Hydrogen Evolution over a Wide PH Range. *Nano Res.* **2017**, *10* (2), 415–425.
- [236] Ding, J.; Lou, Y.; Dong, G.; Zhang, Y. Covalent Organic Framework Films Grown on Spongy G-C₃N₄ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2023**, *439*, 114590.
- [237] Lin, X.; Cao, S.; Chen, H.; Chen, X.; Wang, Z.; Zhou, S.; Xu, H.; Liu, S.; Wei, S.; Lu, X. Boosting Oxygen Evolution Reaction of Hierarchical Spongy NiFe-PBA/Ni₃C(B) Electrocatalyst: Interfacial Engineering with Matchable Structure. *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 133524.
- [238] Zhan, X.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Lei, C.; Wang, H.; Shi, H. Pyridazine Doped G-C₃N₄ with Nitrogen Defects and Spongy Structure for Efficient Tetracycline Photodegradation and Photocatalytic H₂ Evolution. *Chemosphere* **2022**, *307*, 136087.
- [239] Paula, M. P. de; Talita M. Lacerda; Zambon, M. D.; Frollini, E. *Hidrólise Ácida de Celulose de Sisal: Estudos Visando Obtenção de Nanofibras e de Bioetanol*; Foz do Iguaçu, 2009.
- [240] Monteiro, M. D. S.; dos Santos, M. V. Q.; dos Santos de Almeida, W.; Martins, T.; Wisniewski, A.; Midori Sussuchi, E. Non-Conventional Electrode Based on Cattle Manure Biochar Applied in Electrocatalytic Reactions for the Evolution of Low-Carbon Hydrogen. *Fuel* **2025**, *381*, 133619.