



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RODRIGO DA SILVA FRANCO

**APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NO
ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA
PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ULTRASSOM SOBRE
CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS**

Salvador

2022

RODRIGO DA SILVA FRANCO

**APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NO
ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NA
PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ULTRASSOM SOBRE
CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Valéria Cristina Fernandes

Coorientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

Salvador

2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

F825 Franco, Rodrigo da Silva

Aplicação de ferramentas quimiométricas no estudo do processo de eletrodeposição de Pd na presença e na ausência de ultrassom sobre camadas difusoras modificadas / Rodrigo da Silva Franco. – Salvador, 2022.

129 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Valéria Cristina Fernandes

Coorientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2022.

1. Eletrodeposição. 2. Paládio. 3. Eletroquímica. 4. Ultrassom. I. Fernandes, Valéria Cristina. II. Lemos, Sherlan Guimarães. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 544.6

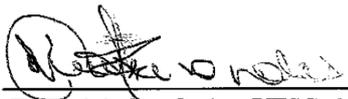


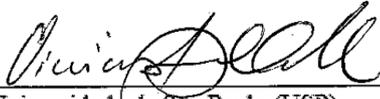
TERMO DE APROVAÇÃO

RODRIGO DA SILVA FRANCO

“APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NO ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Pb NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE ULTRASSOM SOBRE CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Valéria Cristina Fernandes 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Vinicius Del Colle 
Doutorado em Físico-Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda 
Doutorado em Físico-Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Tiradentes

Prof. Dr. Gabriel Christiano da Silva 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 03 de novembro de 2022.

Dedico este trabalho

Aos meus amados pais, Lucia Ribeiro da Silva e Antonio Luis da Silva Franco, por todo investimento na minha educação e, especialmente, por todo amor em depositado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todo o Grupo de Pesquisa em Eletroquímica, Energia e Materiais, por mais essa oportunidade de trabalho nessa área de pesquisa, principalmente a minha orientadora, a professora Dr.^a Valéria Cristina Fernandes, por me auxiliar em mais essa etapa da minha jornada acadêmica. Gostaria de agradecer também, a professora Dr.^a Adriane Viana do Rosário, por toda ajuda em relação ao meu trabalho e por todos ótimos conselhos.

Agradeço pela orientação, gentileza e paciência do meu coorientador, o professor Dr. Sherlan Guimarães Lemos.

Ao Laboratório de Catálise (LABCAT), em especial aos professores, Dr. Artur José Santos Mascarenhas e Dr. Raildo Alves Fiuza Júnior, e a doutoranda Tatiane Santos pelo auxílio com todas as análises de DRX. Também agradeço ao professor Dr. Denílson Santos Costa por toda ajuda nessas análises. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMUME) pelas caracterizações morfológicas.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar representado pelo professor Dr. Ernesto Chaves Pereira e pela professora Dr.^a Lúcia Helena Mascaro Sales, por todas as caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar pelas caracterizações morfológicas.

Muito obrigado aos meus pais, Antonio Luis da Silva Franco e Lucia Ribeiro da Silva, por investirem na minha educação, estando sempre ao meu lado e depositando em mim todo amor possível. Obrigado aos meus amados irmãos, Diego da Silva Franco e Danilo Santos Franco, por serem os meus fiéis companheiros. A minha companheira, amiga e amada esposa Roziane Maria dos Santos. E ao meu presentinho que chegou ao mundo, a minha amada sobrinha e afilhada Melina de Almeida Franco.

Obrigado a todos.

“Educar é impregnar de sentido o que fazemos a cada instante”

Paulo Freire

RESUMO

Um dos principais desafios na preparação dos eletrodos de difusão gasosa está relacionado com o custo da platina, que é o componente principal da camada catalítica. Neste contexto, o paládio é um candidato interessante para substituir a platina, parcialmente ou completamente, por apresentar uma boa atividade catalítica em reações usando hidrogênio. Neste estudo, a eletrodeposição de Pd foi investigada usando técnicas eletroquímicas assistidas por ultrassom. A deposição eletroquímica foi estudada usando um planejamento fatorial completo 2^4 como ferramenta quimiométrica, objetivando reduzir o número de experimentos e estimar os efeitos das interações entre as variáveis. As variáveis investigadas foram o número de ciclos de deposição (NCD = 100 e 300 ciclos), velocidade de varredura ($v = 50$ e 100 mV s^{-1}), concentração de Pd^{2+} ($[\text{Pd}^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e na ausência e presença de ondas de ultrassom (US, 100 W). A área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) foi usada como resposta (variável dependente). De acordo com esse estudo todas as variáveis foram significativas, com o US apresentando maior significância. Algumas interações de segunda e terceira ordem também apresentaram significância. A melhor condição avaliada foi aquela realizada nos níveis superiores de NCD e $[\text{Pd}^{2+}]$, no nível inferior de velocidade de varredura e na presença de ultrassom. Através da aplicação da técnica ANOVA-PCA foi possível observar que todas as variáveis contribuem para uma mudança no perfil das respostas voltamétricas observadas, especialmente no pico relacionado ao processo de dessorção de hidrogênio, com o US sendo a variável que mais contribui com essa mudança. Análises morfológicas e estruturais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo gerado por um canhão de elétrons (FEG), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas. As análises de DRX indicaram a presença de Pd em uma estrutura cristalina cúbica nas condições que resultaram em maiores valores de ASEA. Os resultados de EDS indicaram que a condição de 300 ciclos, a 50 mV s^{-1} , $[\text{Pd}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US, apresentou os maiores valores de porcentagem mássica e atômica para o Pd, desprezando as impurezas (22,14% e 2,50%, respectivamente). Nesse estudo foi possível verificar a influência do uso do ultrassom durante o processo de eletrodeposição de Pd que promoveu um aumento da quantidade de Pd eletrodepositado, afetando dessa forma a morfologia dos aglomerados de Pd e como consequência uma diferença no perfil voltamétrico e no valor da ASEA.

Palavras-Chave: ANOVA-PCA, Eletrodeposição, Paládio, Planejamento Fatorial, Ultrassom, Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

One of the main challenges in the preparation of gas diffusion electrodes is related with the cost of platinum that is the main component of the catalytic layer. In this context, palladium is an interesting candidate to substitute platinum, partially or completely, presenting a good catalytic activity on reactions using hydrogen. In this study, the electrodeposition of palladium was investigated by using electrochemical techniques assisted by ultrasound. The electrochemical deposition was studied by using a complete factorial design 2^4 as a chemometric tool, aiming to reduce the number of experiments and estimate the effects of interactions between the variables. The investigated variables were the number of deposition cycle (NDC = 100 and 300 cycles); scan rate (SR = 50 and 100 mV s⁻¹); Pd²⁺ concentration ([Pd²⁺] = 0.5 and 1.0.10⁻³ mol L⁻¹) and in the absence or presence of ultrasound waves (US, 100 W). The electrochemically active surface area (ECSA) was used as response. According with the study, all variables were significant, with the US being more significant. Some second and third order interactions were also significant. The best condition evaluated was that performed with higher NDC and [Pd²⁺], in lower SR and in the presence of ultrasound. Through the application of the ANOVA-PCA technique, it was possible to observe that all variables contribute to a change in the profile of the observed voltammetric responses, especially in the peak related to the hydrogen desorption process, with US being the variable that most contributed to this change. Morphological and structural analyses by scanning electron microscopy (SEM), Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed. XRD analyses indicated the presence of Pd in a cubic phase, under conditions that provided the highest ECSA values. The EDS results indicated that the condition of 300 cycles, at 50 mV s⁻¹, 1.10⁻³ mol L⁻¹, in the presence of US presented the highest values of mass and atomic percentage for Pd, despising the impurities (22.14% and 2.50%, respectively). In this study, it was possible to verify the influence of the use of ultrasound during the Pd electrodeposition process, which promoted an increase in the amount of electrodeposited Pd, thus affecting the morphology of the Pd clusters and, as a consequence, a difference in the voltammetric profile and in the value of ECSA.

Keywords: ANOVA-PCA, Electrodeposition, Palladium, Factorial Design, Ultrasound, Cyclic Voltammetry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

ANOVA-PCA – Análise de Variância - Análise de Componentes Principais

ASEA – Área Superficial Eletroquimicamente Ativa

BSP – *British Standard Pipe*

CL – *Catalyst Layer*

DRX – Difração de Raio X

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

FEG – *Field Emission Gun*

GDL – *Gas Diffusion Layer*

H_{ads} – Hidrogênio Adsorvido

H_{dess} – Hidrogênio Dessorvido

MEA – *Membrane Electrode Assembly*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NCD – Número de Ciclos de Deposição

PC1 – Componente Principal 1

PC2 – Componente Principal 2

PCA – Análise de Componentes Principais

PEMFC – *Proton-Exchange Fuel Cell*

PFC – Planejamento Fatorial Completo

PFF – Planejamento Fatorial Fracionário

PTFE – Politetrafluoroetileno

PVP – Poli-N-vinil-2-pirrolidona

QH_{ads} – Carga de hidrogênio adsorvida

$QH_{teórico}$ – Carga de hidrogênio teórica correspondente a uma monocamada de hidrogênio adsorvida

ROH – Reação de Oxidação de Hidrogênio

RRO – Reação de Redução de Oxigênio

THS – Tetrahidrofurano

US – Ultrassom

v – Velocidade de varredura

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

$[Pd^{+2}]$ – Concentração de Paládio

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Fotografias da tinta carbonácea obtida (a) e da camada difusora modificada com 4 cm² de área geométrica (b).

Figura 4.2 – Fotografia do suporte cilíndrico utilizado nas medidas eletroquímicas para acomodação do eletrodo de trabalho (substrato de carbono).

Figura 4.3 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas.

Figura 5.1 – Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos eletrodepósitos de Pd em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ obtidos na condição experimental: 300 ciclos, 50 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³ mol L⁻¹ e ausência de ultrassom.

Figura 5.2 – Voltamograma cíclico do eletrodepósito de Pd em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ obtido na maior concentração de Pd⁺² (1,0.10⁻³ mol L⁻¹), na menor velocidade de varredura (50 mV s⁻¹), no maior número de ciclos de deposição (300) e na presença de ultrassom. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 5.3 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis e suas interações no processo de eletrodeposição de Pd usando ASEA como resposta.

Figura 5.4 – Representação gráfica dos valores preditos vs. valores observados.

Figura 5.5 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito do ultrassom sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados na presença de ultrassom. (■) Experimentos realizados na ausência de ultrassom.

Figura 5.6 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da metodologia ANOVA-PCA. Experimentos realizados na presença e na ausência de ultrassom.

Figura 5.7 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos Pd em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ obtidos na melhor condição indicada pelo estudo quimiométrico na presença e na ausência de ultrassom (300 ciclos, 50 mV s⁻¹, [Pd⁺²] = 1,0.10⁻³ mol L⁻¹).

Figura 5.8 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito do número de ciclos de deposição (NCD) sobre os perfis voltamétricos.

(●) Experimentos realizados a 300 ciclos. (■) Experimentos realizados a 100 ciclos. Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Figura 5.9 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da ANOVA-PCA. Experimentos realizados a 100 e a 300 ciclos de deposição.

Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos Pd em HNO_3 1,0 mol L^{-1} obtidos na maior concentração de Pd^{+2} ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}), velocidade de varredura de (50 mV s^{-1}) e na ausência de ultrassom, variando-se o número de ciclos de deposição. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 5.11 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito da velocidade de varredura (v) sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados a 100 mV s^{-1} . (■) Experimentos realizados a 50 mV s^{-1} . Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Figura 5.12 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da ANOVA-PCA. Experimentos realizados a 50 e a 100 mV s^{-1} .

Figura 5.13 – Gráfico de pontos obtido através da metodologia ANOVA-PCA correspondente ao efeito da concentração de Pd^{+2} ($[\text{Pd}^{+2}]$) sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados a $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . (■) Experimentos realizados a $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Figura 5.14 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da metodologia ANOVA-PCA. Experimentos realizados a $0,5 \cdot 10^{-3}$ e a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 5.15 – Micrografia do Pd eletrodepositado sobre a camada difusora modificada. Resolução e magnificação na imagem.

Figura 5.16 – (a) e (b) micrografias na ausência dos eletrodepósitos de Pd e (c), (d), (e) e (f) na presença dos eletrodepósitos de Pd. (c) e (d) - menores valores de ASEA (experimento 14), (e) e (f) - maiores valores ASEA (experimento 11). Ampliação de 1000 e 5000x.

Figura 5.17 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd nas condições experimentais de 100 ciclos, 100 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} (a), (b) e (c)

(experimento 14) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d), (e) e (f) (experimento 11). Todos na ausência de ultrassom. Ampliação de 50000, 100000 e 200000x.

Figura 5.18 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

Figura 5.19 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 100 ciclos, 100 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

Figura 5.20 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (a) e (b) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c) e (d). Ambas as condições realizadas na presença de ultrassom. Ampliação 1000 e 5000x.

Figura 5.21 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

Figura 5.22 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 100000 e 200000x.

Figura 5.23 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (a) e (b) 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (c) e (d) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (e) e (f). Todos obtidos na presença de ultrassom (experimentos 3, 1 e 4). Ampliação 100000 e 200000x.

Figura 5.24 – Difratoformas de raios-X do eletrodo obtido na condição de maior valor de ASEA (300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) e do material de referência e dos padrões.

Figura 5.25 – Difractogramas de raios-X do eletrodo obtido na condição de valor intermediário de ASEA (300 Ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) e dos padrões.

Figura 5.26 – Espectro de EDS do eletrodo obtido na condição fornecedora de maior valor de ASEA (300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US).

Figura 5.27 – Espectro de EDS do eletrodo obtido na condição fornecedora de valor intermediário de ASEA (300 Ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com US).

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Definição dos fatores e dos seus respectivos domínios experimentais da matriz 2^4 .

Tabela 5.1 – Definição dos fatores e seus respectivos níveis de máximo e mínimo de acordo com o domínio experimental estabelecido da Matriz de Planejamento Fatorial Completo 2^4 .

Tabela 5.2 – Valores de área superficial eletroquimicamente ativa estimada para o domínio experimental estabelecido.

Tabela 5.3 – Análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes no eletrodo obtido a 300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de ultrassom.

Tabela 5.4 – Análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes no eletrodo obtido a 300 Ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de ultrassom.

Tabela 5.5 – Tabela correspondente aos parâmetros de composição da amostra de maior valor de ASEA.

Tabela 5.6 – Tabela correspondente aos parâmetros de composição da amostra de valor intermediário de ASEA.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	22
2.1 MATERIAIS PARA PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO, TRANSPORTE E CONVERSÃO ENERGÉTICA DE HIDROGÊNIO.....	22
2.2 ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA.....	26
2.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS.....	30
2.4 PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODO E ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA.....	33
2.5 O USO DO ULTRASSOM PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODOS E ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA.....	43
2.6 O USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODO.....	49
3 OBJETIVOS.....	59
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	61
4.1 PREPARAÇÃO DA TINTA CARBONÁCEA.....	61
4.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS.....	62
4.3 ATIVAÇÃO DAS CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS.....	63
4.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NAS CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM.....	64
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	65
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA PELO MÉTODO ANOVA-PCA.....	65
4.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69

5.1 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA OS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM.....	69
5.2 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA ATRAVÉS DA METODOLOGIA ANOVA-PCA.....	81
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM.....	93
5.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS ELETRODOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM.....	105
5.5 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE Pd.....	110
6 CONCLUSÕES.....	116
REFERÊNCIAS.....	119

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de obtenção de energia através de diferentes fontes para aplicação nas diversas atividades desempenhadas por toda humanidade tem sido algo que sempre foi e será recorrente ao longo da sua história. Atualmente, outras necessidades estão diretamente relacionadas a produção de energia, como a redução da poluição e dos impactos ambientais por ela gerados. Dessa forma, a utilização de fontes de energia limpa e renováveis, assim como o uso inteligente dos recursos naturais são imprescindíveis para alcançar um desenvolvimento sustentável.

Neste contexto, verifica-se o crescimento da pesquisa para obtenção e conversão energética de combustíveis obtidos a partir de diferentes materiais. Dentro dessa linha, o principal objetivo é a obtenção de matérias-primas de baixo custo, de abundância considerável e com potencial para obtenção de novos materiais com alto valor agregado e bom desempenho.

O estabelecimento de metodologias alternativas para obtenção desses materiais possui fator relevante nesse campo de estudo. É importante que a forma de obtenção desses materiais seja simples, com condições experimentais brandas nas suas etapas de operação e limpas sob o ponto de vista ambiental. As metodologias de síntese baseadas em técnicas eletroquímicas, constituem-se em uma alternativa interessante por atender a todos os requisitos descritos acima.

Na síntese de materiais catalíticos aplicados em dispositivos de conversão energia, um dos principais desafios, é o aumento na atividade catalítica desses materiais. As metodologias convencionais empregadas na fabricação desses materiais afetam essa propriedade, já que afetam a forma, o tamanho e a distribuição do catalisador. Essas alternativas não permitem um controle efetivo sobre esses parâmetros.

A aplicação de técnicas eletroquímicas para a obtenção do material catalítico, por eletrodeposição, é uma possibilidade promissora para alcançar maior controle sobre esse material e, conseqüentemente, sobre a sua atividade

catalítica. A investigação sobre os principais parâmetros da eletrodeposição que afetam a obtenção desses materiais catalíticos, assim como a sua atividade catalítica, visando a otimização desses sistemas é um tema da pesquisa que necessita de estudo.

Uma hipótese a ser avaliada nessa linha de pesquisa é o efeito sobre a eletrodeposição através da utilização conjunta de técnicas eletroquímicas e ultrassom.

Portanto, a principal motivação do presente trabalho foi à síntese de materiais catalíticos para a aplicação em sistemas de conversão de energia utilizando técnicas eletroquímicas assistidas por ultrassom (sono eletroquímica). Também foram empregadas ferramentas quimiométricas para o planejamento e otimização dos experimentos, como também estabelecer correlação entre estrutura, morfologia e comportamento eletroquímico dos diferentes materiais obtidos.

REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MATERIAIS PARA PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO, TRANSPORTE E CONVERSÃO ENERGÉTICA DE HIDROGÊNIO

O desenvolvimento de tecnologias capazes de promover a produção, armazenamento, transporte e a conversão de energia de maneira eficiente e limpa está relacionado à necessidade de preservação ambiental. Dessa forma, a utilização dos recursos naturais de maneira inteligente com mínima geração de resíduos é um dos objetivos principais a serem alcançados. Para atingir esse objetivo é necessária a substituição gradativa das fontes de energia não-renováveis, especialmente os combustíveis de origem fóssil, pelas fontes renováveis [1]. Neste contexto, o hidrogênio tem sido uma alternativa interessante como fonte de energia renovável com potencial para atender aos requisitos acima mencionados.

As principais pesquisas desenvolvidas em todo o mundo relacionadas ao uso do hidrogênio têm como proposta geral o estudo e o aprimoramento de tecnologias mais eficientes e de baixo custo para a conversão energética do hidrogênio. O hidrogênio é um vetor energético, não sendo encontrado diretamente na natureza, sendo necessário extraí-lo de uma fonte primária que o contenha. Esse aspecto, aliado também às condições seguras de manuseio, armazenamento e transporte, desfavorece a utilização do hidrogênio como fonte energética principal, pois eleva o seu custo em relação a outras fontes de energia. Em contrapartida, por ser um vetor energético, possui flexibilidade de obtenção, característica vantajosa em relação aos outros combustíveis [1].

O hidrogênio pode ser obtido a partir da eletrólise da água, onde a eletricidade pode ser oriunda de usinas hidroelétricas, térmicas, geotérmicas, eólicas e nucleares. O hidrogênio também pode ser obtido de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), sendo essa opção a mais viável economicamente, destacando-se o gás natural como o combustível fóssil de maior rentabilidade para a obtenção de hidrogênio [1]. Contudo, essa alternativa

gera emissões nocivas ao meio ambiente e para que o hidrogênio seja considerado uma alternativa sustentável e ambientalmente limpa é necessário que ele seja obtido de uma fonte renovável com geração mínima ou nenhuma de resíduos.

Uma alternativa bastante promissora é a obtenção do hidrogênio a partir da biomassa. A biomassa é a quarta fonte de energia mais utilizada no mundo podendo ser obtida a partir de resíduos de papel, madeira, biogás, agricultura, algas e estrume de animais [2]. A utilização dessa fonte de energia primária, além de possibilitar a produção de hidrogênio, ajuda na redução das emissões de gases do efeito estufa na atmosfera. No entanto, as tecnologias convencionais de produção de hidrogênio a partir da biomassa, que têm como princípio a fermentação anaeróbica, produz baixas concentrações de hidrogênio, sendo necessário maior tempo reacional, aumentando, portanto, o custo de produção e dificultando a sua aplicação [2]. Para contornar essa dificuldade, métodos de produção que incluem rota térmica e bioquímica na presença de catalisadores têm sido bastante empregados, produzindo hidrogênio de maneira eficiente e em concentrações adequadas [2].

Outra alternativa relacionada a produção de hidrogênio é a sua obtenção a partir do glicerol, que ganha destaque por ser produzido em grande quantidade como principal subproduto da fabricação do biodiesel [3]. O aumento crescente na produção de biodiesel e, conseqüentemente de glicerol, tem alavancado muitas pesquisas no sentido de aproveitar a quantidade excedente de glicerol produzido tanto para a produção de hidrogênio, assim como, para uma ampla gama de aplicações nas indústrias químicas e farmacêuticas. Diferentes rotas termocatalíticas têm sido empregadas neste sentido obtendo-se hidrogênio satisfatoriamente [3].

De uma maneira geral, as tecnologias relacionadas ao uso do hidrogênio devem garantir a confiabilidade e segurança. Com relação às tecnologias empregadas para o armazenamento de hidrogênio, elas são classificadas de acordo com aplicação à qual as mesmas se destinam, podendo ser estacionárias ou móveis [4]. As tecnologias de aplicação estacionária são aquelas que podem ocorrer diretamente no local de produção ou de uso para geração de potência estacionária. As tecnologias de aplicação móveis são empregadas para o

transporte do próprio hidrogênio ao local de armazenamento ou uso, como em veículos, por exemplo. Para o armazenamento seguro, geralmente são necessárias altas pressões, baixas temperaturas e o uso de materiais com elevada capacidade para armazenar grandes volumes de hidrogênio. Desta forma, as tecnologias de armazenamento de hidrogênio também podem ser divididas em dois grupos principais: tecnologias de armazenamento físico e de armazenamento material [4]. O primeiro grupo inclui por exemplo o armazenamento de hidrogênio como gás comprimido e o armazenamento de hidrogênio líquido. O segundo inclui os subgrupos de sorção química/quimissorção (amônia, hidretos metálicos, ácido fórmico, carboidratos, líquidos orgânicos) e sorção física/fisissorção (materiais carbonáceos, zeólitas, organometálicos complexos, estrutura orgânica metálica, matrizes capilares de vidro, microesferas de vidro) [4].

Os materiais normalmente empregados para o armazenamento de hidrogênio são as ligas de metais de transição, hidretos metálicos, hidretos na forma líquida e materiais carbonáceos [5]. Esses materiais armazenam o hidrogênio na forma de hidretos ou na sua forma molecular. As ligas de armazenamento de hidrogênio formadas por metais de transição apresentam fórmula molecular do tipo AB_5 ou AB_2 , como exemplo, tem-se o $LaNi_5$ e as ligas de estrutura cúbica de corpo centrado como $Ti-Cr-V$ e o $Ti-Cr-Mn$. Já os hidretos metálicos também aplicados com essa finalidade são classificados como iônicos, covalentes e complexos, sendo formados em sua maioria por elementos leves, como por exemplo, os alanatos ($LiAlH_4$, $NaAlH_4$), borohidretos ($LiBH_4$, $NaBH_4$), os boranos de amônia (NH_3BH_3) e a amônia que reage com os hidretos metálicos para gerar H_2 [5].

Materiais nanocompósitos são também amplamente empregados para esta finalidade, devido a sua estabilidade termodinâmica e pelo fácil controle dos valores de entalpia e entropia padrões através da combinação com diferentes materiais [5]. Outro ponto relacionado a esses materiais é o controle cinético nos fenômenos de adsorção/dessorção de hidrogênio através da gerência do tamanho das nanopartículas [5]. Como exemplo, tem-se os materiais nanocompósitos baseados em Mg e os sistemas Li-N-H, Li-Mg-N-H, Li-Ca-N-H, Li-C-H, Li-Al-N-H e Li-Mg-B-H [5]. Os materiais carbonáceos são muito promissores,

devido a sua elevada área superficial. Normalmente são empregados neste campo, carbono ativado, nanotubo de carbono de parede única, nanofibras de carbono e o carbono superativado [5]. Esse último tipo de carbono pode possuir uma área superficial específica de cerca de 3000 m²/g e é capaz de adsorver e dessorver reversivelmente 5% em massa de H₂ a 77 K e 1,3% em massa de H₂ a 296 K [5]. A densidade volumétrica de hidrogênio é de cerca de 1,5 KgH₂/100 L a 77 K isso devido à baixa densidade de empacotamento desses materiais (0,3 g/cm³) [5].

As células a combustível são consideradas, dentre as tecnologias existentes, as mais promissoras para a conversão energética do hidrogênio. Nesses dispositivos energia elétrica e térmica são geradas pelo princípio da combustão eletroquímica a frio, através da alimentação contínua de um combustível (hidrogênio, metanol, etanol, gás natural e etc.) e um oxidante (oxigênio, ar atmosférico) [6]. Essa tecnologia apresenta uma elevada eficiência em comparação com as máquinas térmicas de Carnot e um maior aproveitamento energético do combustível utilizado [7]. Entretanto, uma das principais desvantagens que inviabiliza o uso desta tecnologia em larga escala, está associado ao alto custo, envolvendo os materiais de eletrodo, mais especificamente, o material empregado na camada catalítica, que normalmente é a platina (Pt) [8]. Esse metal apresenta um bom desempenho frente as reações de oxidação de hidrogênio (ROH) e redução de oxigênio (RRO) [9], contudo as reservas de platina disponíveis não são suficientes para atender à uma produção desse tipo de dispositivo em larga escala.

Um dos desafios da pesquisa nessa área está associada a redução ou substituição da Pt presente na camada catalítica por outro metal de menor valor agregado, mais abundante e que apresente um desempenho igual ou superior ao da Pt [9]. Para atingir esse objetivo, diversas metodologias alternativas têm sido desenvolvidas para a síntese desses materiais. Uma recente abordagem na fabricação de materiais catalíticos para dispositivos de conversão de energia é a utilização de técnicas eletroquímicas. Elas oferecem um ganho na atividade catalítica porque permitem um maior controle do material final a ser obtido e, conseqüentemente, influencia no número de sítios ativos disponíveis para a reação em estudo [9,10].

2.2 ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA

Os eletrodos de difusão gasosa (EDGs) são componentes presentes nas células a combustível de baixa temperatura de operação, sendo os principais responsáveis pela ocorrência da reação eletroquímica geradora de energia elétrica. Outra função importante é o fornecimento de uma ampla zona reacional com resistência elétrica minimizada [11]. Os EDGs também têm como função a otimização e o controle da tripla fase reacional, sendo esse um desafio ainda recorrente nessa área [11].

Os EDGs de forma mais específica são estruturalmente compostos por uma camada difusora gasosa (*Gas Diffusion Layer* – GDL) de característica hidrofóbica e uma camada catalisadora (*Catalyst Layer* – CL) de característica hidrofílica. A camada difusora possibilita permitir o acesso dos gases participantes da reação (hidrogênio e oxigênio, por exemplo) à sua estrutura porosa, de maneira que estes sejam homoganeamente distribuídos até a camada catalisadora.

Entretanto, como esses gases apresentam uma baixa solubilidade, a utilização de difusores de gás (GDL) com área superficial elevada é fundamental para o funcionamento adequado das células a combustível. A estrutura porosa dessa camada além de melhorar a distribuição dos gases, permite o acesso mais eficiente dos mesmos aos sítios catalíticos.

É também importante, nesse tipo de camada, o controle sobre a sua hidrofobicidade de tal forma que água na interface eletrodo/eletrólito seja controlada, evitando que ocorra o ressecamento e o encharcamento das regiões de interface dos eletrodos anódico e catódico, respectivamente [12]. Além disso, outra função desse tipo de camada, é permitir a saída dos produtos de reação, além de conectar eletricamente a camada catalítica ao circuito externo [11]. Outros requisitos importantes no planejamento dos GDLs, está relacionado aos tipos de materiais empregados na sua composição, que devem apresentar boas estabilidades química e mecânica, com elevada condutividade elétrica durante o funcionamento da célula.

A camada catalítica, por sua vez, tem a função de promover a reação eletroquímica, estando em contato direto com o eletrólito da célula [11]. Conseqüentemente, um dos fatores que influenciam a eficiência da célula é a área eletroquimicamente ativa apresentada por essa camada.

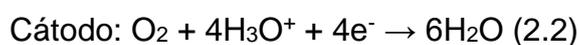
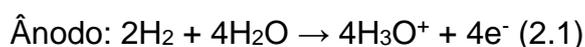
Os EDGs formados por camadas difusoras compostas por materiais carbonáceos hidrofóbicos impregnados com o material da membrana (Nafion®) e cuja camada catalítica, formada por platina pura ou suas ligas, apresentam os melhores desempenhos em células a combustível [13]. Em relação ao modo de obtenção desses eletrodos, normalmente utiliza-se papel ou tecido de carbono condutores impregnados por uma mistura de carbono e PTFE (Politetrafluoretileno) que recobrem uma ou ambas as faces dos materiais condutores, sendo formado um material compósito hidrofóbico de elevada área superficial [13,14]. O carbono utilizado nessa suspensão, normalmente, é o carbono Vulcan (XC – 72R). Recentemente, novas propostas de síntese dessa suspensão carbonácea têm sido estudadas incluindo carbono Vulcan obtido por diferentes formas de tratamento, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, assim como carbono obtido de biomassa renovável [13,15].

O eletrocatalisador normalmente formado por Pt, que compõe a camada catalítica, é aplicado posteriormente sobre a camada difusora. Para a síntese do material eletrocatalítico, convencionalmente prepara-se uma tinta carbonácea (carbono Vulcan XC – 72R) impregnada de catalisador comercial de Pt (ETK – 20 HP) e Nafion® [14]. Diversas outras metodologias para a fabricação da tinta catalítica são reportadas, como o método da redução por borohidreto, método do ácido fórmico, método de deposição espontânea, vapor químico ou físico, laser pulsado, método coloidal e dos precursores moleculares [16,17,18]. A aplicação da tinta sobre a camada difusora pode ser realizada de diferentes formas, sendo as mais comuns o método de aspersão (spray) e o método de impressão à tela [11].

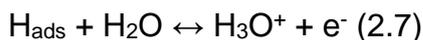
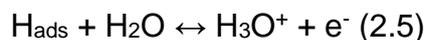
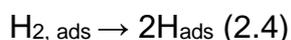
É importante destacar que tanto a metodologia empregada na fabricação da tinta que compõe a camada catalítica, quanto a aquela adotada para a sua aplicação na camada difusora, afetam diretamente o desempenho do material catalítico, frente as reações eletroquímicas de interesse [19]. Isso ocorre pelo fato dessas metodologias afetarem a morfologia, o tamanho, a composição e a

distribuição das partículas do material catalítico. Cabe ressaltar também que a síntese da tinta catalítica produzida de maneira convencional nem sempre possibilita um controle no tamanho, composição e na dispersão do material catalítico [20].

Outro ponto importante a ser discutido são as reações que ocorrem nos sítios ativos do catalisador. Tomando como exemplo a Pt que é um dos catalisadores mais estudados, de uma maneira geral, as reações que ocorrem em células a combustível alimentadas por hidrogênio e oxigênio (H_2/O_2) são as reações de oxidação do hidrogênio (ROH) e a reação de redução do oxigênio (RRO) representadas pela sequência de reações abaixo:



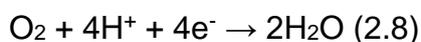
A reação global apresenta potencial de 1,23 V vs. NHE a 25° C [11] e muitas propostas de mecanismo que descrevem o processo catalítico dessas reações têm sido apresentadas. Por exemplo, na reação de oxidação anódica do hidrogênio sobre a Pt, após o processo de transporte da molécula de hidrogênio à superfície ocorre a adsorção de hidrogênio e a seguir a ruptura da ligação (H-H). Os próximos passos estão relacionados a ionização e a hidratação que podem ocorrer de duas formas distintas segundo o mecanismo de Tafel-Volmer (2.4 e 2.5) ou o de Heyrovsky-Volmer (2.6 e 2.7) conforme pode ser visualizado na sequência de reações abaixo [6,21].



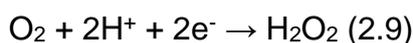
Já com relação ao processo catalítico da reação de redução oxigênio, essa é a etapa de fundamental importância no processo reacional global, já que a mesma apresenta uma complexidade cinética, sendo uma reação

multieletrônica cujo mecanismo envolve muitas etapas elementares. Várias propostas têm sido apresentadas e as mais aceitas envolvem o mecanismo direto ou de quatro elétrons e o mecanismo do peróxido ou dois elétrons [21]:

Mecanismo direto ou de 4 elétrons



Mecanismo do peróxido ou de 2 elétrons



A RRO constitui-se em um desafio interessante na pesquisa em eletroquímica, tanto na elucidação da complexidade cinética dessas reações, assim como na descoberta de catalisadores eficientes. A platina constitui-se no material que apresenta melhor desempenho frente a RRO, contudo, conforme já apresentado, o alto valor agregado e a limitação das reservas mundiais de Pt indicam a necessidade cada vez maior da redução desse metal nesses materiais ou até mesmo a sua substituição. Desta forma, se faz necessário a escolha de metodologias e materiais alternativos como, por exemplo, ligas metálicas baseadas em Pt (Pt-Ru, Pt-Co, Pt-Pd, Pt-Fe, Pt-Ni, Pt-Co-Cr e etc.) ou metais quimicamente semelhantes a Pt, que possibilitem pelo menos a redução da quantidade de Pt nos eletrodos [22].

Uma metodologia interessante na fabricação desses materiais é aquela que emprega técnicas eletroquímicas promovendo a eletrodeposição da Pt ou suas ligas metálicas ou ainda materiais quimicamente semelhantes a Pt. Essas técnicas possibilitam o controle estrutural e morfológico do material, fatores esses que afetam a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) e a atividade catalítica [22]. As técnicas eletroquímicas na obtenção de materiais de eletrodos também se destacam pela simplicidade, baixo custo operacional, geração minimizada de resíduos e possibilita à obtenção de EDGs em uma única etapa [22].

2.3 ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

A eletrodeposição é uma técnica, na qual determinadas espécies são depositadas de maneira seletiva na superfície de um eletrodo de maneira [23]. Esse tipo de técnica é muito dependente das condições em que ocorre o fenômeno eletrolítico, assim como o tipo de sistema [23]. Assim, as características do depósito final a ser obtido estão diretamente relacionadas com o tipo de técnica eletroquímica empregada, podendo ser através da aplicação de um potencial ou corrente de maneira controlada [23]. No caso dos metais, através da aplicação de uma corrente ou potencial controlados, pode ocorrer a formação de metais puros e/ou óxidos metálicos.

A eletrodeposição de metais apresenta como mecanismo a redução de um cátion, devido a aplicação de uma corrente ou potencial, na superfície do eletrodo, ocorrendo a formação de um ad-átomo [24]. Em seguida, acontece a migração dessa espécie na superfície do eletrodo para um sítio energeticamente favorável [24]. O processo continua com outros cátions do metal a ser depositado agregando-se ao primeiro, originando um núcleo na fase diferente da solução. Através desse processo, o crescimento desse núcleo vai ocorrendo tridimensionalmente, ou seja, de forma perpendicular e/ou paralela à superfície [24]. Desta forma, vários núcleos são formados na superfície do material de eletrodo com o crescimento de cada um deles.

Através da continuidade desse fenômeno, a superfície do eletrodo é completamente recoberta pelo material metálico com a formação de uma monocamada. As próximas deposições da espécie eletroativa ocorrerão sobre o metal e não mais sobre o material do eletrodo [24,25]. É importante salientar, que o tipo de superfície do eletrodo e a formação das primeiras camadas de eletrodepósitos irão determinar a sua aderência e estrutura [24,25].

Já está bem estabelecido que a eletrodeposição é influenciada pelo sobrepotencial, assim como a formação dos núcleos na superfície do eletrodo seguem geralmente uma lei de velocidade de 1ª ordem [24,25]. Esse processo pode ser representado pela equação abaixo.

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (2.11)$$

Onde N é a velocidade de nucleação, A corresponde a constante de nucleação e N_0 é o número de sítios de nucleação.

Dois situações limites podem ocorrer em relação ao processo de nucleação. A primeira delas é nucleação instantânea, que acontece durante a aplicação de um elevado sobrepotencial [24,25]. Neste caso, o termo $At \gg 1$, portanto, $N = N_0$. A segunda situação é a nucleação contínua, ocasionada quando termo $At \ll 1$, portanto, a Equação 2.11 se tornaria $N = AN_0t$ [24,25]. Para a aplicação dessas equações, é admitido que todos os sítios de nucleação apresentam a mesma energia, contudo é bem estabelecido que a presença de descontinuidades modifica as energias desses sítios.

Em processos controlados por difusão, as duas situações descritas anteriormente são representadas pelas Equações 2.12 e 2.13, respectivamente. Essas equações relacionam principalmente a corrente aplicada com o tempo de deposição [24,25]. O crescimento é considerado como sendo igual em todas as direções e as áreas superficiais dos hemisférios iguais a $2\pi r^2$.

$$I = \pi n F (2DC_\infty)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2} / \rho^{1/2} \quad (2.12)$$

$$I = 4\pi n F (DC_\infty)^{3/2} M^{1/2} A N_0 t^{3/2} / 3\rho^{1/2} \quad (2.13)$$

Em que I é a corrente por núcleo, n o número de elétrons envolvido no processo, F é a constante de Faraday, D o diâmetro da esfera, C_∞ é a concentração da espécie no seio da solução, M é a massa molecular do depósito, A é a constante de nucleação, N_0 é o número de sítios de nucleação, t é o tempo envolvido nesse processo e ρ a densidade do eletrodepósito.

Uma importante correlação envolvendo o processo de eletrodeposição de metais, ocorre entre o potencial aplicado, velocidade de nucleação e o tipo de estrutura formada. O potencial afeta a velocidade de nucleação, influenciando no tipo de estrutura formada [25,26]. Outro fator é a diferença de densidade de

corrente em diferentes partes do eletrodo devido a sua forma, afetando o transporte de massa e o acesso dos cátions a seres depositados [25,26]. Para incrementar a eletrodeposição é muito comum o uso de aditivos, como compostos orgânicos e surfactantes [25,26].

Conforme já explicado o potencial e a densidade de corrente aplicados influenciará no tipo de estruturas observadas. Eletrodepósitos com estruturas cristalinas, policristalinas, dendíticas e até mesmo a formação de pós poderão ocorrer a depender das condições de eletrodeposição empregadas [25,26].

A eletrodeposição de metais ainda é muito aplicada para a produção e purificação de metais, certificação de metais em materiais de referência, revestimento de materiais com aplicações na indústria, em prevenção da corrosão e em tratamento de efluentes [25,26]. Uma outra aplicação bastante promissora, é na síntese de materiais catalíticos por possibilitar um controle na morfologia e estrutura do material, influenciando no desempenho final do material catalítico [25,26].

2.4 PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODO E ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA

A obtenção de EDGs por técnicas eletroquímicas são efetivas e possibilitam controle do material catalítico [27]. Conforme mencionado no item anterior, as técnicas de uma maneira geral apresentam simplicidade na instrumentação empregada, produzindo uma quantidade mínima de resíduos, uma vez que utilizam elétrons como reagentes. O uso de diferentes parâmetros eletroquímicos, como por exemplo, a aplicação de diferentes valores de correntes e potenciais, afetam a estrutura e a morfologia do material electrocatalítico e influenciam de forma significativa na área ativa e atividade catalítica do material. Desta forma, pode-se obter um controle do material eletrodepositado através de mudanças nesses parâmetros [27].

O modo de aplicação dessas técnicas para a eletrodeposição de metais pode ocorrer por métodos potenciostáticos ou galvanostáticos empregados de forma direta ou por pulsos. Neste contexto, Ye *et al.* [28] realizaram um estudo cinético e mecanístico do processo de eletrodeposição de catalisadores Pt/C para células a combustível. Os efeitos das condições de operação sobre o mecanismo de crescimento da Pt foram avaliados de forma teórica e experimental. A eletrodeposição da Pt ocorreu através do método direto e pulsado. O material catalítico obtido através do método pulsado apresentou maior atividade catalítica em relação ao catalisador comercial e ao obtido pelo método direto. Os resultados desse estudo demonstraram que a maior densidade corrente e a maior relação $t_{\text{ligado}}/t_{\text{desligado}}$, obtidas através do método pulsado, poderiam resultar em sobrepotenciais de cátodo mais amplos, possibilitando uma maior velocidade de nucleação e menores tamanhos de partícula. Os autores também determinaram parâmetros que relacionam a velocidade de nucleação com o sobrepotencial, com o coeficiente de transferência e com a densidade de corrente de troca.

O método pulsado também é reportado como uma alternativa para melhorar o desempenho de eletrodos a base de Pt aplicados em sistemas de conversão de energia que operam em alta temperatura. Kim *et al.* [29]

produziram eletrocatalisadores de Pt com um teor extremamente baixo do metal ($0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ com 100 ciclos de pulso) em função do número de pulsos e do controle da umidade do material baseado nos catalisadores comerciais. As condições experimentais e a configuração do eletrodo foram otimizadas e os autores observaram uma redução na resistência ôhmica e na transferência de carga. A atividade mássica do conjunto eletrodo-membrana (MEA - abreviação do inglês *Membrane Electrodes Assembly*) com ânodo modificado pela eletrodeposição de Pt foi de $437,2 \text{ mW mgPt (H}_2/\text{O}_2)$, sendo esse valor cerca de 1,36 vezes maior do que o valor obtido para um MEA convencional. Outro ponto importante destacado no trabalho foi que o controle na hidrofiliabilidade promoveu um aumento moderado no desempenho do material catalítico sem a necessidade de aumento na quantidade de Pt.

Xu *et al.* [30] investigaram os efeitos dos parâmetros de eletrodeposição por pulso na atividade catalítica em relação a reação de oxidação de metanol e na morfologia de catalisadores de Pt/C. Através de ajustes dos parâmetros de eletrodeposição como da relação $t_{\text{ligado}}/t_{\text{desligado}}$, temperatura de deposição e concentração do eletrólito, o desempenho frente a reação de oxidação de metanol foi avaliado. Os autores investigaram também o efeito de dois aditivos, (polietilenoglicol e dodecilsulfonato de sódio) na morfologia e na atividade catalítica dos materiais obtidos por diferentes técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que o catalisador de Pt ideal foi obtido pelo método de onda quadrada com relação $t_{\text{ligado}}/t_{\text{desligado}}$ de 1s/5s a 30° C em solução de H_2PtCl_6 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com o aditivo de polietilenoglicol $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os autores também constataram que o tipo e a quantidade de aditivo afetam a morfologia do cristalito, concluindo que a presença de aditivos na solução de eletrodeposição, realizada por pulso é uma alternativa útil para fabricação de eletrodos para células de metanol direto.

Outro ponto importante relacionado à obtenção de eletrocatalisadores baseados em Pt, para aplicação em dispositivos conversores de energia, está associado ao tipo de material empregado na camada difusora gasosa. Ruengkit e Tantavichet [31] avaliaram o efeito do tipo de material, espessura e presença de camadas microporosas na morfologia e na área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) de eletrodepósitos de Pt. A platina foi

eletrodepositada sobre tecido e papel de carbono, previamente tratados com material hidrofílico (Nafion®) e hidrofóbico (PTFE), através do método direto. Os autores verificaram que as partículas de Pt eletrodepositadas sobre o tecido de carbono apresentaram tamanhos menores em relação as partículas eletrodepositadas sobre o papel de carbono. Também foi constatado que camadas difusoras mais finas, ou com maior porcentagem de PTFE, ou contendo camadas microporosas contribuem para uma distribuição desigual dos eletrodepósitos, resultando em uma ASEA menor e um desempenho em célula mais baixo. Uma alternativa encontrada pelos autores para aumentar a eletrodeposição da Pt na camada contendo material microporoso foi eliminar a subcamada hidrofóbica no pós-tratamento da camada difusora, possibilitando a obtenção de partículas menores, com distribuição mais uniforme e com maior área ativa comparada com os materiais obtidos de camadas não porosas.

Martín *et al.* [32] estudaram o processo de eletrodeposição de Pt através da técnica de voltametria cíclica sobre um tecido de carbono modificado com material hidrofílico a base de Nafion®. Os autores prepararam cátodos com diferentes quantidades de Pt. A área superficial eletroquimicamente ativa dos eletrodos obtidos por eletrodeposição foi menor do que a obtida para os eletrodos convencionais, entretanto, os testes de célula mostraram uma atividade mássica específica maior para os cátodos obtidos por eletrodeposição (quantidade de Pt menor que $0,05 \text{ mg Pt cm}^{-2}$).

Lertviriyapaisan e Tantavichet [33] estudaram o efeito das camadas hidrofóbicas e hidrofílicas sobre camadas catalíticas preparadas por eletrodeposição e também avaliaram o efeito dessas camadas no desempenho da célula. Neste trabalho utilizaram tecido de carbono como substrato, o qual foi previamente modificado com uma camada hidrofóbica composta de PTFE e negro de fumo e uma camada hidrofílica composta de Nafion® e glicerina. A camada hidrofílica foi preparada com maior proporção de Nafion® como também descrito no trabalho de Taylor *et al.* [34]. A eletrodeposição da Pt foi realizada sobre o substrato modificado (5 cm^2) em uma solução contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Os autores identificaram que a melhora da molhabilidade do substrato devido a presença de Nafion®, tem como consequência uma estrutura de Pt com elevada área superficial. A presença de

glicerina ajuda no processo de pintura e promove uma melhor dispersão do catalisador na superfície do eletrodo. No entanto, uma quantidade elevada de glicerina limita a difusão dos íons PtCl_6^{2-} . A camada hidrofóbica não mostrou grande efeito na estrutura do depósito da Pt, exceto para altas quantidades de PTFE em relação ao negro de fumo (70:30). Nesse estudo o melhor resultado foi obtido quando se utilizou uma camada hidrofílica com $0,8 \text{ mg cm}^{-2}$, com proporção de 50:50 de Nafion® e glicerina e uma apropriada relação de PTFE e negro de fumo (30:70) para a camada hidrofóbica. Com relação ao desempenho da célula os autores identificaram que ambos PTFE e negro de fumo possuem provavelmente um papel fundamental no desempenho da célula. Insuficientes níveis de PTFE afetam o gerenciamento de água do MEA.

Simonov *et al.* [35] realizaram um estudo cinético da deposição de Pt com potencial controlado sobre carbono vítreo e grafite pirolítico altamente orientado, em baixas quantidades de metal (abaixo de $10 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$), com precursores complexos de Pt^{+2} e Pt^{+4} . Também foram analisados a estrutura e a morfologia dos depósitos obtidos. Os autores compararam os resultados obtidos com outro estudo com quantidades maiores de Pt, verificando a relação da microestrutura porosa com a espessura dos depósitos, concluindo que o potencial do eletrodo é o principal fator que define a geometria e o grau de coalescência do nanocristal de Pt.

Uma alternativa interessante para o emprego em conjunto ou mesmo a substituição da Pt na camada catalítica é o uso paládio. O paládio é um metal do grupo da platina que tem atraído significativa atenção para o seu uso simultâneo e como provável substituto da platina devido ao seu bom desempenho em relação a ROH e RRO [36]. O paládio apresenta uma forte capacidade de adsorção de hidrogênio, sendo essa propriedade relevante em uma possível aplicação em sistemas de conversão de energia alimentados por hidrogênio. No entanto, em relação a RRO a platina ainda possui um melhor desempenho que está associado as suas características estruturais e morfológicas [36]. Neste aspecto, a utilização de técnicas eletroquímicas para a obtenção de eletrodepósitos de Pt e/ou Pd são promissoras, devido a ampla possibilidade de controle de variáveis experimentais e a obtenção de diferentes

estruturas e morfologias desses materiais com foco no desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes.

Ji *et al.* [37] prepararam filmes nanocompósitos de PdPt depositados sobre carbono vítreo através de um método eletroquímico de duas etapas, sendo esse material aplicado para a eletro-oxidação de metanol em meio alcalino. Na primeira etapa, o óxido de grafite foi sintetizado, sendo posteriormente reduzido eletroquimicamente sob carbono vítreo, formando o óxido de grafeno modificado. Na segunda etapa, nanopartículas de PdPt em diferentes proporções atômicas foram eletrodepositadas sobre esse material a um potencial fixo de -0,2 V utilizando-se uma solução desareada de H_2PtCl_6 e PdCl_2 de concentração de 5 mmol em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um tempo de deposição de 100 s. O material compósito sintetizado apresentou uma dispersão homogênea das nanopartículas de PdPt na estrutura do óxido de grafeno modificado, com maior atividade catalítica para a eletro-oxidação de metanol e maior tolerância aos intermediários formados em relação aos estudos realizados sobre carbono vítreo puro.

Salomé *et al.* [38] obtiveram eletrodos de difusão gasosa utilizando como substrato papel de carbono. A camada catalítica foi formada por deposição potencioestática de Pd e os materiais obtidos foram avaliados em células a combustível do tipo PEMFC. Os autores constataram que diferentes estruturas são obtidas variando os potenciais de deposição de 250 mV a 500 mV. Os autores encontraram microestruturas do tipo *flower*, com núcleo cúbico que evolui para uma aglomeração cúbica de minúsculas partículas esféricas de Pd. Em um potencial de cerca de 400 mV os depósitos exibem uma aglomeração cúbica com triângulos saindo das suas arestas. As atividades catalíticas desses materiais foram avaliadas frente a reação de redução do oxigênio em meio ácido. A estrutura obtida em 400 mV apresentou maior atividade catalítica, sendo essa testada como cátodo em célula a combustível alimentada por $\text{H}_2|\text{O}_2$. Os autores frisaram que esse método permitiu a obtenção de materiais de Pd nanoestrurados com atividade catalítica maior em relação aos materiais obtidos por deposição não galvânica.

Maniam *et al.* [39] sintetizaram estruturas de paládio dendrítico através da deposição potencioestática, utilizando diferentes potenciais fixos para a

eletrodeposição de Pd. Os autores constataram que a morfologia dendrítica é obtida quando a deposição ocorre em potenciais abaixo de 0,5 V (vs RHE). A morfologia com aglomerados esféricos é obtida em potenciais acima de 0,5 V. A estrutura obtida no potencial de 0,4 V apresentou maior área superficial eletroquimicamente ativa ($123,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) entre todos os eletrodos obtidos nos diferentes potenciais estudados (0,4 – 0,7 V), exibindo maior atividade catalítica em relação a reação de oxidação de ácido fórmico.

Hsieh *et al.* [40] utilizaram a técnica de eletrodeposição pulsada para preparar eletrodos de paládio sobre papel de carbono modificado posteriormente com folhas de óxido de grafeno, cujo teor de grafeno disperso foi de $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$. Os autores observaram a presença de aglomerados com morfologia do tipo estrela. As atividades catalíticas desses materiais foram avaliadas frente a reação de adsorção/dessorção de hidrogênio em ácido sulfúrico 1,0 mol/L, apresentando uma boa reversibilidade relacionada a esses processos. O óxido de grafeno possibilitou uma boa dispersão dos aglomerados de Pd, uma boa difusão iônica e transferência de carga. Com relação ao desempenho desses materiais em células a combustível do tipo PEMFC, o desempenho da célula aumentou com o aumento da temperatura da célula. O valor de densidade de potência máxima obtida com esses materiais foi de aproximadamente $1,0 \text{ kW g}^{-1}$ em 70° C e uma energia de ativação aparente de aproximadamente $27,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de $40 - 70^\circ \text{ C}$.

Liu *et al.* [41] estudaram o comportamento eletroquímico do paládio em ácido nítrico através de várias técnicas eletroquímicas. Os voltamogramas cíclicos apresentaram picos característicos de uma série de reações eletroquímicas correspondentes ao comportamento redox do paládio. O material catalítico obtido apresentou um crescimento dendrítico recobrimo uniformemente toda a superfície da platina utilizada como substrato. Nesse estudo foi avaliado a razão de recobrimento de paládio a partir de diferentes concentrações de ácido nítrico. Foi verificado um alto grau de recobrimento para todas as concentrações estudadas. A eficiência faradaica também foi avaliada em relação a mudança na concentração de ácido nítrico, sendo essa diminuída com o aumento da concentra-

ção. Os autores atribuíram essa diminuição a redução íons H^+ e nitrato. Os autores concluíram, que a redução do Pd^{+2} foi irreversível e a agitação durante a eletrólise poderia melhorar a taxa de eletrodeposição de paládio.

Com o objetivo de reduzir o teor de Pt empregado na camada catalítica, Cho *et al.* [42] prepararam catalisadores de PdPt suportados em carbono com razão atômica de 19:1 e avaliaram em células a combustível do tipo PEMFC. Três diferentes configurações de células unitárias foram testadas (PdPt/C:Pt/C), (Pt/C:PdPt/C) e (PdPt/C:Pt/C) como ânodo e cátodo, respectivamente, comparando-se os seus desempenhos em célula. Para fins de comparação também foi testada a configuração (Pd/C:Pt/C). Neste estudo os eletrocatalisadores foram preparados através do método da redução por borohidreto combinado com liofilização. A configuração de célula simples que utilizou PdPt/C como ânodo apresentou um alto desempenho comparável com a célula convencional que utiliza somente eletrodos baseados em Pt. O estudo indicou que eletrocatalisadores baseados em Pd podem ser usados como ânodo em células do tipo PEMFC com uma quantidade de Pt na razão atômica Pd:Pt de 5%.

Zhou *et al.* [43] avaliaram e compararam catalisadores Pd-Pt/C e Pt/C em relação a reação de redução de oxigênio em meia célula sob potencial cíclico e também avaliaram os catalisadores como cátodos em células unitárias simulando sua operação em veículo. Os eletrocatalisadores foram preparados pelo método do poliol modificado. Os materiais obtidos na presença de Pd, embora apresentassem uma perda na área superficial eletroquimicamente ativa e tamanho de partículas maiores, exibiram maior durabilidade quando comparados aos eletrodos de Pt/C. Os autores inferiram que a presença do Pd modificou eletronicamente a superfície do catalisador, dificultando a sua dissolução e o maior tamanho das partículas pode melhorar a sua resistência a degradação.

Em outro estudo Cho *et al.* [44] prepararam eletrocatalisadores baseados em Pd suportados em carbono com composições atômicas $Pd_{50}Pt_{50}$, $Pd_{75}Pt_{25}$, $Pd_{90}Pt_{10}$ e $Pd_{95}Pt_5$ pelo método da redução por borohidreto, para serem testados como ânodo em células a combustível do tipo PEMFC. As nanopartículas do eletrocatalisador de PdPt tiveram um tamanho de distribuição limitado, sendo

dispersas uniformemente no suporte carbonáceo. Utilizando o catalisador Pd₉₅Pt₅ no ânodo o desempenho de célula obtido foi comparável aos eletrodos de Pt convencionais. Nesse eletrodo a quantidade de Pt foi inferior a 0,02 mg cm⁻², gerando uma potência específica mais alta do que os eletrodos de Pt/C em 0,7 V. Já os eletrodos formados com as composições Pd₅₀Pt₅₀, Pd₇₅Pt₂₅ tiveram um desempenho de cerca de 95% quando comparado à MEAs convencionais à base de Pt. De uma maneira geral, o estudo indicou que catalisadores baseados em Pd com uma pequena quantidade de Pt (5 – 50 at. %) podem ser utilizados como eletrocatalisadores anódicos em células a combustível do tipo PEMFC.

Outras propostas de trabalho envolvem a substituição da Pt pelo Pd. Nesse sentido, Rego *et al.* [45] prepararam eletrodos de paládio sobre papel de carbono modificado utilizando uma metodologia de deposição direta. Esse método da mesma forma que a eletrodeposição apresenta a vantagem de permitir que o material catalítico seja ancorado ao substrato condutor, prevenindo a sinterização. Do mesmo modo que a eletrodeposição de platina o processo é controlado por difusão, sendo influenciado pela hidrofiliçidade do substrato carbonáceo. Os eletrodos obtidos nesse trabalho foram testados frente a reação de redução do oxigênio em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e comparados com os eletrodos de Pt obtidos comercialmente. Os eletrodos apresentaram uma atividade catalítica frente a essa reação superior em relação aos eletrodos comerciais de Pt.

Pise *et al.* [46] realizaram a eletrodeposição de Pd em Au através da técnica de voltametria cíclica, utilizando uma solução de PdCl₂ 56 mmol L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹. A faixa de potenciais empregada foi -0,4 V a 1,1 V vs Ag/AgCl. Os voltamogramas cíclicos exibiram *loop* de nucleação, caracterizados por maiores densidades de corrente catódica na varredura reversa do que em relação a varredura de direta. A condição da superfície dos eletrodos e os sobrepotenciais foram utilizados para a investigação do aparecimento do *loop* de nucleação. Os sobrepotenciais foram obtidos por eletrodeposições potenciostáticas nos substratos com condições de superfícies semelhantes às do *loop* de nucleação. A produção dos substratos ocorreu por varreduras de potenciais diretas e por varreduras diretas e reversas, de um potencial de circuito aberto até o potencial representativo do *loop* de nucleação, de 0,330 V. Os substratos produzidos pela varredura direta apresentaram uma cobertura parcial

de Pd, enquanto aqueles obtidos pelas varreduras direta e reversa tiveram uma cobertura significativa. Na eletrodeposição potenciostática de Pd, em 0,330 V, nesses substratos foram observadas as mesmas tendências em relação a densidade de corrente catódica nos estágios iniciais do *loop* de nucleação. Os sobrepotenciais foram estimados a partir dos potenciais de equilíbrio e da queda de potencial devido à resistência da solução. Essa resistência foi avaliada por espectroscopia de impedância a 0,330 V. Um maior valor de sobrepotencial foi estimado para os materiais obtidos por varredura direta e reversa, suportando maiores densidades de corrente durante a eletrodeposição. Através das análises eletroquímicas e morfológicas foi possível concluir que a deposição de Pd pela varredura direta é impulsionada pela nucleação, enquanto que a deposição realizada pela varredura direta e reversa é impulsionada pelo crescimento, sendo a condição da superfície a principal influenciadora no aparecimento do *loop* de nucleação.

Juárez-Marmolejo *et al.* [47] sintetizaram nanopartículas de Pd suportadas em carbono vítreo através do método potenciostático em uma única etapa. Para o processo de eletrodeposição foi empregada uma solução composta por PdCl₂ e um solvente eutético, formado pelo cloreto de colina e ureia. Nesse trabalho foi estabelecida a quantidade de Pd depositada na superfície dos eletrodos a partir da análise dos transientes de densidade de corrente potenciostática. Em seguida, essa massa foi empregada para a determinação da atividade mássica, definida pela razão entre a corrente de oxidação de ácido fórmico e a massa de Pd eletrodepositada.

Os autores observaram que as nanopartículas de Pd foram distribuídas uniformemente na superfície do eletrodo, apresentando um tamanho médio de 60 ± 9 nm. Uma morfologia do tipo *core-shell* foi verificada com um núcleo de Pd circundado pelo hidróxido de Pd (II) – óxido de Pd (II) (Pd(OH)₂-PdO). Os eletrodos obtidos foram empregados para eletro-oxidação de ácido fórmico em ácido perclórico (HClO₄) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). Os resultados encontrados indicaram que a atividade mássica foi dependente tanto da natureza do banho eletrolítico quanto do potencial empregado para a eletrodeposição. O maior valor de atividade mássica ((5085 ± 129) mA mg Pd⁻¹) foi encontrado no eletrodo obtido a -700 mV vs Ag EQR, em HClO₄, até mesmo quando a concentração do ácido fórmico foi metade da utilizada em H₂SO₄. Os autores concluíram, que os

materiais obtidos através do método de eletroquímico, apresentaram maiores valores de atividade mássica em relação àqueles obtidos pelos métodos convencionais relatados na literatura. Outras vantagens relevantes apresentadas pelos métodos eletroquímicos em relação aos convencionais, foram a maior simplicidade, rapidez e menor custo.

Portanto, uma grande variedade de aplicações é encontrada para o Pd, especialmente quando este metal é obtido por técnicas eletroquímicas. A limitação difusional é uma das principais dificuldades encontradas na síntese desses materiais empregando essas técnicas. A utilização conjunta das técnicas eletroquímicas com o ultrassom tem sido promissora na superação dessas dificuldades.

2.5 O USO DO ULTRASSOM PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODOS E ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA

Uma alternativa promissora na obtenção de EDGs aplicados em sistemas de conversão de energia é o uso do ultrassom em conjunto com as metodologias convencionais para obtenção desses eletrodos, assim como a sua aplicação em conjunto com técnicas eletroquímicas. O ultrassom é uma onda sonora com frequência acima de 16 kHz com limite superior de 5 MHz para gases e 500 MHz para líquidos e sólido [48]. Quanto as frequências de aplicação ele é classificado como ultrassom de baixa frequência no intervalo de 20 a 100 kHz e alta frequência no intervalo de 2 – 10 MHz [48].

O ultrassom é normalmente empregado na limpeza, ativação e dissolução de materiais, em perfuração, solda, nos processos químicos para a obtenção de materiais catalíticos, no tratamento de resíduos, degradação de compostos orgânicos, detecção de metais e na emulsificação [48]. Com relação ao seu emprego com a finalidade de incrementar os processos de síntese de materiais e dos seus efeitos catalíticos, esse se constitui em um ramo da pesquisa conhecido como sonoquímica [48].

Já a utilização do ultrassom em conjunto com técnicas eletroquímicas com o objetivo de favorecer os processos eletroquímicos corresponde a um ramo da pesquisa dentro da sonoquímica denominado de sonoeletroquímica [48]. Tanto na sonoquímica quanto na sonoeletroquímica o ultrassom é utilizado de forma a promover os diferentes processos físicos e químicos envolvidos. Na literatura específica da área já está bem estabelecido que o ultrassom favorece o processo de transferência de massa, sendo também eficiente na limpeza e na ativação dos materiais, afetando a sua estrutura e morfologia. Em sistemas eletroquímicos, devido ao aumento na transferência de massa, o ultrassom promove maior eficiência na taxa de eletrodeposição, com os eletrodepósitos apresentando melhor adesão ao substrato e maior reatividade [48].

Uma dificuldade associada ao emprego de técnicas eletroquímicas para a deposição de metais nobres (Au, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru e Ir) ou suas ligas a partir de soluções diluídas é a limitação na difusão das espécies eletroativas até a

interface do eletrodo de trabalho [49]. A difusão é um fenômeno correspondente ao transporte da espécie eletroativa do seio da solução até a interface do eletrodo de trabalho pela ocorrência de gradientes de concentração no sistema [50]. Uma das maneiras de superar essa limitação é o uso do ultrassom em conjunto com as técnicas eletroquímicas conforme descrito anteriormente. Na solução o ultrassom promove o surgimento e a implosão de cavidades de vapor e gases (cavitação) favorecendo a ativação de reações químicas [50]. Nesse processo, microbolhas são geradas através de um ciclo de compressão e expansão, com a pressão sendo positiva na etapa de compressão e negativa (vácuo) na etapa de expansão. Na implosão dessas microbolhas, jatos de alta velocidade do líquido são gerados, contribuindo para o transporte das espécies eletroativas e a limpeza da superfície eletródica pela dissolução de espécies inibidoras. Esse processo de cavitação também promove o surgimento de energia térmica e a clivagem homolítica de compostos na fase de vapor ou próximos a ela, gerando radicais altamente reativos [50].

Na preparação de catalisadores metálicos ou bimetálicos a presença do ultrassom afeta fortemente a nucleação e o crescimento do material e conseqüentemente a sua reatividade. Em suportes carbonáceos, por exemplo, o uso do ultrassom aumenta a dispersão do metal ativo, empurrando-o para o interior dos poros, aumentando a área ativa e conferindo maior atividade catalítica [50].

A aplicação do ultrassom pode ocorrer através de dispositivos que envolvem o uso de sondas ou banhos. O uso do ultrassom através de sondas é mais vantajoso devido ao fato das mesmas poderem ser utilizadas como eletrodos, além de possibilitarem o alcance de maiores intensidades ultrassônica (10 – 1000 W), podendo essa ser manipulada através da variação da amplitude e da distância da ponteira ao eletrodo de trabalho [48]. Entretanto, o uso das sondas apresenta limitações como a possibilidade de erosão da ponteira, que normalmente são formadas por ligas a base de titânio, causando contaminação do material estudado. Ademais, nos experimentos assistidos por ultrassom a manutenção da temperatura é desejável e ainda ocorre a necessidade de controle bipotenciostático, pois o material da sonda apresenta um potencial em relação ao eletrodo de referência [48].

Diferentes trabalhos têm sido reportados envolvendo o uso do ultrassom na preparação de materiais catalíticos aplicados em sistemas de conversão de energia, tanto em conjunto com os métodos convencionais, assim como, com os métodos de deposição por técnicas eletroquímicas.

Em um estudo recente, Song *et al.* [51] obtiveram catalisadores de Pd_xPt_y/C livre de surfactantes por redução de H₂ em etilenoglicol assistido por ultrassom a temperatura ambiente. A formação de nanopartículas aglomeradas foi coibida pela presença do ultrassom. O catalisador com composição otimizada Pd₁₀₀Pt₁/C apresentou uma atividade mássica de 3171 A g⁻¹ (Pt+Pd) para a oxidação de ácido fórmico em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ HCOOH, que supera o eletrodo de Pd/C comercial em 5,6 vezes. A estabilidade dos catalisadores foi investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria, indicando que esse método é uma rota eficiente para produzir eletrodos estáveis e altamente reativos para a reação de oxidação de ácido fórmico.

Millington *et al.* [52] prepararam EDGs para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC pelo método do spray ultrassônico. Tintas com diferentes cargas de Pt foram preparadas (0,4 – 0,05 mg cm⁻²) utilizando uma mistura composta de Pt, Nafion® e THF (Tetrahidrofurano) em um banho ultrassônico com uma frequência de 40 kHz, potência 2 W e tempo de sonicação de 30 min. Os EDGs obtidos através dessa metodologia foram testados e comparados aos EDGs comerciais e pintados manualmente. Os EDGs obtidos na presença de ultrassom com uma carga de Pt de 0,05 mg cm⁻², tiveram uma potência de pico estimada de 10,9 W mg⁻¹ comparada com 9,8 W mg⁻¹ dos EDGs obtidos manualmente. Os autores concluíram que o método de spray ultrassônico distribui a tinta catalítica mais uniformemente, levando a uma maior eficiência desse material em relação ao método de pintura manual, sendo esse efeito mais pronunciado em quantidades mais baixas de Pt.

Su *et al.* [53] utilizaram a mesma metodologia descrita anteriormente para produzir MEAs com baixas quantidades de Pt com o substrato revestido pelo catalisador. Nesse estudo, MEAs de alta temperatura com uma membrana de poli-2,5-benzimidazol dopados com ácido fosfórico foram fabricados e testados à 160° C em uma célula alimentada com H₂ e ar, a pressão ambiente. Os eletrodos com quatro diferentes quantidades de Pt foram estudados (0,138 –

1,208 mg cm⁻²). O MEA com quantidades superiores de Pt apresentou melhor desempenho em altas tensões de operação, contudo potência de pico mais baixas ocorreram devido à baixa transferência de massa. O teor de Pt 0,350 mg cm⁻² foi a melhor condição com um pico de densidade de potência de 0,339 W cm⁻² e potência mássica de 0,967 W mgPt⁻¹. Portanto, segundo os autores, a tecnologia de revestimento ultrassônico se mostrou adequada para a obtenção de MEAs com quantidades de Pt reduzidas para aplicação em células do tipo PEMFC.

Kim *et al.* [54] sintetizaram catalisadores de Pt em papel de carbono, empregado como camada difusora, através do método da deposição sonoquímica. Aglomerados de Pt interconectados na superfície do papel de carbono foram formados através da imersão desse material em uma solução precursora de Pt submetida a irradiação por ultrassom. A potência e o tempo de sonicação, assim como a concentração da solução afetaram a morfologia da superfície e a quantidade de eletrodepósitos de Pt. Os eletrodos formados por papel de carbono com depósitos de Pt foram empregados diretamente como EDGs em PEMFC sem a adição do ionômero. O material apresentou elevada estabilidade no teste de estresse acelerado em célula unitária. Os eletrodepósitos de Pt apresentaram alta resistência à dissolução em ambiente oxidante. Os autores concluíram que embora o desempenho geral não exceda ao da Pt/C comercial, esta metodologia mostrou-se uma alternativa viável para a obtenção de catalisadores de Pt estáveis para PEMFC.

Pollet *et al.* [55] realizaram a eletrodeposição de Pt em carbono vítreo e em uma camada difusora gasosa utilizando uma solução de ácido hexacloroplátinico (10 mmol L⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ NaCl). A eletrodeposição foi realizada potenciodinamicamente na presença e ausência de ultrassom. Nos experimentos realizados na presença de ultrassom uma frequência fixa de 20 kHz foi aplicada, alterando os valores de potência (até 6 W) e em temperaturas de 313 ± 2 K. Os autores observaram que a eletrodeposição da Pt sobre esses materiais foi um processo irreversível que requer um substancial sobrepotencial para direcionar os núcleos de Pt nesses substratos. Os autores também identificaram que na presença de ultrassom o processo de eletrodeposição de Pt foi facilitado, embora baixas concentrações de Pt sejam utilizadas, além dos

sobrepotenciais de nucleação e as correntes em geral serem maiores quando comparadas com as mesmas condições na ausência de ultrassom. A área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) dos eletrodos obtidos na presença de ultrassom foi significativamente afetada em relação aqueles obtidos na ausência de ultrassom. As correntes de convecção geradas pelo ultrassom afetam o tamanho e aglomeração das nanopartículas. Os autores concluíram que o ultrassom produz nanopartículas de Pt maiores em carbono vítreo do que na camada difusora gasosa. Em relação às condições realizadas na ausência de ultrassom, as nanopartículas apresentaram nos dois substratos tamanhos menores.

Em outro estudo, Pollet *et al.* [56] estudaram o efeito do ultrassom na composição da tinta catalítica para células a combustível. Os autores utilizaram dois catalisadores comerciais de Pt suportada em carbono (Pt/C) dispersos em ionômero de Nafion®. Amostras da tinta preparadas com Nafion®, isopropanol e água foram sonicadas (20 kHz até 12,23 W e 40 kHz em 1,82 W) ou misturadas mecanicamente (19000 rpm) por vários intervalos de tempo (até 120 min). Os autores concluíram que o tratamento otimizado da tinta na presença de ultrassom aumenta a atividade catalítica da mesma pelo ganho promovido na área superficial eletroquimicamente ativa. No entanto, longos períodos de irradiação afetam a composição e a morfologia da tinta devido aos fenômenos de cavitação e sonólise.

Karousos *et al.* [57] em uma abordagem mais recente, combinaram eletrodeposição pulsada com ultrassom pulsado com alta potência e baixa frequência (20 kHz) para sintetizar eletrocatalisadores de Pt, formado por nanopartículas de Pt eletrodepositadas sobre um substrato composto por carbono Vulcan XC-72R, em um processo de etapa única. Nesse método o uso da poli-N-vinil-2-pirrolidona (PVP) demonstrou ter um efeito estabilizante contra a agregação das partículas, possibilitando que nanopartículas distribuídas tivesse um tamanho limitado. No entanto, a presença do PVP afetou a forte interação que se estabelece entre metal e substrato. A amplitude da corrente pulsada e a presença do ultrassom foram os fatores mais críticos que afetaram o tamanho das nanopartículas.

Shi e Zhu [58] sintetizaram sensores eletroquímicos baseados em nanocompósitos de Pd sobre grafeno e líquidos iônicos para detecção de clorofenóis. Esses nanocompósitos foram preparados por uma rota sonoeletroquímica, possibilitando aos autores estabelecerem uma proposta de mecanismo de formação Pd. Os resultados mostraram que nanoesferas de Pd eram compostas por pequenas nanopartículas de Pd que estavam unidas uniformemente às folhas de grafeno. Os nanocompósitos de Pd sobre grafeno obtidos através dessa metodologia tiveram uma alta atividade catalítica para a oxidação de 2-clorofenol. Os autores concluíram que o grafeno tem um papel importante na fabricação de sensores para clorofenóis e a grande atividade catalítica ocorreu, devido a presença dos líquidos iônicos e grande área ativa. Nesse estudo o ultrassom influenciou no processo de crescimento do Pd, afetando a sua área ativa e conseqüentemente a atividade catalítica.

Zapata-Fernández *et al.* [59] produziram catalisadores bimetálicos baseados em Pt e Pd pelo método do deslocamento galvânico. Os autores investigaram o efeito da concentração de Pt e sonicação no banho, estabelecendo que esses dois fatores são importantes, pois afetam as características físico-químicas dos materiais avaliados. Os eletrodos de Pt₁₀Pd₉₀ sobre nanotubos de paredes dupla obtidos na presença de ultrassom exibiram maior atividade catalítica, não sendo detectada a formação de H₂O₂, sendo esse um bom método para síntese de catalisadores para células do tipo PEMFC.

Assim, a utilização conjunta do ultrassom com técnicas eletroquímicas para a obtenção de materiais catalíticos baseados em Pt e/ou Pd tem sido amplamente investigada. O objetivo geral da maioria dessas investigações é a obtenção de materiais com boa estabilidade, alta atividade catalítica e elevada área superficial eletroquimicamente ativa.

2.6 O USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODO

A quimiometria é um ramo do conhecimento relacionado à química, que utiliza os conhecimentos da estatística e da matemática em conjunto com recursos de informática para planejar experimentos, objetivando otimizar e avaliar os dados por eles gerados, para a extrair o máximo de informações de um determinado sistema em estudo [60]. A quimiometria é normalmente dividida de acordo com o objetivo das técnicas que emprega, como as técnicas de reconhecimento de padrões, calibração multivariada e planejamento de experimentos. As técnicas de reconhecimento de padrões constituem-se em um direcionamento da quimiometria que emprega algoritmos nos dados originados de diferentes amostras com objetivo de correlacionar diferentes propriedades [60]. A calibração multivariada estabelece modelos de calibração para correlacionar múltiplas respostas com uma ou mais propriedades desconhecidas da amostra [60]. As técnicas de reconhecimento de padrões e calibração multivariadas são as mais empregadas em eletroquímica, especialmente em eletroanalítica, devido ao número elevado de informações envolvidas nesses sistemas que, em geral, apresentam uma grande complexidade [61].

As técnicas de planejamento de experimentos correspondem a uma subárea da quimiometria que emprega ferramentas estatísticas para otimizar e planejar experimentos, sendo capazes de estabelecer modelos matemáticos, dos quais interpretações associadas aos experimentos podem ser realizadas e validadas [60]. As técnicas de planejamento, também chamadas de otimização multivariada, são pouco utilizadas na otimização dos experimentos em eletroquímica, principalmente nos sistemas que envolvem eletrodeposição de metais (Pt, Pd, Co, Cu, Ni, Rh e etc.) para a obtenção de materiais de eletrodo aplicados em sistemas de conversão de energia [61]. Há poucos trabalhos relatados na literatura que utilizam técnicas quimiométricas para otimização e estudo deste tipo de sistema, sendo esses realizados majoritariamente de forma univariada. Entretanto, as vantagens apresentadas pelo uso dessas técnicas em relação a análise univariada são extremamente importantes para o

desenvolvimento de novos materiais aplicados a sistemas de conversão de energia.

O emprego da otimização multivariada tem sido vantajoso por permitir que o número de experimentos realizados seja reduzido, sendo esse ponto relevante, já que os materiais aplicados neste campo de estudo geralmente envolvem o uso de materiais de alto valor agregado [62]. Outro ponto importante, é o fato da otimização multivariada considerar as interações entre as variáveis estudadas, podendo gerar um conhecimento mais amplo do sistema em estudo. As técnicas de planejamento de experimento também possibilitam a obtenção de um modelo matemático que evidencia a influência dos fatores estudados e das suas interações. Para sistemas mais complexos, as técnicas de planejamento de experimentos permitem o estabelecimento de funções respostas múltiplas, possibilitando a otimização sistemática de métodos que envolvem determinações multielementares ou sequenciais [60,62].

Uma otimização multivariada é realizada através da escolha e análise adequada, baseada em critérios científicos, das variáveis envolvidas no processo estudado. As variáveis de entrada, correspondentes a todas as variáveis passíveis de serem controladas durante o processo, são denominadas de fatores, sendo classificadas como qualitativas ou quantitativas e simples ou compostas. Após a escolha das variáveis, definem-se os domínios experimentais de cada uma delas, os quais correspondem a faixa de trabalho das variáveis estudadas. Todas as conclusões obtidas a partir da otimização multivariada, referem-se aos domínios experimentais dos fatores estudados, não podendo ser feita nenhuma afirmação fora da faixa de trabalho selecionada. Finalmente, os valores da significância dos efeitos dos fatores e das suas interações são determinados e avaliados nas respostas estudadas. As respostas selecionadas correspondem as variáveis de saída do processo avaliado, podendo ser afetadas ou não pelos fatores [60,63].

É importante destacar, que a aleatorização dos experimentos em uma investigação multivariada deve ser realizada para eliminar possíveis efeitos, muitas vezes desconhecidos, dos fatores nos resultados a serem obtidos [60].

As técnicas de planejamento de experimentos também apresentam como vantagem a possibilidade da utilização de valores codificados. Como são baseadas em figuras geométricas, elas possibilitam a utilização de valores codificados para o domínio experimental, como por exemplo, (-1) para os limites inferiores e (+1) para os limites superiores. Essa vantagem se relaciona com a possibilidade de obtenção de um modelo matemático, que são funções que apresentam como variáveis dependentes as respostas e variáveis independentes os fatores. Os modelos, após serem devidamente validados, apresentarão domínios experimentais semelhantes independentemente da ordem de grandeza dos fatores estudados [60,63].

Como técnicas de planejamento de experimentos mais utilizadas têm-se: o planejamento fatorial completo de dois níveis (PFC), o planejamento fatorial fracionário (PFF) e as metodologias de superfície de resposta, como a matriz de Doehlert, o planejamento fatorial de três níveis, o desenho composto central e o planejamento *Box Behnken* [60].

O planejamento fatorial completo de dois níveis é uma das técnicas de planejamento experimentos, que normalmente é utilizada para uma análise da significância dos fatores selecionados em um determinado processo. Essa técnica é a mais empregada para a otimização de experimentos, sendo comumente aplicada em conjunto com outras técnicas de planejamento de experimentos. Nesse tipo de técnica o número de experimentos é determinado através da expressão: $n = 2^k$, em que, n corresponde ao número de experimentos e k ao número de fatores estudados, sendo os experimentos, geralmente, realizados em duplicatas para a determinação do erro experimental [60,63].

Para a realização de um PFC de um determinado processo não é necessária a utilização de programas estatísticos sofisticados. A avaliação e interpretação dos resultados são feitas a partir dos valores calculados dos efeitos estatísticos dos fatores e das suas interações, estabelecidos a partir do somatório das diferenças das respostas obtidas nos níveis superior e inferior, dividida pela metade do número de experimentos realizados no planejamento [63]. Também são comuns, para a avaliação dos resultados, a utilização de um modelo linear que correlaciona os fatores (variáveis independentes) com as respostas (variáveis dependentes) e o uso dos gráficos de Pareto, que

expressam através de barras os valores padronizados dos efeitos dos fatores e das suas interações.

Outra técnica de planejamento de experimentos empregada nos trabalhos experimentais é o planejamento fatorial fracionário (PFF). Este planejamento é uma técnica normalmente empregada, quando o número de fatores relevantes ao processo estudado é relativamente grande, não sendo possível o descarte de nenhum desses fatores a priori. O PFF é uma alternativa confiável para a redução no número de experimentos sem perda significativa de informação, possibilitando uma avaliação preliminar dos fatores estudados [60,63]. O número de experimentos necessários para a realização de um PFF é dado pela expressão $n = 2^{k-i}$, sendo n o número de experimentos, k o número de variáveis e i o número correspondente a redução de experimentos. O cálculo dos efeitos dos fatores e das suas interações são realizados da mesma maneira que no PFC.

As técnicas de planejamento de experimentos, mesmo ainda de maneira discreta, têm sido empregadas nesta área de estudo para a otimização das condições de operação de células a combustível do tipo PEMFC.

Dentro deste contexto, San *et al.* [64] obtiveram catalisadores de PtCo suportados em grafeno pelo método de deposição química a vapor para serem utilizados em células a combustível do tipo PEMFC. Um planejamento fatorial completo de dois níveis foi realizado para investigar os efeitos da temperatura de célula, pressão de retorno, umidade relativa e as taxas de vazão no cátodo e no ânodo no desempenho da célula. As variáveis, temperatura de célula, pressão de retorno e umidade relativa foram as mais significativas, contribuindo para o aumento do desempenho da célula quando o catalisador de PtCo foi utilizado como material de eletrodo no cátodo. No ânodo foi utilizado o eletrodo convencional de Pt suportado em carbono Vulcan. As densidades de corrente e potência máximas obtidas foram respectivamente, 1779,5 mA cm⁻² e 785,38 mW cm⁻². Esses valores foram obtidos na condição ótima definida pelo planejamento de 79,99° C, pressão de retorno de 4,99 psi, umidade relativa de 50 % e taxas de vazão no ânodo e cátodo de 0,156 dm³ min⁻¹ e 0,199 dm³ min⁻¹, respectivamente. Os autores concluíram que a técnica de planejamento

empregada foi eficiente na determinação da condição ótima de operação da célula dentro do domínio experimental estabelecido.

Vuppala *et al.* [65] realizaram a otimização de um MEA através de um modelo de duas fases validado para células do tipo PEMFC. Os parâmetros principais do MEA que afetaram o desempenho de célula foram determinados a partir de uma análise da sensibilidade e otimizados utilizando a metodologia de superfície de resposta. Os autores utilizaram duas tensões diferentes de operação. Os resultados mostraram que a espessura da membrana e o coeficiente de condutividade protônica foram os parâmetros que afetaram significativamente o desempenho. Os autores concluíram que na voltagem mais elevada (0,8 V por célula), ocorre um aumento de 40% na densidade de corrente, enquanto que na menor voltagem (0,6 V por célula) a densidade de corrente foi dobrada. Essa determinação foi importante principalmente para a projeção de *Stacks*.

Barati *et al.* [66] aplicaram um modelo tridimensional para simular a operação de uma célula PEMFC através do software *Comsol Multiphysic*. A sensibilidade do sistema foi analisada através de um planejamento *Box-Behnken*. O efeito das variáveis: velocidade do ar e do hidrogênio, temperatura e quantidade de ácido fosfórico como dopante na membrana foram investigados. Os autores concluíram que a quantidade de ácido fosfórico foi a variável mais significativa. Os resultados da simulação também demonstraram que o aumento da quantidade de ácido fosfórico de 2 para 16 mols em relação a quantidade de polibenzimidazol, promoveu um aumento na densidade de corrente de 0,3 para 0,9 A/cm² (em uma voltagem de 0,4 V), indicando a importância do ácido fosfórico como dopante no desempenho da célula.

Moçotéguy *et al.* [67] utilizaram um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹ para determinar os efeitos diretos de cinco fatores e das suas interações no gerenciamento de água de um *Stack* PEMFC 500 We. O *Stack* foi submetido a faixas de corrente entre diferentes níveis de operação, sendo extraída várias respostas para a análise através dessa técnica de planejamento de experimento. Os autores observaram um forte efeito de envelhecimento no desempenho das células e do *Stack*. Desta forma, as respostas que foram fortemente afetadas pelo envelhecimento foram corrigidas antes da análise pelo planejamento

experimental. Um *Stack* “virtual” que os autores denominaram como “saudável” foi reconstruído colocando-se em série as células que apresentaram uma queda de desempenho muito baixa. O planejamento experimental demonstrou que a resistividade de células e *Stack* são principalmente afetadas pelos efeitos diretos da temperatura e umidade relativa na entrada do cátodo, compensando a interação entre temperatura e razão estequiométrica anódica. Segundo os autores, as respostas, heterogeneidade na voltagem da célula e distribuição da resistividade na célula, possibilitaram a distinção entre um *Stack* degradado de um *Stack* “saudável”. Os autores concluíram que uma estratégia de gerenciamento de água personalizada pode ser desenvolvida através desse planejamento de experimentos.

Cheng *et al.* [68] utilizaram um planejamento fatorial completo 3^3 para investigar os efeitos principais e as interações dos parâmetros de projeto no desempenho de uma célula simples do tipo PEMFC de 25 cm². Os autores consideraram como fatores, o projeto do canal de fluxo, a temperatura de operação e a umidade relativa da mistura de gases no cátodo. Os padrões dos canais de fluxo de gás analisados, tanto para o ânodo quanto para o cátodo, foram um de canal paralelo direto e dois tipos canais paralelos modificados, tendo-se, portanto, três tipos de projeto. As temperaturas de operação selecionadas foram 333 K, 343 K e 353 K. As umidades relativas da mistura gasosa no cátodo empregadas foram de 50%, 75% e 100%, enquanto a umidade relativa da mistura gasosa no ânodo foi mantida constante em 100%. Todos os experimentos foram realizados com um modelo computacional dinâmico de fluido tridimensional e não isotérmico de célula a combustível em estado estacionário com as condições de contorno especificadas. A resposta analisada foi a densidade de potência obtida a partir da curva de polarização. Os resultados mostraram que o projeto do canal de fluxo, seguido da temperatura da célula afetam mais significativamente a curva de polarização. A umidade relativa da mistura gasosa no cátodo desempenha um menor papel.

Em relação ao emprego de técnicas de reconhecimento de padrões, a abordagem correspondente a análise de variância - análise de componentes principais (ANOVA-PCA) tem se mostrado promissora no estudo de informações oriundas de diferentes amostras. O principal objetivo desta metodologia é

comparar a variabilidade dos dados devido aos níveis de cada fator do planejamento experimental com a variabilidade do erro residual [69]. Essa técnica além da aplicação em materiais de referência para a avaliação da sua estabilidade foi também empregada na detecção de biomarcadores, para estimar a significância de fatores em um planejamento experimental e realizar a previsão de novas amostras [70].

De uma maneira geral, na técnica ANOVA-PCA é originado um conjunto de matrizes contendo a média para os diferentes níveis dos efeitos e interações dos fatores de um planejamento experimental aos quais estão presentes os erros residuais [70,71]. Logo após a criação desse conjunto, foi aplicada a análise de componentes principais para cada uma das matrizes de média contendo os erros, objetivando avaliar a significância dos efeitos em relação ao erro residual [70,71]. Os escores e pesos obtidos nessa etapa são empregados para determinar e estudar a presença de agrupamentos individuais. Esses agrupamentos individuais, por sua vez, possibilitam avaliar a importância das variáveis iniciais na determinação dos efeitos e das fontes de variação residual, comparando com os diferentes fatores do planejamento experimental [70,71].

Uma possível limitação da técnica ocorre quando há uma grande quantidade de variância residual estruturada, por exemplo, em sistemas com a presença de substâncias interferentes [70]. Essa variabilidade pode dar origem a componentes principais com variância elevada, dificultando a obtenção de uma conclusão [70]. Contudo, essa dificuldade pode ser contornada aplicando a análise de componentes principais à matriz de resíduos calculada na primeira etapa do ANOVA-PCA, na qual alguns componentes principais serão eliminados, sendo possível reduzir seletivamente a variabilidade residual [70].

Na metodologia ANOVA-PCA é testada se uma matriz de dados contém informações referentes aos diferentes fatores do planejamento experimental. Os níveis para cada um dos fatores e as interações são atribuídas para cada uma das amostras [71,72]. Uma série de matrizes é calculada sucessivamente, correspondentes às médias das variáveis em cada nível de cada fator, sendo, em seguida, subtraída da matriz original para se obter a matriz final de erros residuais [71,72]. Para um planejamento com duas variáveis com níveis j e k ,

essa decomposição pode ser escrita na forma vetorial conforme a Equação 2.14 abaixo.

$$x_i = \bar{x} + \alpha_j + \beta_k + \alpha\beta_{jk} + \varepsilon_i \quad (2.14)$$

Em que, x_i é o vetor resposta para a amostra i , \bar{x} é o vetor média global para todos os dados da matriz X , α_j e β_k correspondem os efeitos dos fatores 1 e 2 respectivamente, $\alpha\beta_{jk}$ é a interação entre esses fatores e ε_i os resíduos para o vetor de respostas para a amostra. A matriz de resíduos será adicionada de volta a cada uma das matrizes fatoriais, sendo em seguida realizado um PCA em cada uma dessas matrizes (fator + resíduos) e os escores e pesos serão examinados [71,72]. Durante a análise dessas informações, quatro situações podem ser verificadas. A primeira delas corresponde a uma separação dos níveis ao longo do PC1, indicando que o fator é significativo em relação ao erro residual [71,72]. A segunda é referente a separação ao longo do PC2, ocorrendo informações relacionadas aos níveis do fator, porém a variância do ruído presente no PC1 em relação ao erro residual é maior [71,72]. A terceira situação está relacionada a não ocorrência de separação nos dois primeiros componentes, podendo significar que a matriz de dados não contém informações relacionadas aos diferentes níveis do fator [71,72]. A quarta situação acontece quando não há separação nos dois primeiros componentes, significando que, embora haja informações na matriz de dados relacionadas aos diferentes níveis do fator, a variabilidade do erro residual é tão elevada que só será visível em PCs posteriores [71,72].

Até o presente momento, não há trabalhos relatados envolvendo o uso da recente metodologia ANOVA-PCA, aplicada em sistemas que envolvem a síntese de materiais de eletrodo, empregados em dispositivos de conversão de energia baseados em Pt e/ou Pd, através de técnicas eletroquímicas ou dessas mesmas técnicas em conjunto com o ultrassom.

No presente trabalho a técnica ANOVA-PCA foi empregada de maneira estabelecer a otimização do processo de eletrodeposição de Pd sobre material carbonáceo através dos perfis dos voltamogramas obtidos. A aplicação dessa técnica foi feita de maneira similar ao trabalho realizado por Pinto e Lemos [73]. Neste trabalho os autores aplicaram a otimização simultânea de respostas

múltiplas para melhorar a determinação simultânea em níveis traço de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) através da técnica de voltametria de redissolução anódica (VRA) em um eletrodo de filme de bismuto. Neste trabalho foram utilizadas duas diferentes abordagens. A primeira delas teve como respostas individuais a corrente de pico e o seu coeficiente de variação. Já a segunda envolveu o uso das respostas voltamétricas através do método ANOVA-PCA. Ambas as abordagens indicaram o tempo de deposição e degrau de tensão como os fatores mais importantes na determinação simultânea desses metais. Essa abordagem otimizada foi empregada para a determinação desses metais em amostras de biodiesel após a digestão por micro-ondas com ácido diluído, apresentando valores satisfatórios de precisão e exatidão. Para 0,1 g da amostra de biodiesel digerida, foram encontrados os limites de quantificação de 0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu(II), 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Pb(II), 0,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cd(II) e 3,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Zn(II).

Trabalhos envolvendo o uso das técnicas de planejamento de experimentos, da recente metodologia ANOVA-PCA e o emprego do ultrassom em conjunto com técnicas eletroquímicas para a produção de EDGs não foram encontrados até o presente momento. Um levantamento do número de publicações que relacionam o uso do planejamento fatorial, ANOVA-PCA, eletrodeposição de Pt e/ou Pd e ultrassom foi feito nas bases de dados *Scopus*, *Science Direct* e *Web of Science*. As palavras-chave empregadas foram: *Factorial Design*, *Electrodeposition*, Pt, Pd, *Ultrasound* e ANOVA-PCA. A ausência de publicações envolvendo a utilização conjunta dessas técnicas ressaltam o ineditismo desse trabalho, assim como a sua importância na construção de conhecimentos relacionados a essa linha de pesquisa.

OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

Otimizar o processo de eletrodeposição de Pd através da aplicação de ferramentas quimiométricas. Avaliar o efeito do uso de ultrassom no processo de eletrodeposição de Pd e correlacionar as diferenças morfológicas dos eletrodepósitos obtidos com o comportamento eletroquímico.

PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DA TINTA CARBONÁCEA

A tinta carbonácea foi obtida a partir de uma emulsão composta por pó de carbono Vulcan XC – 72R previamente tratado a 850 °C durante 5h, solução de glicerina (5% em álcool isopropílico), previamente homogeneizada e em seguida levada ao banho ultrassônico por 20 min. Essa tinta foi aplicada sobre uma das faces de um tecido de carbono teflonado comercial (GDL - ELAT 1400 W) de dimensão geométrica de 4 cm² via processo de deposição quantitativa (pintura manual). Ao final do processo, obteve-se a camada difusora modificada, sendo essa dividida em quatro camadas de dimensões menores (1 cm² de área geométrica). Essas camadas difusoras modificadas foram utilizadas como substratos (eletrodos de trabalho) para a preparação dos eletrodos de difusão gasosa (EDG). Na Figura 4.1, estão representadas as fotografias da tinta carbonácea e da camada difusora modificada.

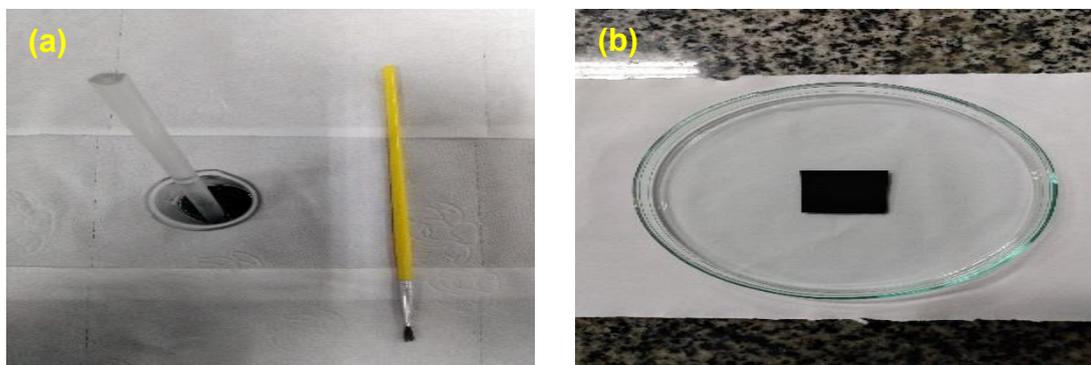


Figura 4.1 – Fotografias da tinta carbonácea obtida (a) e da camada difusora modificada com 4 cm² de área geométrica (b).

4.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

A preparação dos eletrodos de difusão gasosa foi realizada por eletrodeposição de Pd através da técnica de voltametria cíclica na presença e ausência de ultrassom. Para a preparação desses eletrodos, utilizou-se as camadas difusoras modificadas previamente preparadas como substrato. Primeiramente, os estudos eletroquímicos foram realizados em uma área reduzida com o objetivo de encontrar condições experimentais adequadas para um eficiente processo de eletrodeposição. Um suporte cilíndrico foi utilizado para acomodação do eletrodo de trabalho (camada difusora modificada). O suporte cilíndrico apresenta ~ 1,9 cm de diâmetro e foi constituído de um cilindro de latão de (0,9 cm de diâmetro) embutido em Teflon. A parte lateral desse suporte apresenta um orifício do tipo rosca onde foi conectada uma haste de latão, também embutida em Teflon. Para delimitar a área eletroquímica de interesse foi construída uma tampa de Teflon cilíndrica do tipo rosca BSP (*British Standard Pipe*) de ~ 1,9 cm de diâmetro interno e 2,5 cm de diâmetro externo com um orifício de 0,6 cm² na parte central dessa tampa. A fotografia do suporte utilizado nas medidas eletroquímicas pode ser visualizada na Figura 4.2.



Figura 4.2 – Fotografia do suporte cilíndrico utilizado nas medidas eletroquímicas para acomodação do eletrodo de trabalho (substrato de carbono).

Para permitir um bom contato elétrico utilizou-se uma fita de carbono condutora para a fixação do eletrodo de trabalho na parte central do cilindro de latão. Para auxiliar também no contato e vedação do sistema foi utilizado um *o'ring* entre o substrato de carbono e a tampa do suporte. A área geométrica exposta foi de 0,3 cm². Como eletrodo de referência e auxiliar foram utilizados Ag/AgCl comercial (Metrohm, KCl 3,0 mol L⁻¹, T = 0 – 80°C) e uma rede de Pt (4 cm² de área geométrica), respectivamente. A célula utilizada no processo de

eletrodeposição e caracterizações eletroquímicas tem sido constituída de um recipiente de vidro Pyrex®, de capacidade volumétrica de 50 mL, com uma tampa, construída com orifícios para 3 eletrodos e para a entrada e saída de gás. A imagem deste sistema pode ser visualizada na Figura 4.3.



Figura 4.3 – Fotografia da célula eletroquímica e dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas.

4.3 ATIVAÇÃO DAS CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS

A ativação das camadas difusoras modificadas, utilizadas como eletrodos de trabalho, foi realizada utilizando-se a técnica de voltametria cíclica antes do processo de eletrodeposição de Pd. Como eletrólito, foi usada uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de potenciais empregada nessa etapa foi de $-0,4 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ durante 50 ciclos e com uma velocidade de varredura de potenciais de 300 mV s^{-1} .

4.4 ELETRODEPOSIÇÃO DE Pd NAS CAMADAS DIFUSORAS MODIFICADAS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM

A eletrodeposição de Pd sobre as camadas difusoras modificadas foi realizada utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em conjunto ou não com o ultrassom. Para todos os processos eletroquímicos avaliados utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de HNO₃ na concentração de 1,0 mol L⁻¹. Para o processo de eletrodeposição utilizou-se uma solução contendo 0,5.10⁻³ ou 1,0.10⁻³ mol L⁻¹ Pd(NO₃)₂ em uma faixa de potenciais compreendida entre -0,45 V e 0,40 V.

Para análise e otimização das condições experimentais um planejamento fatorial 2⁴ foi realizado para o estudo das melhores condições de eletrodeposição de Pd sobre as camadas modificadas na ausência de ultrassom. As variáveis (fatores) estudadas no planejamento foram: velocidade de varredura (v), número de ciclos de deposição (NCD), concentração de Pd ([Pd²⁺]) e ultrassom (US). Os domínios experimentais para essas variáveis podem ser observados na Tabela 4.1. Todos os reagentes utilizados na preparação das soluções foram usados como recebidos. A água empregada no preparo das soluções passou por um sistema de pré-filtração e posteriormente foi ultrapurificada com o auxílio de um purificador/deionizador (marca Gehaka, com resistividade de 18 mΩ cm⁻¹). Além disso, todas as soluções foram desoxigenadas através do borbulhamento de N₂ durante 20 minutos antes da inicialização de cada conjunto de medidas.

Tabela 4.1 – Definição dos fatores e dos seus respectivos domínios experimentais do planejamento fatorial completo 2⁴.

Fator	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
NCD	100 ciclos	300 ciclos
v	50 mV s⁻¹	100 mV s⁻¹
[Pd²⁺]	0,5 . 10⁻³ mol L⁻¹	1,0 . 10⁻³ mol L⁻¹
US	Ausência	Presença

O ultrassom foi avaliado qualitativamente neste trabalho. Nos experimentos realizados na presença de ultrassom, a potência adotada foi 100 W, com uma frequência de 20 kHz e com o tempo de sonicação ocorrendo a cada 15 minutos do tempo total do processo de eletrodeposição com intervalos de 15 minutos entre uma sonicação e outra. Uma microponteira de titânio de diâmetro de 4 mm foi empregada nesses experimentos e o equipamento utilizado para essas análises foi um disruptor ultrassônico Eco-Sonics Ultronic (modelo QR500). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Todos os experimentos assistidos ou não por ultrassom foram realizados em duplicata e em ordem aleatória, sendo escolhida como resposta a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) obtida em cada eletrodo. Todas as análises estatísticas referentes a etapa de planejamento dos experimentos foram feitas utilizando o programa computacional STATISCA-7 *Release, Statsoft, US*.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica dos diferentes eletrodepósitos de Pd sobre o substrato de carbono foi realizada através de voltametrias cíclicas no eletrólito suporte, HNO_3 1,0 mol L^{-1} . Foi utilizado o intervalo de potenciais de -0,4 V a 1,35 V em diferentes velocidades de varredura. Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos utilizando um potenciostato/galvanostato (AutoLab PGSTAT128N) e com o auxílio do *software* Nova 2.1.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA PELO MÉTODO ANOVA-PCA

As respostas voltamétricas obtidas na etapa de caracterização foram submetidas ao método ANOVA-PCA com a finalidade de avaliar que alterações nos perfis voltamétricos dos experimentos de eletrodeposição foram efetivamente causadas pela variação dos fatores estudados. Com a ANOVA-PCA é possível analisar a significância estatística dos agrupamentos de escores

existentes na PCA, comparando a variabilidade devido aos níveis de cada fator em relação a variabilidade do erro residual expressa na matriz de erro puro.

A aplicação da técnica foi feita através da criação de um primeiro conjunto de dados X , com 32 linhas (16 experimentos do planejamento fatorial em duplicata) e 1431 colunas (número de medidas de corrente obtidas em diferentes potenciais/tempos do voltamograma cíclico). A matriz X foi primeiramente centralizada pela média. Outra matriz com dimensão igual à da matriz X foi obtida, denominada matriz fatorial, contendo em cada linha correspondente a um dos níveis do fator ultrassom a média obtida para todos os experimentos realizados naquele nível. Essa matriz foi então subtraída da matriz X , para obter a primeira matriz residual. Um cálculo semelhante foi feito para os demais fatores para obter as demais matrizes fatoriais. Todas as matrizes fatoriais foram subtraídas das matrizes residuais obtidas sucessivamente até a obtenção da matriz de erro puro, ϵ .

Após a obtenção da matriz de erro puro, a mesma foi adicionada de volta a matriz fatorial de cada fator, fornecendo matrizes testes que foram submetidas ao PCA. Caso o fator experimental seja uma fonte dominante em relação ao erro puro, os escores serão separados em agrupamentos correspondentes aos níveis desse fator. Se os níveis estiverem relacionados de maneira linear, eles estarão relacionados com o primeiro componente principal (PC1), sendo passíveis de interpretação. Se a fonte de variação não apresentar alinhamento com PC1, então a variação do fator experimental não é estatisticamente significativa em relação ao erro residual. Para a análise dos escores também foi considerado que, caso não houvesse separação evidente dos agrupamentos obtidos em torno do eixo de PC1, mas ao longo de PC2, isso significa que o fator experimental não é a fonte dominante de variação, mas possui um efeito pequeno em relação ao ruído. Também foi considerado que se os escores ao longo de PC1 e/ou PC2 não estivessem alinhadas ao longo do eixo correspondente, significa que pode existir outra fonte de variação, como uma interação entre fatores. Portanto, foram essas as premissas consideradas para a aplicação da técnica.

Os *softwares* utilizados para esse estudo foi o *Microsoft Excel* 2013 e o *Origin* 2018. É importante destacar que um nível de confiança de 95% foi empregado para esse estudo de otimização.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A caracterização morfológica dos eletrodos obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de analisar a distribuição e a forma dos eletrodepósitos de Pd. Um equipamento (marca JEOL, modelo JSM-6610LV/TMP) foi utilizado para realização desse tipo de análise. Maiores ampliações foram obtidas através da utilização da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo gerado por um canhão de elétrons (*FEG – Field Emission Gun*), sendo usado um equipamento (Zeiss modelo Supra 35). A análise estrutural dos materiais foi feita através da técnica de Difração de Raios X (DRX) utilizando um difratômetro (PANalytical Empyrean) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operando à 45 kV e 40 mA. Os difratogramas obtidos estiveram em uma faixa de 2θ de 5 - 90° com uma velocidade de 0,02°/s com a incidência de raios X a baixo ângulo. A identificação das fases cristalográficas e análise semi-quantitativa foram feitas através do *software X'Pert HighScore Plus*. A técnica de EDS também foi empregada com objetivo de realizar uma análise elementar dos materiais e a determinação das suas porcentagens mássica e atômica. Um equipamento de (marca FEI modelo *Inspect S50*) foi utilizado. Os objetivos finais dessas análises foram a correlação entre os perfis estruturais e morfológicas observados com o comportamento eletroquímico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA OS ELETRODEPÓSITOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM

O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar a melhor condição experimental de obtenção dos eletrodos, otimizando e/ou reduzindo a quantidade de paládio empregada na camada catalítica. O custo elevado do eletrocatalisador empregado, no caso o Pd, torna necessária a redução e/ou otimização da quantidade desse material.

Para alcançar esse objetivo, foi feito um planejamento das condições experimentais necessárias para a obtenção do material eletrocatalítico, usando ferramentas quimiométricas relacionadas ao planejamento fatorial completo 2^k , onde k representa o número de fatores (também chamados de variáveis independentes) sob avaliação em um sistema estudado.

Neste trabalho, quatro fatores ($k = 4$) foram escolhidos – o número de ciclos de deposição (NCD) e a velocidade de varredura de potenciais (v) que são parâmetros diretamente associados à técnica de deposição utilizada, uma variável associada a espécie eletroativa que foi a concentração de Pd^{2+} ($[\text{Pd}^{2+}]$) e o ultrassom (US) – configurando-se, portanto, um planejamento 2^4 com 16 experimentos. O ultrassom foi utilizado como variável qualitativa. A faixa de potenciais adotada (-0,45 – 0,40 V) foi mantida fixa durante todos os experimentos. Conforme já descrito anteriormente, o uso do planejamento fatorial, apresenta vantagens em relação a uma otimização univariada, por possibilitar a quantificação dos efeitos de cada um dos fatores de um sistema em estudo e das suas interações através da utilização de um número reduzido de experimentos, sendo interessante do ponto de vista da economia de reagentes e do tempo [60 – 64]. Os níveis inferior e superior de cada um desses fatores se encontram na Tabela 5.1 de acordo com o domínio experimental estabelecido.

Tabela 5.1 – Definição dos fatores e seus respectivos níveis de máximo e mínimo de acordo com o domínio experimental estabelecido da Matriz de Planejamento Fatorial Completo 2⁴.

Experimento	Fatores			
	US	NCD (Ciclos)	v (mV s ⁻¹)	[Pd ²⁺] (mol L ⁻¹)
1	Presença (+)	300 (+)	100 (+)	1,0.10 ⁻³ (+)
2	Presença (+)	300 (+)	100 (+)	0,5.10 ⁻³ (-)
3	Presença (+)	300 (+)	50 (-)	1,0.10 ⁻³ (+)
4	Presença (+)	300 (+)	50 (-)	0,5.10 ⁻³ (-)
5	Presença (+)	100 (-)	100 (+)	1,0.10 ⁻³ (+)
6	Presença (+)	100 (-)	100 (+)	0,5.10 ⁻³ (-)
7	Presença (+)	100 (-)	50 (-)	1,0.10 ⁻³ (+)
8	Presença (+)	100 (-)	50 (-)	0,5.10 ⁻³ (-)
9	Ausência (-)	300 (+)	100 (+)	1,0.10 ⁻³ (+)
10	Ausência (-)	300 (+)	100 (+)	0,5.10 ⁻³ (-)
11	Ausência (-)	300 (+)	50 (-)	1,0.10 ⁻³ (+)
12	Ausência (-)	300 (+)	50 (-)	0,5.10 ⁻³ (-)
13	Ausência (-)	100 (-)	100 (+)	1,0.10 ⁻³ (+)
14	Ausência (-)	100 (-)	100 (+)	0,5.10 ⁻³ (-)
15	Ausência (-)	100 (-)	50 (-)	1,0.10 ⁻³ (+)
16	Ausência (-)	100 (-)	50 (-)	0,5.10 ⁻³ (-)

A variável escolhida como resposta (variável dependente) foi a área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA). Esta está diretamente relacionada ao número de sítios ativos disponíveis nos eletrodos para ocorrência das reações eletroquímicas de interesse. Uma metodologia empregada para estimar esta área em um eletrodo é a partir da densidade de carga associada à reação de dessorção de uma monocamada completa de ad-átomos de hidrogênio adsorvido (H_{ads}).

Neste trabalho para os eletrodepósitos de Pd obtidos, essa monocamada é formada na região de dessorção de hidrogênio, admitindo-se que cada sítio ativo da superfície do metal foi ocupado por um ad-átomo de hidrogênio, correndo a transferência de um único elétron nesse sítio, gerando uma densidade de carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. Associando então as relações acima, pode-se dizer que a ocupação completa dos sítios ativos da superfície do metal envolve uma densidade de carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ por elétron e por sítio disponível ocupado.

Desta forma, a ASEA pode ser estimada a partir da determinação da densidade de carga associada à reação de dessorção de uma monocamada completa de ad-átomos de hidrogênio adsorvido (H_{ads}), que é calculada integrando-se a área sobre a curva relativa a este processo. A relação entre a densidade de carga encontrada e o seu valor teórico relacionado a uma monocamada de hidrogênio ($QH_{teórico} = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$) sobre o Pd, possibilita a estimativa da ASEA, feita de acordo com a Equação 5.1:

$$ASEA = QH_{ads}/QH_{teórico} \quad (5.1)$$

Esta metodologia, descrita acima, é semelhante a utilizada por Hsieh *et al.* [40]. Neste trabalho, os autores estimaram a ASEA do Pd sobre o óxido de grafeno através desse método, expressando a ASEA em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Através de uma resposta eletroquímica obtida a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e considerando-se conjuntamente os efeitos de absorção e adsorção de H_2 , o valor encontrado pelos autores foi de $46,4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Uma possível fonte de erro experimental, está relacionada com capacidade de absorção de hidrogênio pelo paládio em meio ácido na faixa de potenciais empregada [40]. No entanto, essa absorção, não foi considerada neste estudo. Considerando que todos os depósitos foram realizados na mesma faixa de potenciais, a contribuição dessa absorção está presente em todas as curvas voltamétricas obtidas o que possibilitou a comparação dos resultados obtidos.

É importante salientar que metodologias mais precisas, como *stripping* de CO ou deposição de monocamada de Cu, são mais adequadas para a determinação de áreas superficiais eletroquimicamente ativas, conforme estabelecido no estudo realizado por Shao *et al.* [74], envolvendo nanopartículas de Pt, Pd e Ni depositadas sobre carbono. Entretanto, por questões de falta de recursos e limitações estruturais estas metodologias não foram empregadas.

Uma das razões para a escolha da ASEA como variável resposta tem sido o fato desse valor está diretamente relacionado com efeito catalítico produzido pelos eletrodepósitos de Pd frente as reações de oxidação de hidrogênio ou outros combustíveis e redução de oxigênio em dispositivos de conversão de energia. Outro ponto importante, foi que embora o material catalítico (Pd) presente no EDG, obtido por deposição eletroquímica, ocorra na forma de um filme fino, os valores de ASEA apresentam ordens de magnitude muito superiores à área geométrica do eletrodo.

Como descrito anteriormente, a ASEA foi definida como resposta do planejamento fatorial empregado. Na Tabela 5.1 também está representada a matriz codificada do planejamento fatorial com todas as combinações dos níveis dos fatores que determinaram as condições a serem empregadas nos dezesseis experimentos do planejamento fatorial escolhido. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, de forma aleatória.

Todos os eletrodepósitos foram caracterizados eletroquimicamente pela técnica de voltametria cíclica na região de potenciais de -0,4 V a 1,35 V para as diferentes condições estabelecidas no planejamento fatorial escolhido. As caracterizações foram realizadas em diferentes velocidades de varredura. Na Figura 5.1 estão representadas as respostas voltamétricas após o processo de

eletrodeposição obtidas para diferentes velocidades de varredura. Dentre as velocidades empregadas, a velocidade de 10 mV s^{-1} foi a que apresentou curvas voltamétricas com processos redox mais definidos.

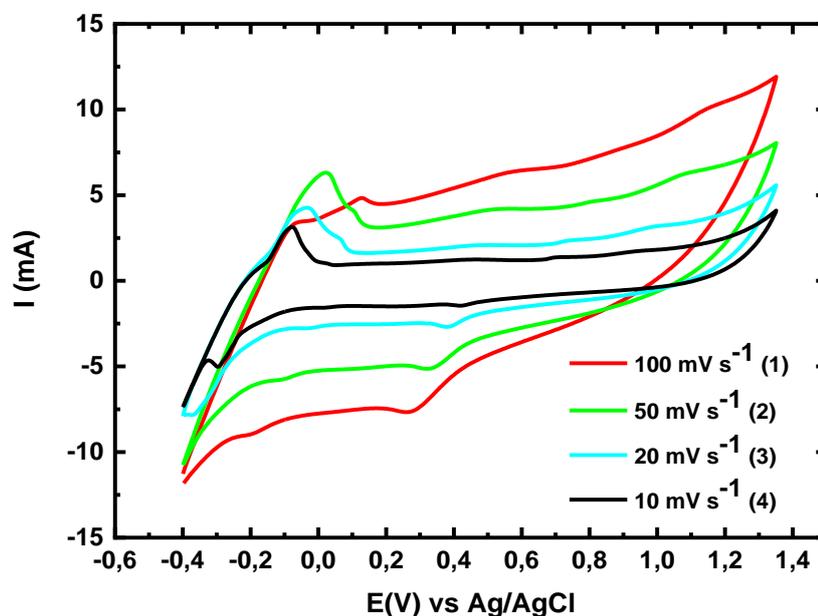


Figura 5.1 – Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos eletrodepósitos de Pd em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos na condição experimental: 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ausência de ultrassom.

Na Figura 5.1 pode ser observado que para velocidades de varredura maiores que 20 mV s^{-1} os voltamogramas apresentam comportamento caracterizado por correntes capacitivas e regiões pouco definidas dos processos redox característicos de eletrodepósitos de Pd. Desta forma, a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} foi escolhida para o processo de caracterização de todos os eletrodepósitos, como descrito anteriormente, por apresentar melhores definições.

Na Figura 5.2 está apresentado o voltamograma cíclico do eletrodo obtido na maior concentração de Pd^{+2} ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), na menor velocidade de varredura (50 mV s^{-1}), no maior número de ciclos de deposição (300) e na presença de ultrassom. Essa resposta eletroquímica foi escolhida por apresentar uma melhor definição dos picos associados aos processos redox de interesse.

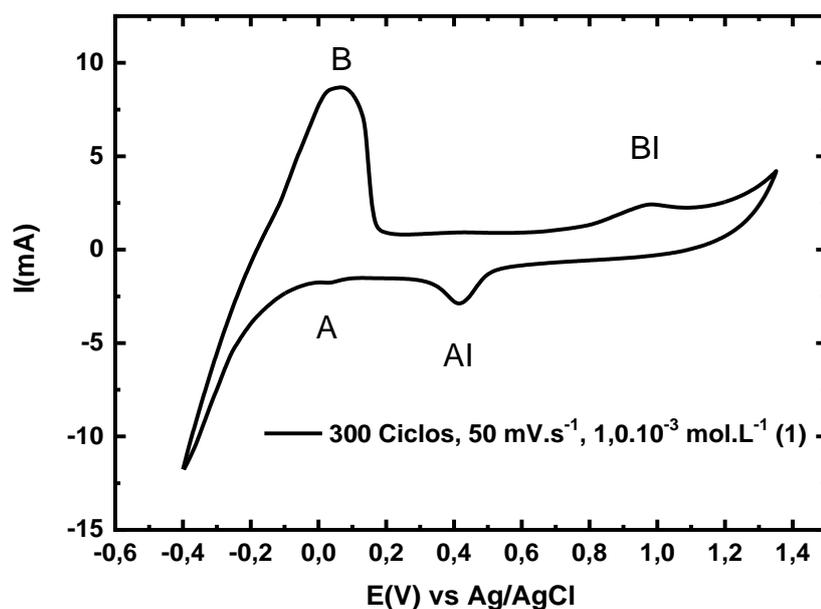
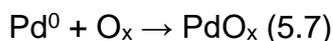
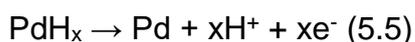
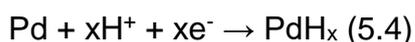
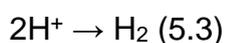


Figura 5.2 – Voltamograma cíclico do eletrodepósito de Pd em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtido na maior concentração de Pd^{+2} ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), na menor velocidade de varredura (50 mV s^{-1}), no maior número de ciclos de deposição (300) e na presença de ultrassom. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando a resposta eletroquímica representada na Figura 5.2, verificou-se um comportamento voltamétrico típico de eletrodepósitos de Pd com a região característica ao processo de adsorção de H_2 (A). No intervalo de $-0,2$ – $0,4 \text{ V}$, é possível observar uma pequena região correspondente ao desprendimento de H_2 e a provável ocorrência da sua absorção pelo Pd. Picos correspondentes aos processos de dessorção de H_2 (B), formação de PdO_x (BI) e de redução de PdO_x a Pd^0 (AI) também são observados. Além disso, essa resposta eletroquímica ocorre no intervalo de potenciais esperado para este metal em meio ácido, apresentando maiores valores de corrente associados aos processos redox do Pd em comparação aos eletrodepósitos obtidos nas outras condições experimentais.

Uma possível proposta de mecanismo apresentada por Liu *et al.* [41] pode estar associada a descrição do processo redox do Pd em meio ácido, ocorrida nesse sistema. Nesta proposta, íons Pd^{+2} são inicialmente reduzidos a Pd^0 na região interfacial (Equação 5.2). Essa superfície uma vez recoberta por Pd^0

interage com o hidrogênio formado no sistema em uma região de potenciais mais negativos (Equação 5.3), sendo observado em algumas respostas eletroquímicas o pico correspondente a adsorção de H₂ (Equação 5.4). Uma varredura no sentido inverso, ou seja, para regiões de potenciais mais positivos possibilita a dessorção de H₂, podendo também ser observado um pico característico desse processo. (Equação 5.5). Permanecendo-se a varredura nesse sentido pode ser observado em algumas respostas eletroquímicas o pico correspondente a oxidação de Pd⁰ a Pd⁺² e até mesmo a ocorrência de espécies oxigenadas PdO_x (Equações 5.6 e 5.7).



Na Tabela 5.3 estão representadas as diferentes condições empregadas de acordo com o domínio experimental escolhido para a obtenção dos eletrodepósitos de Pd, assim como, os valores de ASEA estimada.

Tabela 5.2 – Valores de área superficial eletroquimicamente ativa estimada para o domínio experimental estabelecido.

	Experimentos				ASEA (cm ²)		
	US	NCD (Ciclos)	v (mV s ⁻¹)	[Pd ²⁺] (mol L ⁻¹)			
1	Presença	300	100	1,0.10 ⁻³	415,5	434,7	425,1
2	Presença	300	100	0,5.10 ⁻³	129,7	128,5	129,1
3	Presença	300	50	1,0.10 ⁻³	882,9	626,7	754,8
4	Presença	300	50	0,5.10 ⁻³	415,5	425,7	420,6
5	Presença	100	100	1,0.10 ⁻³	89,9	79,6	84,8
6	Presença	100	100	0,5.10 ⁻³	83,0	60,3	71,7
7	Presença	100	50	1,0.10 ⁻³	145,0	148,0	146,5
8	Presença	100	50	0,5.10 ⁻³	79,0	90,3	84,7
9	Ausência	300	100	1,0.10 ⁻³	51,3	49,0	50,2
10	Ausência	300	100	0,5.10 ⁻³	79,6	72,4	76
11	Ausência	300	50	1,0.10 ⁻³	125,7	135,7	130,7
12	Ausência	300	50	0,5.10 ⁻³	31,8	52,6	42,2
13	Ausência	100	100	1,0.10 ⁻³	39,9	44,0	42,0
14	Ausência	100	100	0,5.10 ⁻³	4,7	2,7	3,7
15	Ausência	100	50	1,0.10 ⁻³	39,8	32,3	36,1
16	Ausência	100	50	0,5.10 ⁻³	26,9	19,1	23

Como observado na Tabela 5.2 todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os resultados destacados em amarelo, referem-se as condições experimentais onde obteve-se os maiores valores de ASEA em comparação com as demais condições avaliadas. Os resultados em azul e verde representam as condições com valores de ASEA intermediários em todo o planejamento, com a condição em azul apresentando um valor ligeiramente maior. A condição destacada em vermelho é correspondente aquela que forneceu os menores valores de ASEA. Os resultados indicam dessa forma, que as melhores respostas para esse sistema (dentro do domínio experimental escolhido) são

obtidas para os eletrodepósitos com um maior NCD, na menor velocidade de varredura, na maior concentração de Pd e na presença de ultrassom.

Conforme mencionado no item 4.4, a análise estatística, correspondente a otimização multivariada desse estudo, foi realizado com o auxílio do software STATISTICA-7. A partir dos resultados obtidos, foi construído o gráfico de Pareto (Figura 5.3). A interpretação direta e fácil da significância dos efeitos, é uma das vantagens da utilização desse tipo de gráfico. Os resultados do planejamento são facilmente representados, especialmente os resultados associados a interação entre os fatores estudados [60].

Os efeitos padronizados (efeito dividido pelo seu erro padrão) correspondem a cada barra do gráfico, estando organizadas em ordem decrescente de magnitude. O valor crítico de t é representado pela linha vertical, sendo empregada para a determinação da significância estatística dos efeitos. Os efeitos estatisticamente significativos a um determinado nível de confiança estabelecido, apresentam barras que se estendam para além da linha. Em todas as análises, um nível de confiança de 95% foi estabelecido neste trabalho. Na Figura 5.3 estão representados os valores dos efeitos e significância das variáveis estudadas e das suas interações.

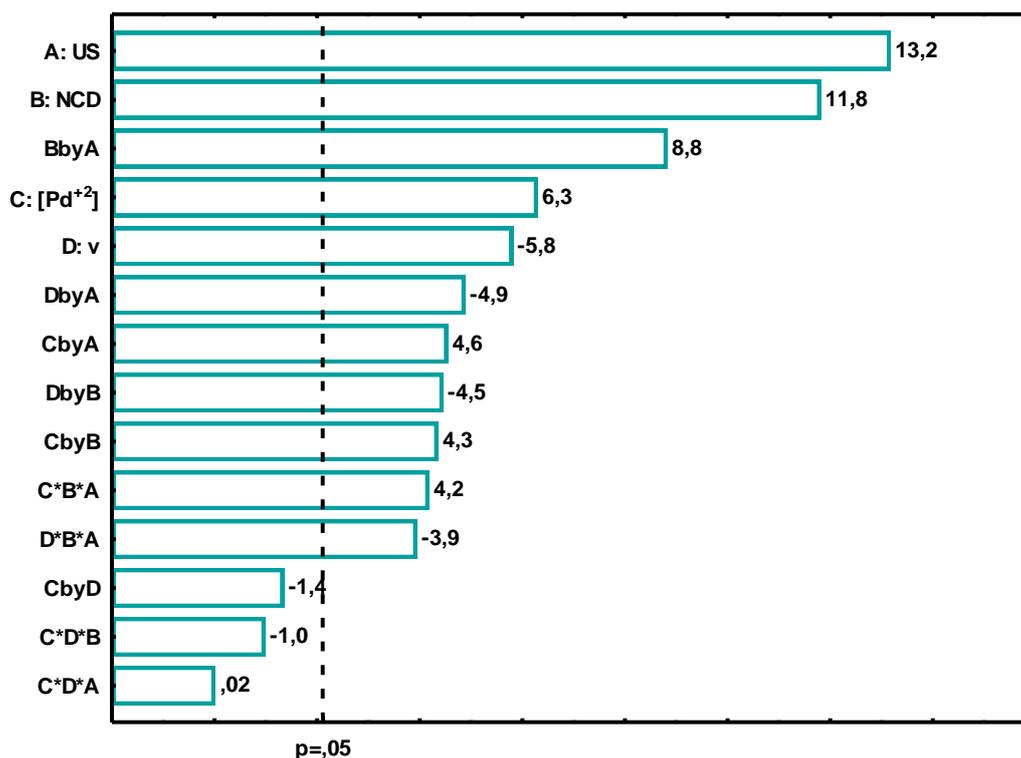


Figura 5.3 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis e suas interações no processo de eletrodeposição de Pd usando ASEA como resposta.

Conforme verificado no gráfico, todos os efeitos principais foram significativos com o efeito do fator ultrassom (US), sendo a variável de maior significância (13,2), seguido do número de ciclos de deposição (NCD) (11,8) e da interação entre essas duas variáveis (BbyA) (8,8). A concentração de Pd⁺² ([Pd⁺²]), a velocidade de varredura (v) e as interações entre a velocidade de varredura e o ultrassom, a concentração de Pd⁺² e o ultrassom, a velocidade de varredura e o número de ciclos de deposição e a concentração de Pd⁺² e o número de ciclos de deposição foram também significativos. Os valores de efeitos observados no gráfico devem ser considerados em módulo, pois, o sinal negativo que vem a frente do valor do efeito da velocidade de varredura, por exemplo, indica que a condição determinada pelo nível inferior (-1), no caso 50 mV s⁻¹, para a obtenção dos eletrodepósitos, favorecerá a resposta. Se o efeito for positivo, indica que a resposta será favorecida se determinada variável for utilizada no nível superior (+1) como observado para US, NCD e [Pd⁺²]. Ainda na Figura 5.3 foi possível observar a presença de interações de terceira ordem estatisticamente significativas. Essas interações são entre a concentração de

Pd^{+2} , o número de ciclos de deposição e ultrassom, e a velocidade de varredura, número de ciclos de deposição e o ultrassom.

A análise dos resultados indica que os experimentos realizados na presença de ultrassom, no maior NCD, na maior $[\text{Pd}^{+2}]$ e na menor velocidade de varredura produzem os mais significativos valores de ASEA. A obtenção de maiores valores de ASEA na presença de ultrassom era prevista, já que o ultrassom em baixas frequências promove a limpeza da superfície da camada a ser eletrodepositada, além de facilitar o transporte de massa das espécies eletroativas até a região de interface do eletrodo [48].

Dessa forma, a presença de US pode minimizar a limitação difusional que esses sistemas apresentam e favorecer o processo de eletrodeposição de Pd.

Em relação ao número de ciclos, o comportamento observado pode ser explicado pela maior quantidade de eletrodepósito que pode ser obtida com o aumento do número de ciclos de deposição, podendo, conseqüentemente, promover um aumento na ASEA. Adicionalmente, quanto menor for a velocidade de varredura empregada no processo, maior será o tempo de residência nos potenciais redox de interesse, afetando dessa forma o processo de eletrodeposição. Outro aspecto importante se refere ao aumento da concentração de Pd^{+2} , podendo também favorecer o processo de eletrodeposição pelo maior número de espécies eletroativas disponíveis na solução. Este comportamento, em relação a velocidade de varredura e ao número de espécies eletroativas, também foi constatado no trabalho realizado por Silva *et al.* [75]. Naquele contexto, eles determinaram que estas variáveis afetaram o mecanismo de eletro-oxidação do metanol. Portanto, foi possível afirmar que a melhor condição para eletrodeposição de Pd sobre esse tipo de camada ocorre na presença de ultrassom, com 300 ciclos, 50 mV s^{-1} e $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} de acordo com o domínio experimental escolhido.

No gráfico de correlação, os valores preditos pelo modelo relacionados com os valores obtidos experimentalmente estão representados na Figura 5.4. Foi possível verificar um bom ajustamento dos pontos em relação a linha de regressão com um coeficiente de determinação, $R^2 = 0,97$. Uma boa correlação

entre os valores preditos e os valores experimentais ($R = 0,98$) foi alcançado indicando uma boa confiabilidade no modelo estabelecido.

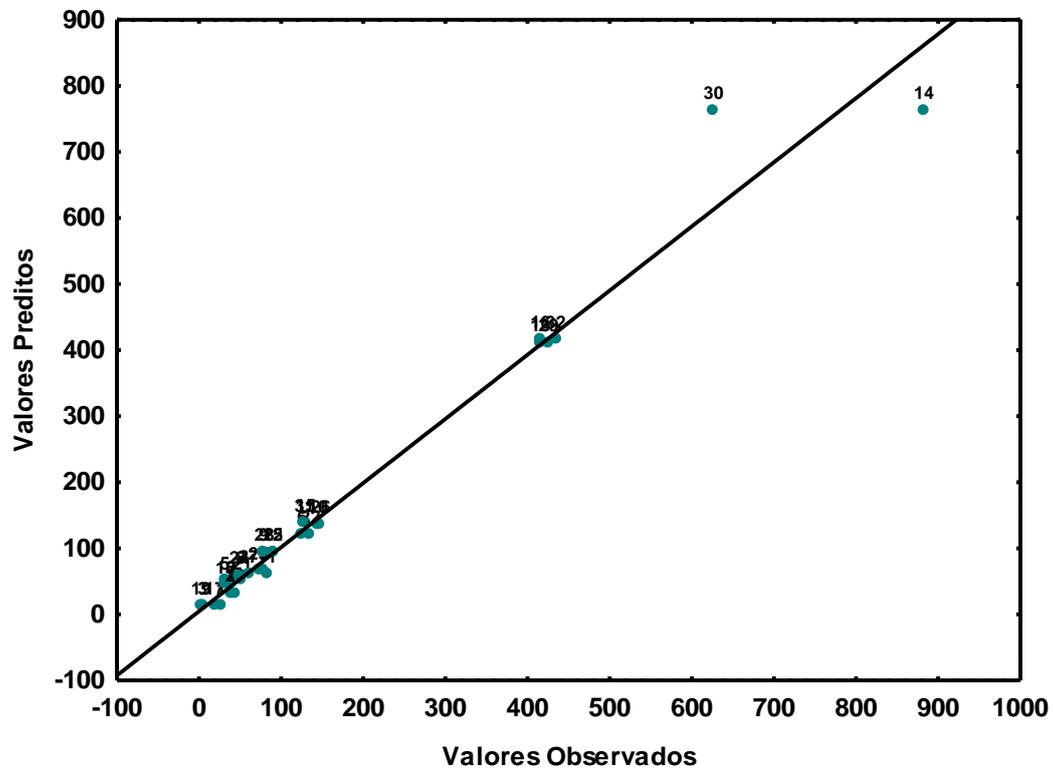


Figura 5.4 – Representação gráfica dos valores preditos vs. valores observados.

5.2 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA ATRAVÉS DA METODOLOGIA ANOVA-PCA

No presente trabalho a aplicação da metodologia ANOVA-PCA teve por objetivo avaliar a influência de cada uma das variáveis nos perfis das diferentes respostas voltamétricas geradas nas diferentes condições experimentais estudadas. Através da aplicação da técnica foram gerados os gráficos de escores, correspondentes aos 32 experimentos de eletrodeposição realizados, e dos pesos das variáveis relacionadas às diferentes respostas voltamétricas obtidas e empregadas na construção de cada componente principal. Os gráficos de escores possibilitam a avaliação direta da influência de uma determinada variável sobre o conjunto de dados em um plano bidimensional com um determinado valor de confiabilidade.

Para o emprego da metodologia os voltamogramas foram redimensionados quando necessário, objetivando obter o mesmo número de variáveis em cada uma dessas repostas eletroquímicas. Cada ponto está associado aos diferentes valores de potencial e corrente, com cada voltamograma apresentando um total de 1431 pontos. O conjunto de voltamogramas constitui uma matriz 32x1431, onde o número 32 corresponde ao total de experimentos. A análise de componentes principais possibilita a compressão desse conjunto de dados de um plano multidimensional (1431 variáveis) para um plano bidimensional com um determinado valor percentual de representatividade.

Na Figura 5.5, está representado o gráfico correspondente a análise de componentes principais que expressa a influência do efeito do ultrassom sobre os perfis voltamétricos obtidos.

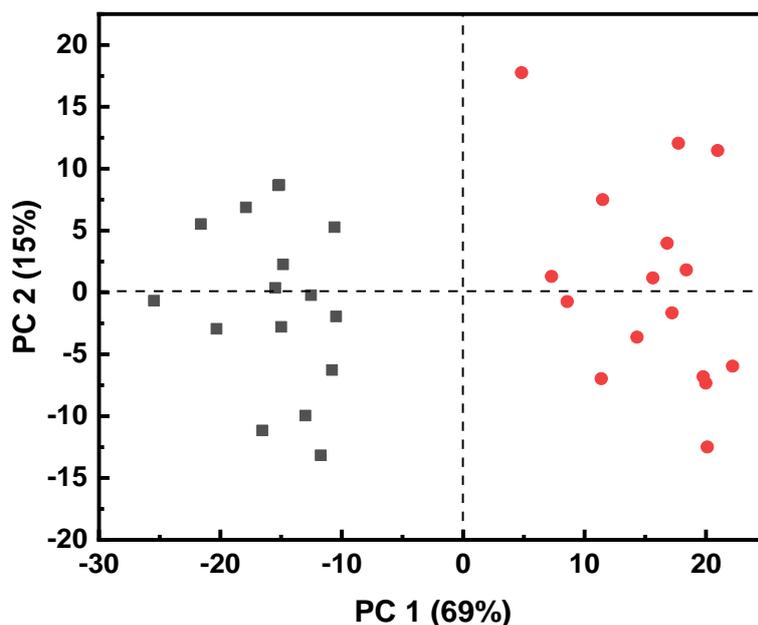


Figura 5.5 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito do ultrassom sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados na presença de ultrassom. (■) Experimentos realizados na ausência de ultrassom.

Nesse gráfico foi possível observar de maneira direta a separação, em relação à primeira componente principal, em dois grupos de respostas voltamétricas obtidas na presença (●) e na ausência (■) de ultrassom com uma representatividade de 69% em relação ao espaço real. Os dois agrupamentos, de uma forma geral estão concentrados nos intervalos de ± 10 a ± 20 para ambas as condições. Assim, a partir da análise em relação a PC1 foi possível observar a influência considerável exercida pelo ultrassom nas respostas voltamétricas.

Na Figura 5.6 está representado o gráfico de pesos das variáveis dos voltamogramas obtidos em relação à PC1.

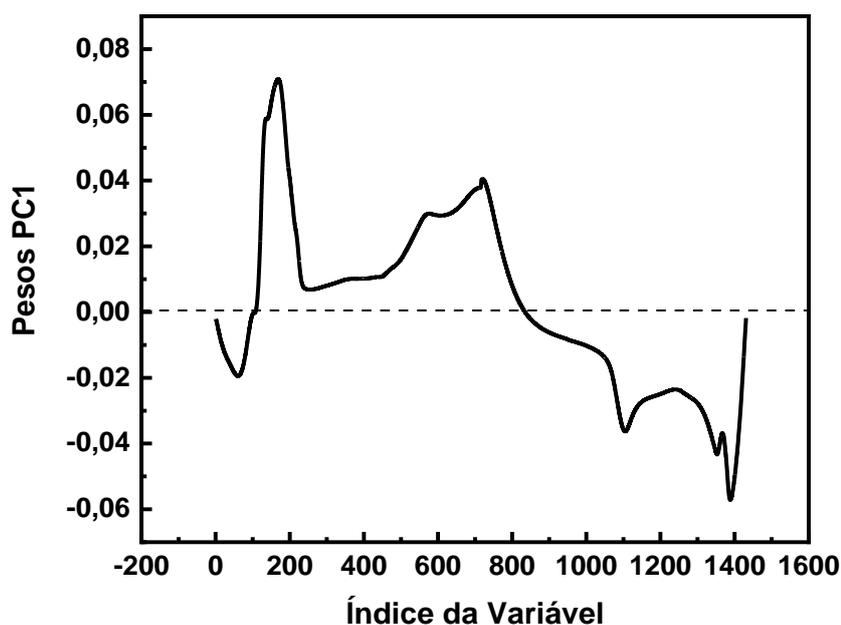


Figura 5.6 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da metodologia ANOVA-PCA. Experimentos realizados na presença e na ausência de ultrassom.

A partir da análise da Figura 5.6 foi possível observar que as variáveis no intervalo de 100 a 200, sendo esse correspondente a região referente ao pico de dessorção de hidrogênio, e as variáveis no intervalo de 500 a 800, região de formação do PdO_x , têm maior peso positivo na formação de PC1. Essas variáveis estão relacionadas à formação do agrupamento de escores positivos em PC1, ou seja, estão relacionadas aos experimentos realizados na presença de ultrassom.

Por outro lado, as variáveis nos intervalos de 1000 a 1200 e 1300 a 1400 têm maior peso negativo na formação de PC1. Essas variáveis são referentes aos picos de redução de PdO_x e de adsorção de hidrogênio, respectivamente, e estão relacionadas à formação do agrupamento de escores negativos em PC1, ou seja, estão relacionadas aos experimentos realizados na ausência de ultrassom. Portanto, foi possível concluir que o uso de ultrassom interfere em todo o processo redox do Pd nesse tipo de sistema, produzindo diferenças significativas nas respostas voltamétricas, favorecendo a eletrodeposição de Pd, produzindo um pico mais intenso e mais largo na região de dessorção de hidrogênio e evidenciando a formação de óxidos. Na Figura 5.7, essas diferenças

se tornam evidentes ao se comparar os eletrodos obtidos na mesma condição, porém na ausência e na presença de ultrassom.

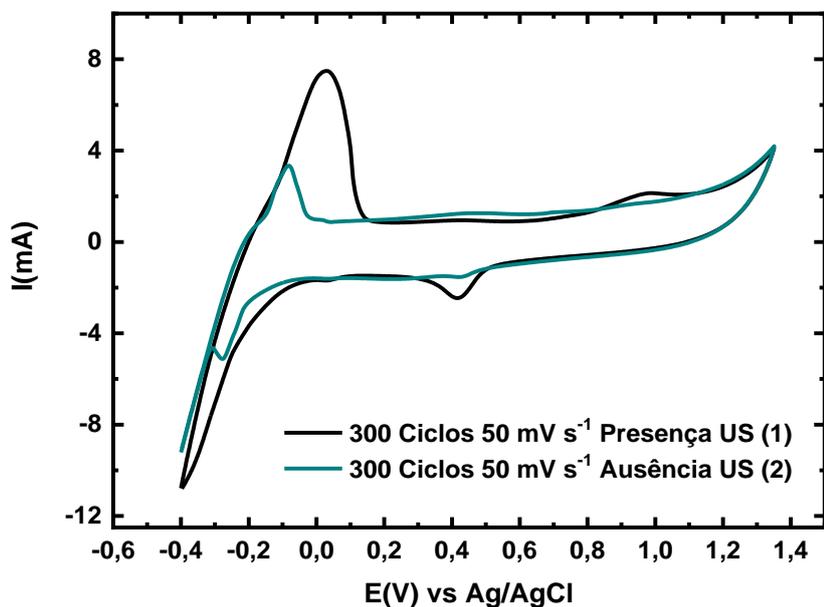


Figura 5.7 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos Pd em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos na melhor condição indicada pelo estudo quimiométrico na presença e na ausência de ultrassom (300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $[\text{Pd}^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

A influência do número de ciclos de deposição (NCD) sobre os perfis dos voltamogramas estabelecido pela ANOVA-PCA está representada na Figura 5.8.

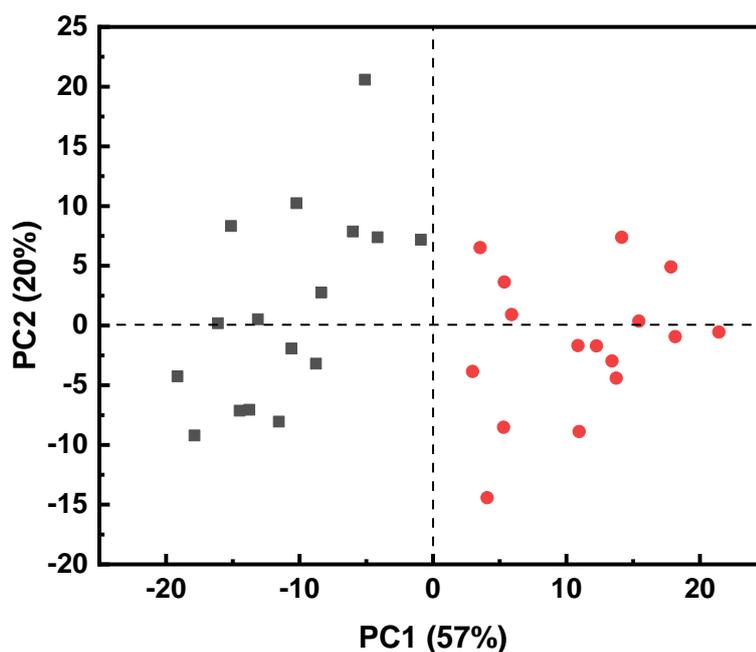


Figura 5.8 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito do número de ciclos de deposição (NCD) sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados a 300 ciclos. (■) Experimentos realizados a 100 ciclos. Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Na Figura 5.8 foi possível observar, a partir da PC1, a separação em dois grupos das repostas voltamétricas obtidas dos experimentos realizados no maior NCD (300, ●) presentes no intervalo de 0 a 20 e no menor NCD (100, ■) no intervalo de 0 a -20. Para a PC1 a representatividade em relação ao espaço real foi de 57%. Na Figura 5.9 está representado o gráfico de pesos das variáveis dos voltamogramas na construção de PC1.

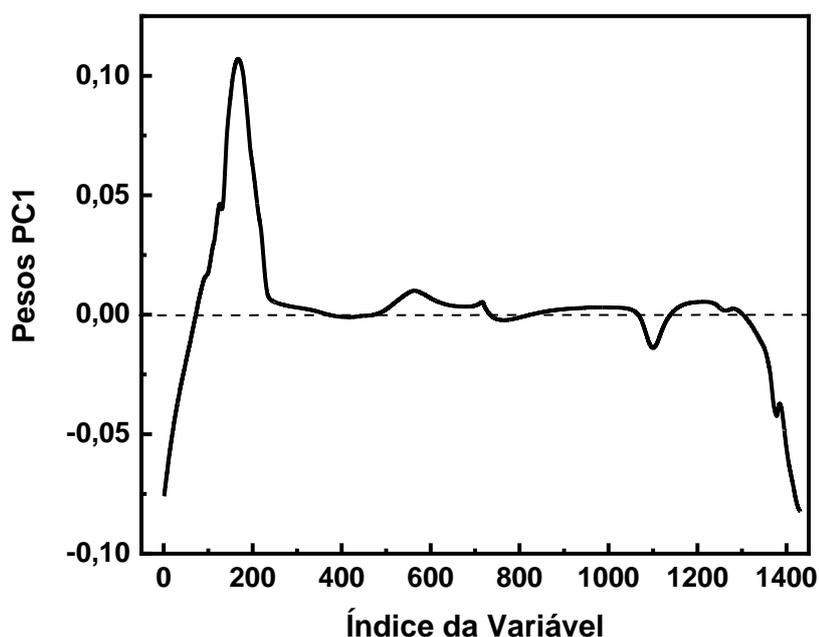


Figura 5.9 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da ANOVA-PCA. Experimentos realizados a 100 e a 300 ciclos de deposição.

Nessa figura também se torna evidente o maior peso positivo das variáveis associadas aos picos de dessorção de hidrogênio localizadas no intervalo de 100 a 200. Essas variáveis estão relacionadas à formação do agrupamento de escores positivos em PC1, ou seja, estão relacionadas aos experimentos realizados com maior número de ciclos de deposição.

As variáveis associadas aos picos de oxidação e redução do PdO_x (nos intervalos de 500 a 600, e 1000 a 1200, respectivamente) tem pesos quase nulos e, portanto, pouca contribuição à construção de PC2. Já as variáveis relacionadas à adsorção de hidrogênio nos intervalos de 0 a 100 e entre 1300 e 1400, respectivamente, também apresentaram relevância na determinação dos perfis dos voltamogramas e estão relacionadas à formação do agrupamento de escores negativos em PC1, ou seja, estão relacionadas aos experimentos realizados com menor número de ciclos de deposição. Logo, a influência do número de ciclos de deposição nos perfis voltamétricos foi caracterizada pelo aumento do pico de dessorção de hidrogênio quando o eletrodepósito tem sido obtido com maior número de ciclos, e uma maior evidência da região de adsorção de hidrogênio quando o menor número de ciclos foi empregado. Na

Figura 5.10, esse comportamento foi evidenciado nas respostas obtidas nas mesmas condições, modificando o número de ciclos.

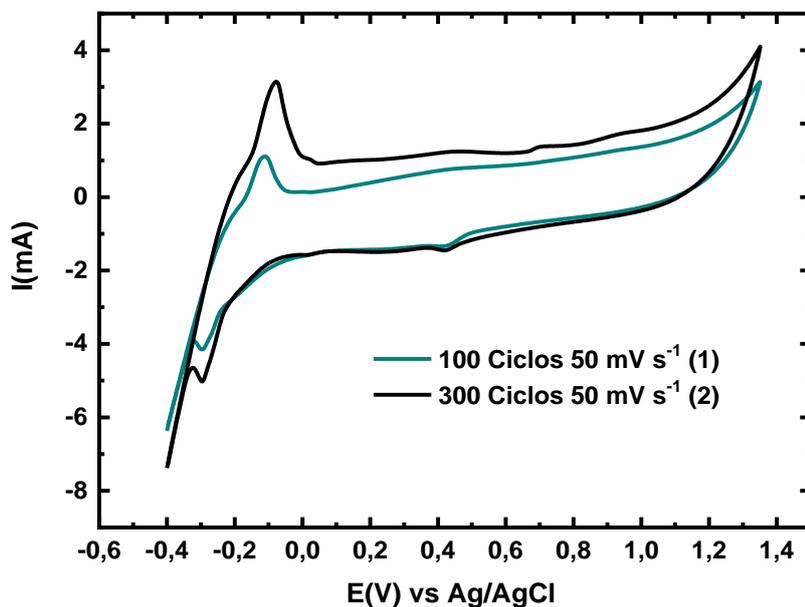


Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos Pd em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ obtidos na maior concentração de Pd⁺² (1,0.10⁻³ mol L⁻¹), velocidade de varredura de (50 mV s⁻¹) e na ausência de ultrassom, variando-se o número de ciclos de deposição. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A análise da influência da velocidade de varredura sobre as respostas voltamétricas foi estabelecida através do gráfico de escores. Esse gráfico está representado na Figura 5.11.

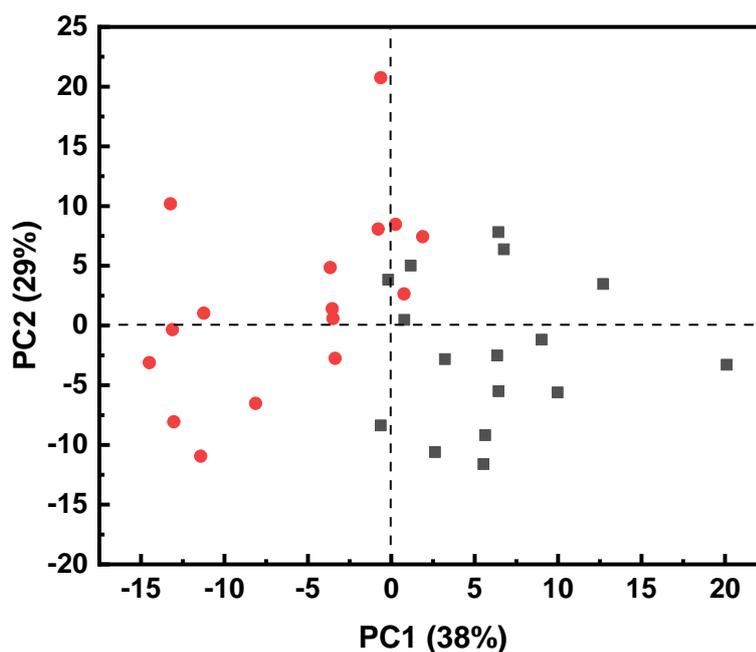


Figura 5.11 – Gráfico de escores obtido através da ANOVA-PCA correspondente ao efeito da velocidade de varredura (v) sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados a 100 mV s^{-1} . (■) Experimentos realizados a 50 mV s^{-1} . Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Nesta Figura, em relação a PC1, observa-se que as eletrodeposições realizadas a 50 mV s^{-1} geram voltamogramas cíclicos mais semelhantes entre si, com escores positivos em PC1. Da mesma forma, as eletrodeposições realizadas a 100 mV s^{-1} também geram voltamogramas cíclicos mais semelhantes entre si, porém com escores negativos em PC1. Também, verifica-se que embora haja a uma clara tendência de separação em dois grupos, há alguma sobreposição entre eles nos experimentos com escores próximos a 0 em PC1. A representatividade em relação a PC1 (38%) foi reduzida quando comparada a representatividade das outras variáveis, analisadas anteriormente, para a essa mesma componente. Na Figura 5.12 está representado o gráfico de pesos das variáveis em PC1.

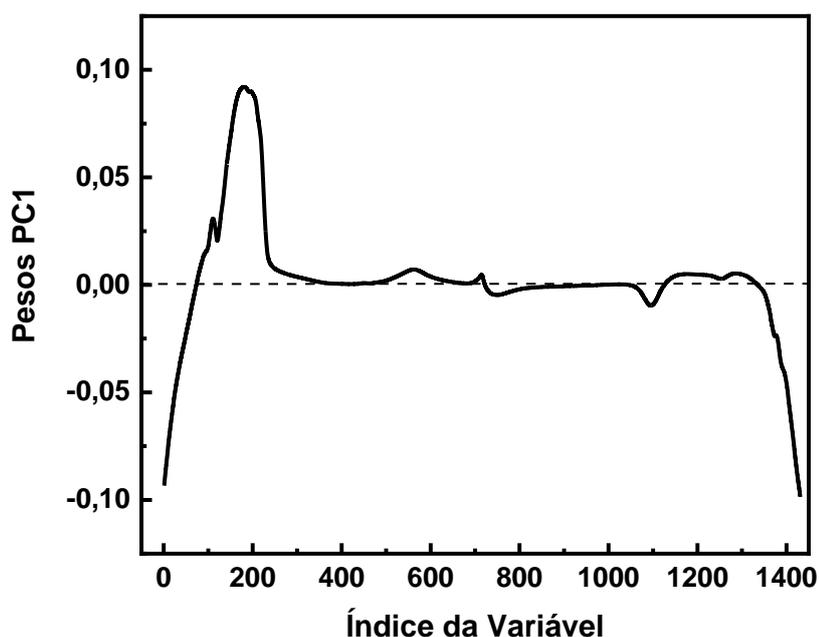


Figura 5.12 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da ANOVA-PCA. Experimentos realizados a 50 e a 100 mV s^{-1} .

O gráfico de pesos da Figura 5.12 foi semelhante ao gráfico de pesos da Figura 5.9, levando a inferir que o efeito da variação da velocidade de varredura na produção dos eletrodépósitos leva a modificações nos voltamogramas semelhantes àquelas produzidas pela variação do número de ciclos de deposição. Porém, no caso da velocidade de varredura o efeito foi inverso, ou seja, uma menor velocidade de varredura na produção do eletrodépósito de Pd leva a voltamogramas com pico de dessorção de hidrogênio mais intensos e largos, enquanto a região de adsorção de hidrogênio foi evidenciada quando a maior velocidade de varredura foi empregada. O último fator analisado foi a concentração de Pd^{+2} ($[\text{Pd}^{+2}]$), representado no diagrama de escores da Figura 5.13.

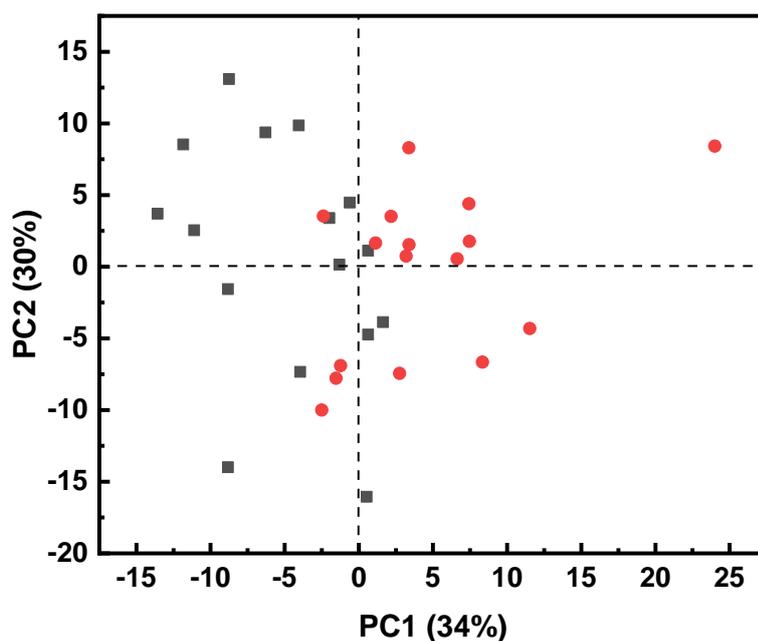


Figura 5.13 – Gráfico de pontos obtido através da metodologia ANOVA-PCA correspondente ao efeito da concentração de Pd^{+2} ($[\text{Pd}^{+2}]$) sobre os perfis voltamétricos. (●) Experimentos realizados a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (■) Experimentos realizados a $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os intervalos de confiança de 95% foram calculados em torno de cada nível.

Na Figura 5.13 as eletrodeposições realizadas com maior concentração de Pd tendem a produzir voltamogramas cíclicos mais semelhantes entre si, com escores positivos em PC1. Da mesma forma, as eletrodeposições realizadas com menor concentração de Pd também tendem a produzir voltamogramas cíclicos mais semelhantes entre si, porém com escores negativos em PC1. Entretanto, observa-se uma sobreposição dos agrupamentos em escores próximos de 0 em PC1. Na Figura 5.14 está representado o gráfico de pesos das variáveis na construção de PC1 obtidos na análise do fator concentração de Pd.

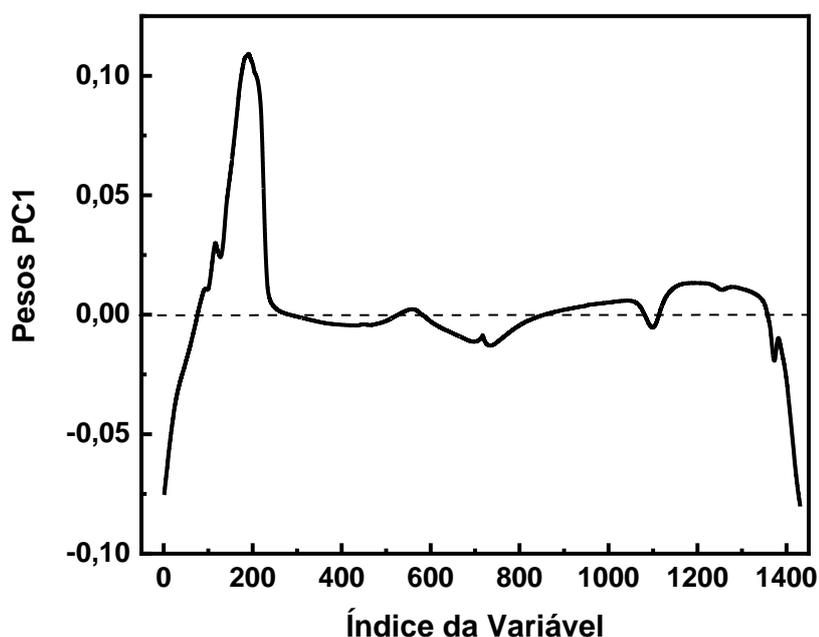


Figura 5.14 – Gráfico de pesos em relação a PC1 obtido através da metodologia ANOVA-PCA. Experimentos realizados a $0,5 \cdot 10^{-3}$ e a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mV s}^{-1}$.

O gráfico da Figura 5.14 também foi semelhante aos gráficos de pesos das Figuras 5.9 e 5.12, onde se observa que as variáveis no intervalo de 100 a 200, relacionadas ao pico de desorção, e as variáveis nos intervalos relacionados ao pico de adsorção de hidrogênio, são as que possuem maiores pesos na construção de PC1. As demais variáveis relacionadas aos outros picos tiveram relevância próxima de zero, indicando pouca importância na determinação do perfil voltamétrico. A concentração de Pd^{+2} , portanto, afeta o voltamograma na região correspondente ao pico de desorção, aumentando esse pico em virtude do aumento da concentração de Pd.

As interações de segunda ordem dos fatores estudados não apresentaram valores significativos na aplicação da ANOVA-PCA, não sendo representadas através dos gráficos de escores e pesos.

Portanto, através da aplicação dessa metodologia foi possível concluir que todas as variáveis afetam os perfis das respostas voltamétricas obtidas nas diferentes condições, com o ultrassom sendo o fator mais importante na determinação desse perfil, seguido do número de ciclos de deposição,

velocidade de varredura e concentração de Pd^{+2} . Todo esse comportamento constatado está de acordo com os resultados encontrados na análise quimiométrica realizada no item anterior (5.1), com a diferença que naquela ocasião os efeitos dos fatores e das suas interações foram avaliados para a ASEA, enquanto que nessa etapa esses efeitos foram avaliados para os perfis dos voltamogramas, similarmente e considerando o trabalho realizado por Pinto e Lemos [73]. Como a intensidade do pico de dessorção afeta diretamente o valor de ASEA estimada, essas duas etapas do estudo estão também diretamente relacionadas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM

Na microscopia apresentada na Figura 5.15 está representada uma visão geral do eletrodo obtido após o processo de eletrodeposição de Pd. É possível observar o controle sobre a região eletrodepositada, sendo visualizada as regiões da camada na presença e na ausência de eletrodepósitos de Pd (regiões mais claras e escuras, respectivamente).

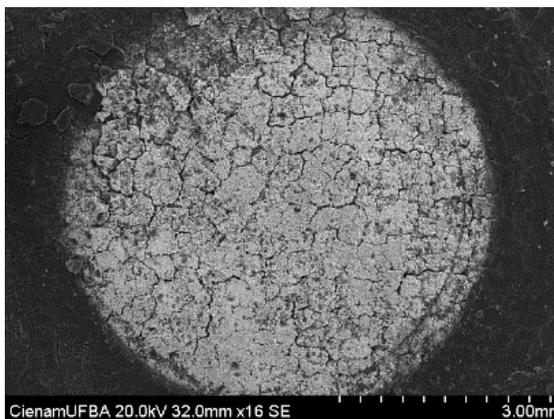


Figura 5.15 – Micrografia do Pd eletrodepositado sobre a camada difusora modificada. Resolução e magnificação na imagem.

Na Figura 5.16 estão representadas as micrografias da camada difusora modificada antes e após o processo de eletrodeposição de Pd. As micrografias obtidas na presença dos eletrodepósitos de Pd são referentes as condições fornecedoras dos maiores e menores valores de ASEA na ausência de ultrassom.

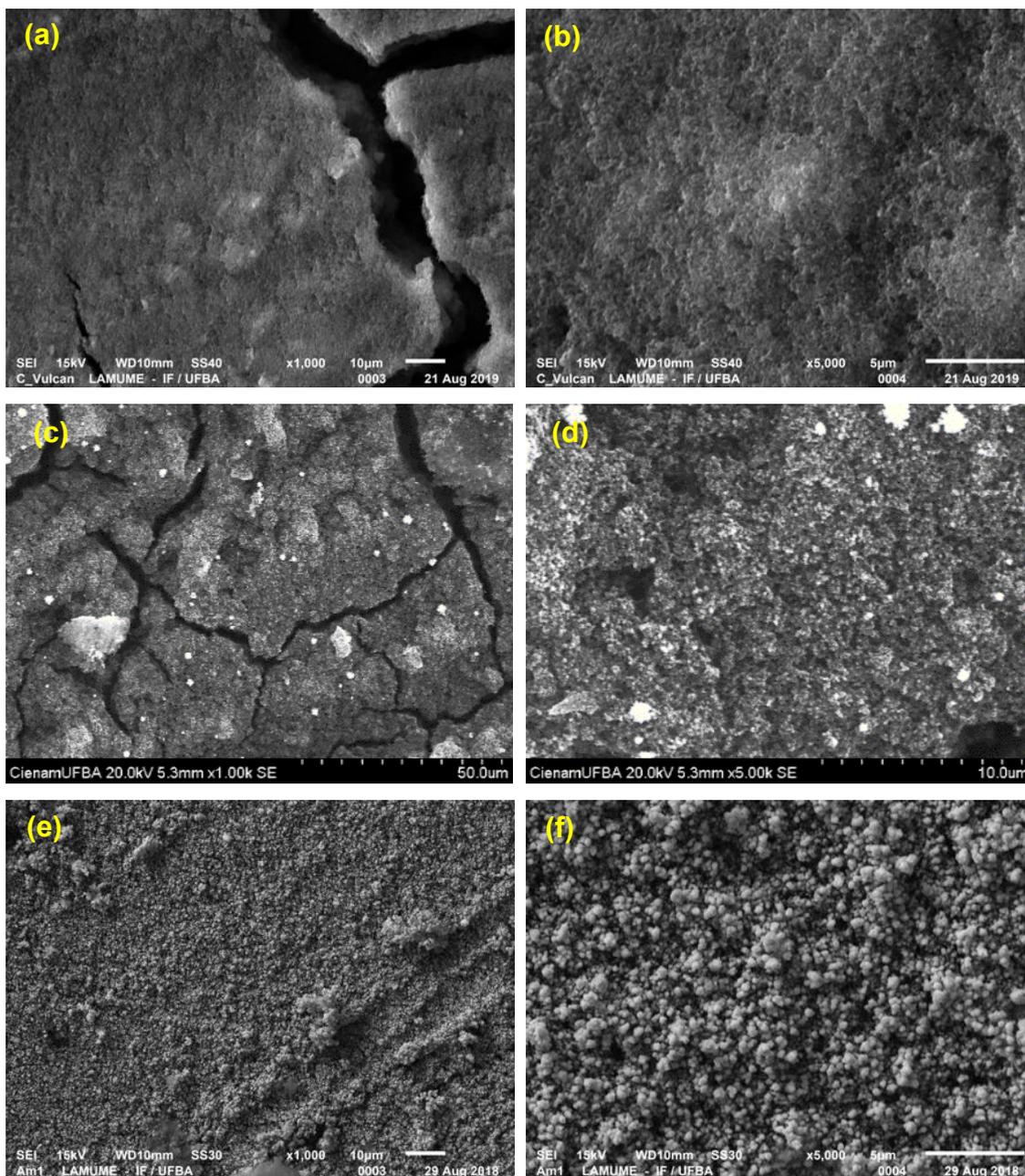


Figura 5.16 – (a) e (b) micrografias na ausência dos eletrodepósitos de Pd e (c), (d), (e) e (f) na presença dos eletrodepósitos de Pd. (c) e (d) - menores valores de ASEA (experimento 14), (e) e (f) - maiores valores ASEA (experimento 11). Ampliação de 1000 e 5000x.

Nas micrografias (a) e (b) da Figura 5.16, verifica-se que a camada modificada na ausência de eletrodepósitos de Pd apresenta uma morfologia porosa com a presença de trincas na sua superfície. As tramas características do substrato carbonáceo utilizado (tecido de carbono) não puderam ser observadas na magnitude de ampliação na qual as imagens foram coletadas. Nas micrografias (c) e (e) referentes as condições fornecedoras dos menores e

maiores valores de ASEA, respectivamente, verifica-se uma diferença significativa no recobrimento das camadas carbonáceas, não sendo possível observar a presença das trincas características do substrato para o eletrodepósito obtido na condição fornecedora de maior ASEA.

Na maior ampliação (micrografia (f)) fica evidente a presença dos eletrodepósitos de Pd distribuídos de forma homogênea e com morfologia característica do tipo globular. Os eletrodepósitos obtidos na condição de menor ASEA (d) são caracterizados por uma menor quantidade de Pd na superfície sendo possível inclusive identificar características porosas relacionadas ao substrato carbonáceo. Para melhor identificar as diferenças morfológicas relatadas em análise prévia (Figura 5.16) os mesmos eletrodos foram avaliados em equipamento que possibilitasse maiores ampliações e os resultados das caracterizações morfológicas podem ser visualizados na Figura 5.17.

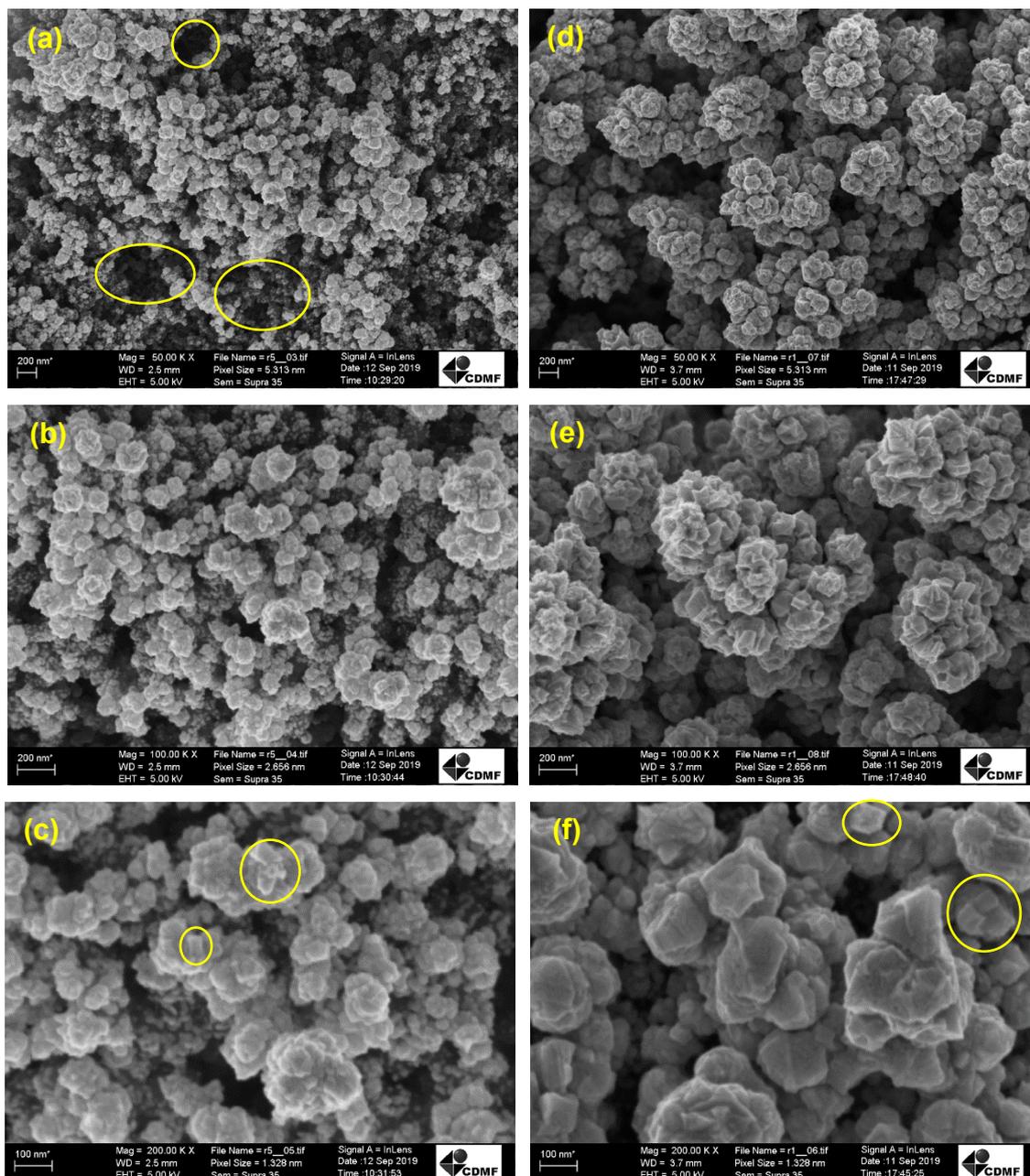


Figura 5.17 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd nas condições experimentais de 100 ciclos, 100 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (a), (b) e (c) (experimento 14) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d), (e) e (f) (experimento 11). Todos na ausência de ultrassom. Ampliação de 50000, 100000 e 200000x.

Nas imagens em maiores ampliações representadas na Figura 5.17 foi possível identificar diferenças evidentes na distribuição, tamanho e formato dos eletrodepósitos. Comparando as duas condições, observa-se para a condição fornecedora dos maiores valores de ASEA a formação de aglomerados

constituídos com tamanho maior de nanopartículas de Pd em comparação aqueles obtidos na condição de menor ASEA ((a), (b) e (c)).

Neste contexto foi possível observar, na condição de menor ASEA, regiões do substrato que apresentaram um recobrimento não uniforme com os eletrodepósitos de Pd (ver destaque Figura 5.17 (a)). Quanto ao tipo de morfologia dos aglomerados, em ambas as condições, verifica-se nanopartículas de formato aparentemente esféricas semelhante a morfologia encontrada no trabalho de Maniam *et al.* [39], no entanto, constatou-se também a presença de nanopartículas de Pd com morfologia retangular (ver destaque Figura 5.16 ((c) e (f)). Portanto, fica evidente que as mudanças nas condições experimentais influenciam a distribuição, tamanho das nanopartículas de Pd e dos aglomerados, assim como pode afetar o grau de recobrimento do substrato. As diferenças morfológicas relatadas foram suficientes para promover diferenças significativas no comportamento dos eletrodos avaliados, conclusão semelhante a encontrada por Salomé *et al.* [38], principalmente com relação a resposta escolhida (ASEA) do planejamento fatorial estabelecido.

As Figuras 5.18 e 5.19 representam as caracterizações morfológicas dos eletrodos obtidos na condição que forneceu valores intermediários de ASEA (exp. 1 – Tabela 5.2) e menores valores de ASEA (exp. 6 – Tabela 5.2) na presença de US, respectivamente. Para uma análise comparativa os resultados obtidos na ausência de US nessas mesmas condições avaliadas serão também apresentados, (exp. 9 – Tabela 5.2) e (exp – 14 – Tabela 5.2) respectivamente.

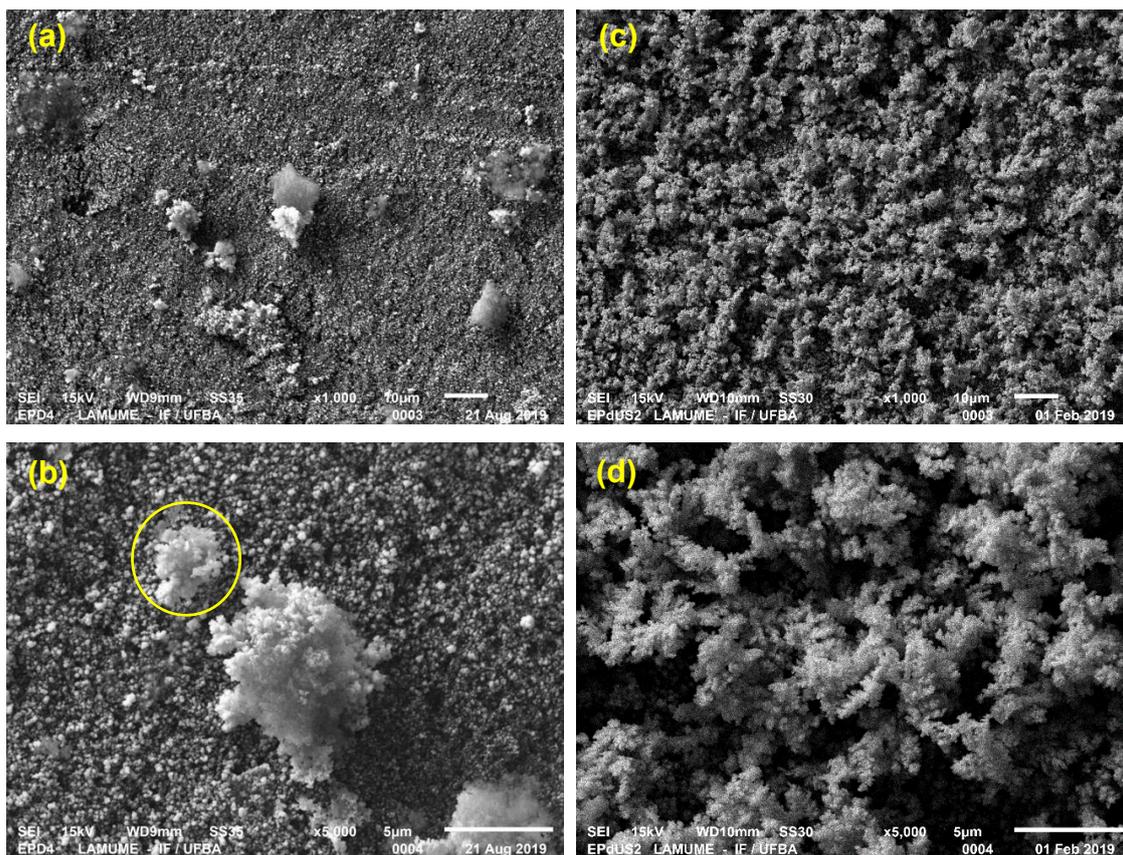


Figura 5.18 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{2+} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

Na Figura 5.18 pode ser observada uma diferença significativa na morfologia dos eletrodepósitos obtidos com e sem US. Para os eletrodepósitos na presença de US observa-se uma morfologia do tipo *flower* (c e d), mesma morfologia encontrada no trabalho de Salomé *et al.* [38], enquanto que na ausência de US constata-se uma morfologia do tipo globular, sendo melhor evidenciada na imagem da Figura 5.18 (b). Foi possível também observar a formação de uma quantidade não representativa de aglomerados dispersos (ver destaque em amarelo) com características similares aos observados na Figura 5.18 (d). A diferença morfológica constatada influenciou significativamente no comportamento eletroquímico observado e conseqüentemente contribuiu para um aumento de aproximadamente 7 vezes na ASEA estimada, ($425,1 \text{ cm}^2$ na presença de US e $50,2 \text{ cm}^2$ na ausência de US).

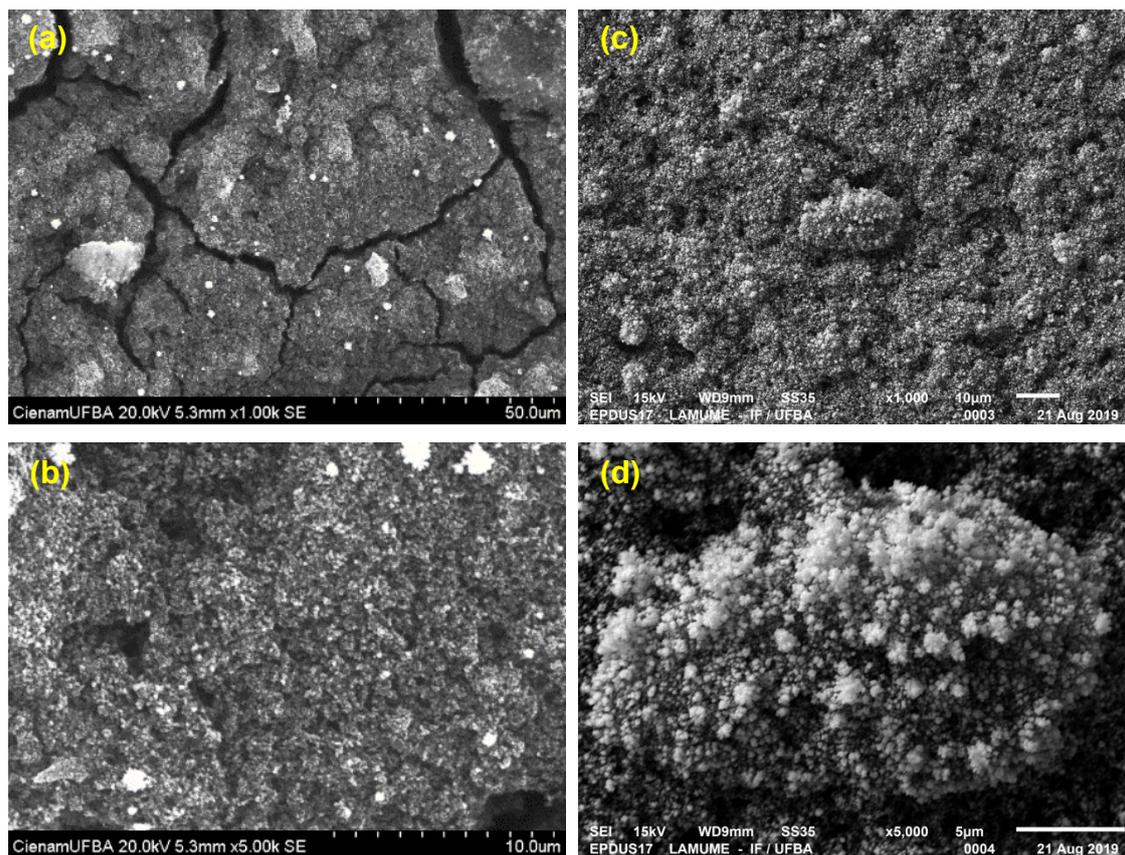


Figura 5.19 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 100 ciclos, 100 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{2+} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

As imagens da Figura 5.19 representam as micrografias obtidas para os menores valores de ASEA estimados na presença de ultrassom. Nas micrografias representadas em (a) e (b), verifica-se uma morfologia com a presença de trincas na superfície que foi característica do substrato carbonáceo utilizado (tecido de carbono) sugerindo um menor grau de recobrimento do substrato conforme descrito anteriormente. Para as micrografias (c) e (d) referente a condição assistida por US observa-se uma morfologia do tipo globular com formação de aglomerados dispersos e de diferentes tamanhos (ver destaque em amarelo). Além disso, a presença de trincas não está mais visível indicando uma quantidade maior de eletrodepósitos, sendo essas diferenças responsáveis pelos maiores valores de ASEA estimados para esta condição. O uso de ultrassom neste caso, promoveu um aumento significativo na ASEA conforme pode ser visualizado nos valores para essas condições na Tabela 5.2 ($71,7 \text{ cm}^2$ na presença de US e $3,7 \text{ cm}^2$ na ausência de US).

Na Figura 5.20 estão representadas as micrografias das condições fornecedoras dos valores intermediários de ASEA obtidas nos experimentos assistidos por US (300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

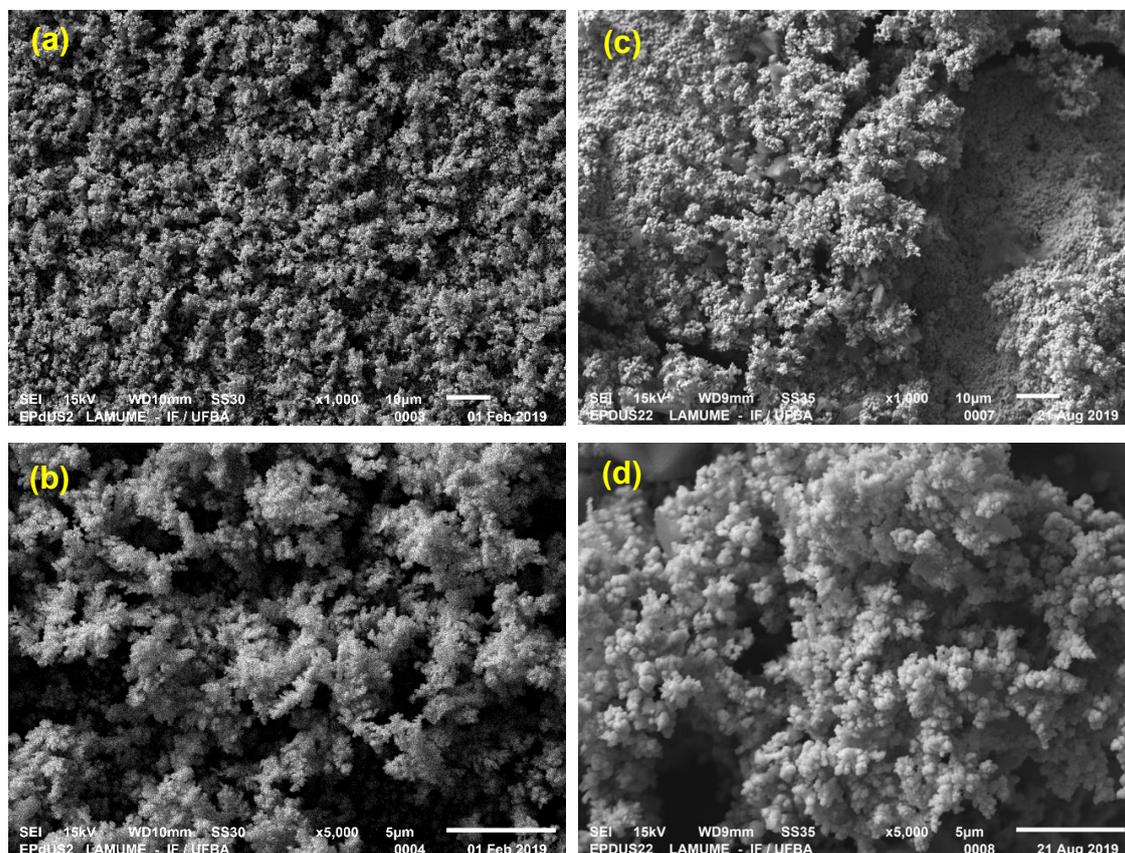


Figura 5.20 – Micrografias dos eletrodépósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (a) e (b) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c) e (d). Ambas as condições realizadas na presença de ultrassom. Ampliação 1000 e 5000x.

Através da análise comparativa dessas imagens verifica-se que em ambas as condições as morfologias do tipo *flower* são semelhantes. No entanto, os aglomerados de Pd para a condição (a) e (b) apresentam um menor tamanho com distribuição mais homogênea quando se compara com a condição representada nas imagens (c) e (d). Apesar das diferenças os valores de ASEA estimados foram próximos ($425,1 \text{ cm}^2$ para a condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US e $420,6 \text{ cm}^2$ para a condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US).

Em todo o estudo realizado para o planejamento fatorial completo 2^4 as diferenças observadas nas morfologias afetaram o comportamento eletroquímico e todos os eletrodos obtidos na presença de ultrassom forneceram maiores valores ASEA em comparação com as mesmas condições realizadas na ausência de ultrassom. O ultrassom de uma forma geral promoveu uma maior homogeneidade na distribuição e maior regularidade no tamanho dos eletrodepósitos de Pd, mesma conclusão feita por Pollet *et al.* [55], no estudo do processo de eletrodeposição de Pt sobre o carbono vítreo e sobre uma camada difusora gasosa na presença de ultrassom.

A melhor condição usando 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de ultrassom (exp. 3 – Tabela 5.2), estabelecida pelo planejamento experimental empregado, foi comparada com a condição análoga (exp. 11 – Tabela 5.2) realizada na ausência de ultrassom (Figura 5.21).

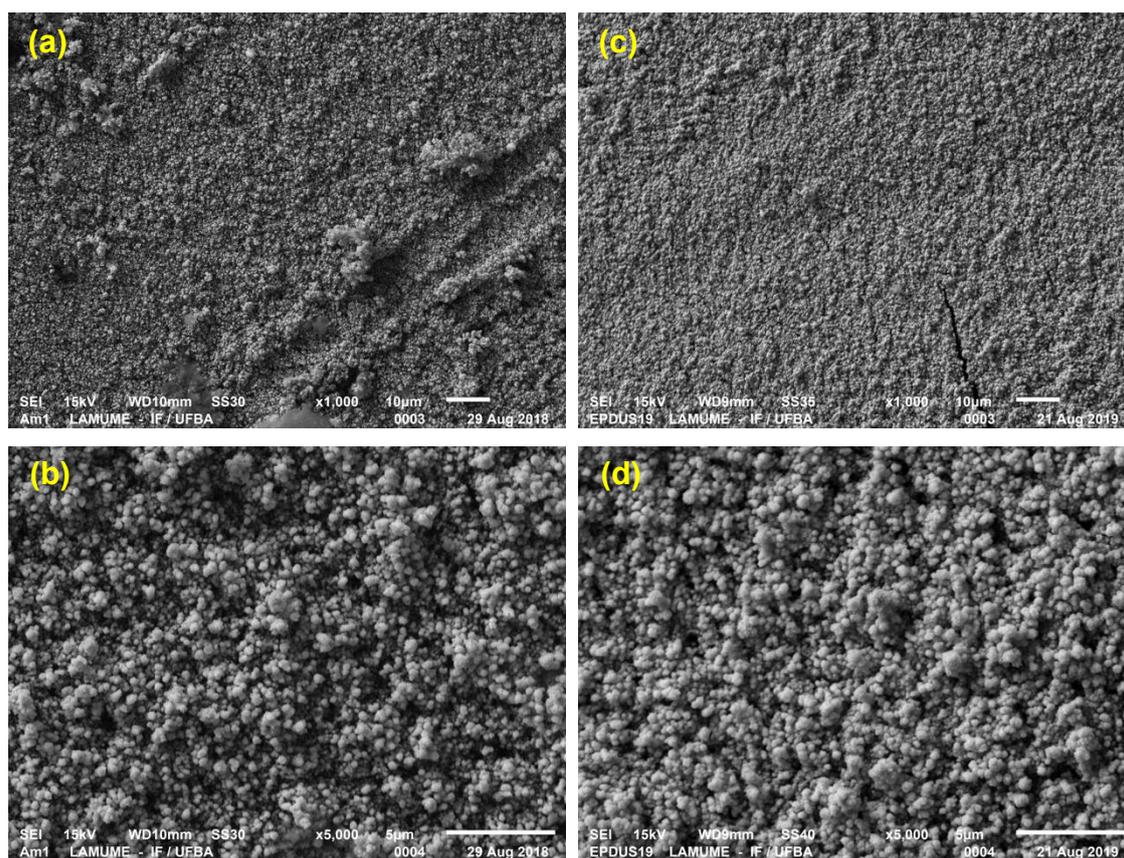


Figura 5.21 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{2+} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 1000 e 5000x.

Nas micrografias de ambas as condições praticamente não se observa diferenças nas morfologias desses eletrodos. Ambas as condições forneceram eletrodepósitos de Pd na forma de pequenos aglomerados com uma distribuição uniforme. No entanto, o comportamento eletroquímico mostrado na Figura 5.7 foi significativamente diferente em relação a intensidade de corrente relacionada aos processos redox de interesse a em relação à ASEA. Na tentativa de verificar diferenças morfológicas mais evidentes, caracterizações morfológicas em maiores ampliações foram realizadas e podem ser verificadas na Figura 5.22.

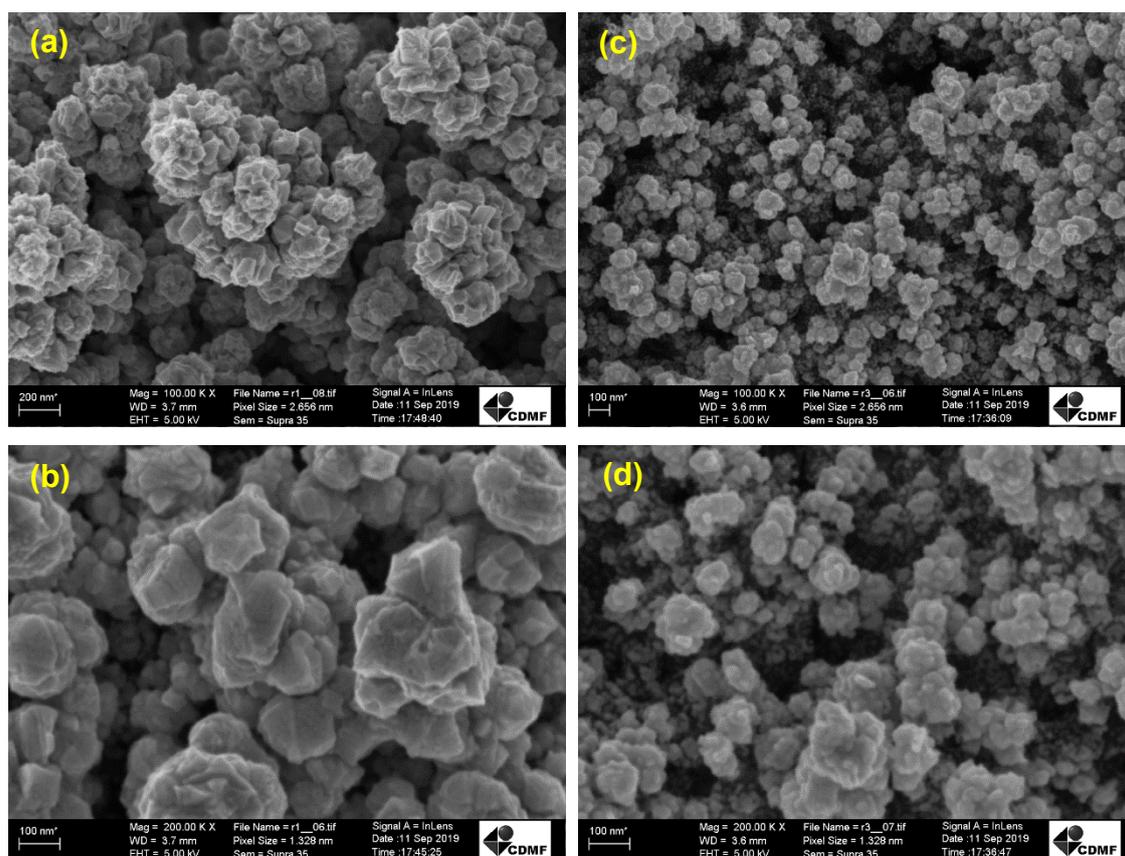


Figura 5.22 – Micrografias dos eletrodepósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} na ausência (a) e (b) e na presença de ultrassom (c) e (d). Ampliação 100000 e 200000x.

Nessas ampliações foi possível constatar a diferença no tamanho dos eletrodepósitos de Pd, com a condição obtida na presença de ultrassom apresentando aglomerados menores. Nesse caso, o menor tamanho dos aglomerados promoveu um aumento significativo na ASEA. É importante destacar que essa condição apresentou maior valor de ASEA entre todas as

condições avaliadas. Por fim, na Figura 5.23 estão representadas as imagens comparativas das condições fornecedoras dos maiores valores de ASEA estimados em todo o estudo quimiométrico.

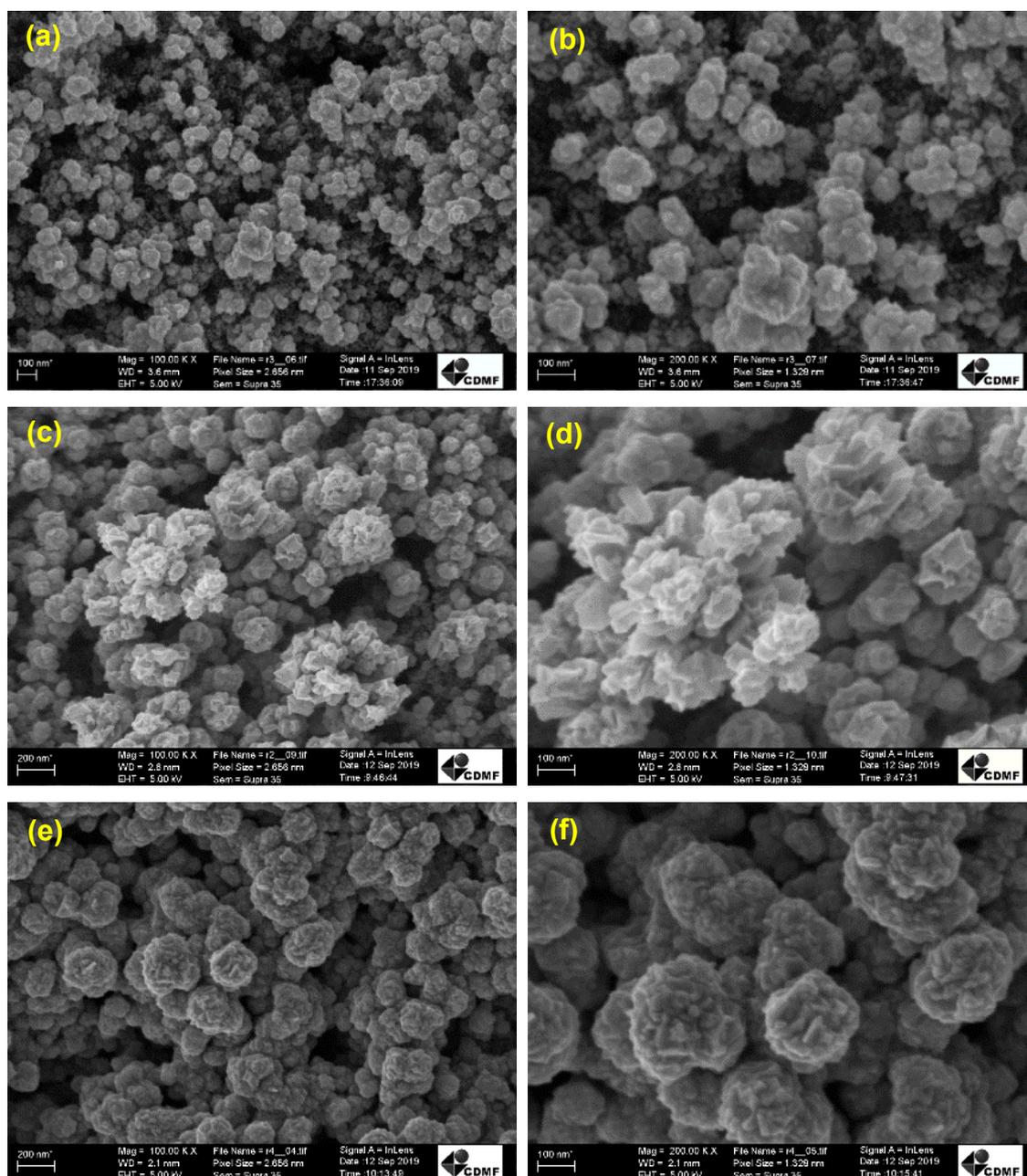


Figura 5.23 – Micrografias dos eletrodépósitos de Pd sobre a camada difusora modificada obtidos na condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (a) e (b) 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (c) e (d) e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} (e) e (f). Todos obtidos na presença de ultrassom (experimentos 3, 1 e 4). Ampliação 100000 e 200000x.

As micrografias (c), (e) e (d), (f) praticamente apresentam a mesma morfologia e tamanho de aglomerados parecidos o que justifica essas referidas condições apresentarem valores de ASEA próximos. Já nas micrografias (a) e (b), embora a morfologia seja a mesma, o tamanho dos aglomerados é menor em relação as outras condições, o que justifica o maior valor de ASEA encontrado para essa condição.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS ELETRODOS OBTIDOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE ULTRASSOM

A caracterização estrutural dos materiais obtidos nas condições fornecedoras dos maiores valores (300 NCD, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{Pd}^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US), valores intermediários (300 NCD, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{Pd}^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) de ASEA e da camada difusora modificada na ausência de eletrodepósitos de Pd foi feita através da técnica de difração de raio-X (DRX).

Na caracterização da camada difusora modificada não se observa picos correspondentes ao material catalítico, sendo identificado apenas o perfil de material amorfo correspondente ao substrato carbonáceo. Assim sendo, o difratograma correspondente a essa camada foi utilizado como referência (Branco) para análise dos eletrodos obtidos nas outras condições.

Na Figura 5.24 estão representados os difratogramas de raios-X do eletrodo obtido na condição fornecedora dos maiores valores de ASEA (300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3}$, na presença de US), do material utilizado como referência, assim como das fases cristalinas presentes nesse material.

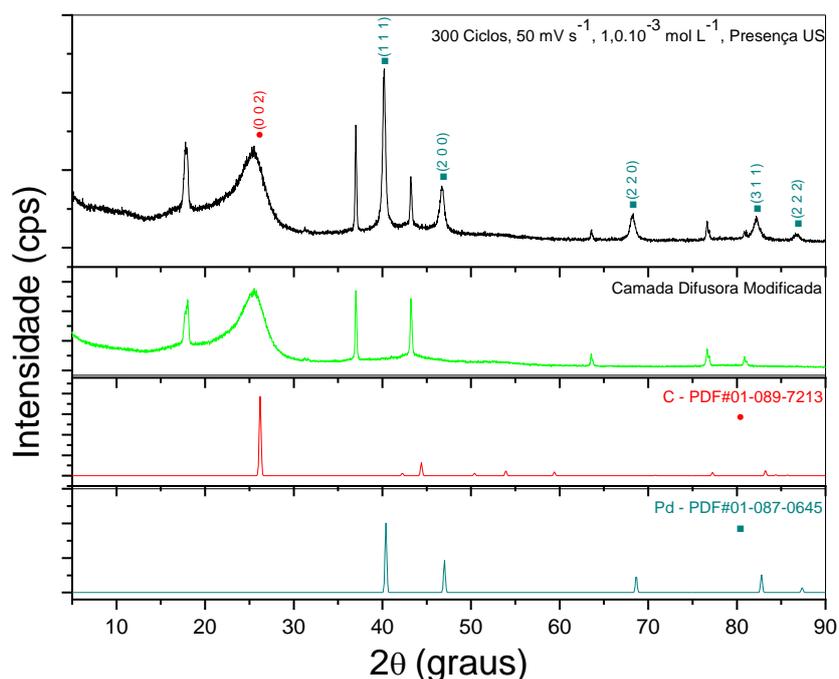


Figura 5.24 – Difratoogramas de raios-X do eletrodo obtido na condição de maior valor de ASEA (300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) e do material de referência e dos padrões.

O perfil cristalográfico do material obtido nessa condição pode ser observado na Figura 5.24, estando presentes regiões correspondentes a perfis de sólidos amorfos e cristalinos. Através da técnica foi possível a identificação de uma estrutura de material carbonáceo amorfo semelhante a camada difusora modificada utilizada como branco. Também foi possível a identificação das fases cristalinas de C (PDF#01-089-7213) e Pd com estrutura cristalina cúbica (PDF#01-087-0645). Esta estrutura também foi encontrada no trabalho de Salomé et al. [38]. Uma análise semi-quantitativa a partir dos difratogramas também foi feita, utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus*. Os resultados estão representados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes no eletrodo obtido a 300 Ciclos, 50 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³ mol L⁻¹, na presença de ultrassom.

Fase	Teor (%)
C	79
Pd	21

Na Tabela 5.3 foi possível constatar que as principais fases presentes no eletrodo obtido nessa condição foram o carbono que corresponde ao material de suporte, e o paládio metálico. O paládio metálico está presente em uma porcentagem estimada de 21%.

Na Figura 5.25 estão representados os difratogramas de raios-X do eletrodo obtido na condição fornecedora dos valores intermediários de ASEA (300 Ciclos, 100 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³, com US), bem como do material de referência e das fases cristalinas presentes nesse material.

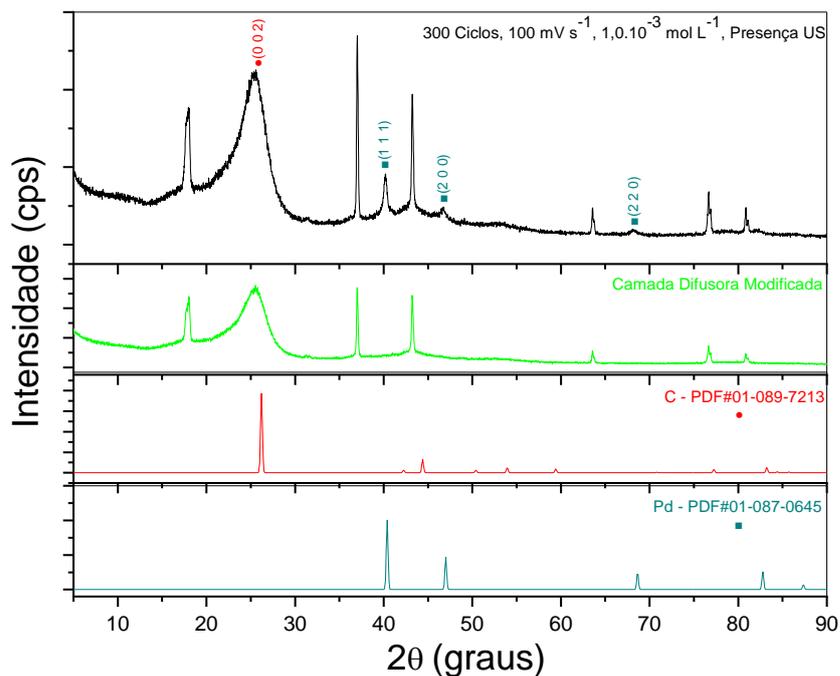


Figura 5.25 – Difratoogramas de raios-X do eletrodo obtido na condição de valor intermediário de ASEA (300 Ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) e dos padrões.

Na Figura 5.25 está representado o perfil cristalográfico do material obtido nessa condição, sendo também observado regiões correspondentes aos sólidos amorfos e cristalinos. Nesse eletrodo, também pode ser identificado um perfil de material amorfo semelhante ao material utilizado como referência. As fases cristalinas correspondentes ao C (PDF#01-089-7213) e ao Pd com estrutura cristalina cúbica (PDF#01-089-4897) também foram identificadas. A análise semi-quantitativa também foi feita utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus*, estando os resultados apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes no eletrodo obtido a 300 Ciclos, 100 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³ mol L⁻¹, na presença de ultrassom.

Fase	Teor (%)
C	93
Pd	7

Também foi possível observar que a fase principal presente é o carbono correspondente ao material de suporte, sendo seguido paládio metálico. O paládio metálico nesse eletrodo apresentou um teor estimado de 7%.

Comparativamente, embora os perfis dos difratogramas sejam semelhantes, os teores das fases de paládio dos eletrodos obtidos nessas diferentes condições são significativamente diferentes, com a condição fornecedora de maior ASEA apresentando maior teor da fase de Pd. Esse resultado foi condizente com o resultado apresentado pelo planejamento fatorial, na qual menores velocidades possibilitam um maior tempo de eletrodeposição e, portanto, de maior contato com o ultrassom. Entretanto, é importante destacar que o maior teor da fase relacionada ao material catalítico, não necessariamente, implica em maiores ASEA, pois foi a morfologia do material, que está associada a distribuição e ao tamanho dos aglomerados, o principal fator que afetou o aumento ou diminuição da ASEA. Portanto, a condição 300 ciclos, a 50 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³ mol L⁻¹, na presença de ultrassom, apresentou os maiores valores de teor de Pd e ASEA.

5.5 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE Pd

A identificação da composição, assim como a quantificação dos componentes presentes nos eletrodos obtidos nas condições fornecedoras dos maiores e intermediários valores de ASEA (300 NCD, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{Pd}^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com US; 300 NCD, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{Pd}^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com US, respectivamente) foram feitas a partir das análises de EDS desses materiais.

Na Figura 5.26 e na Tabela 5.5 estão representados o espectro de EDS do material de eletrodo fornecedor da maior ASEA e os parâmetros de composição da amostra, respectivamente.

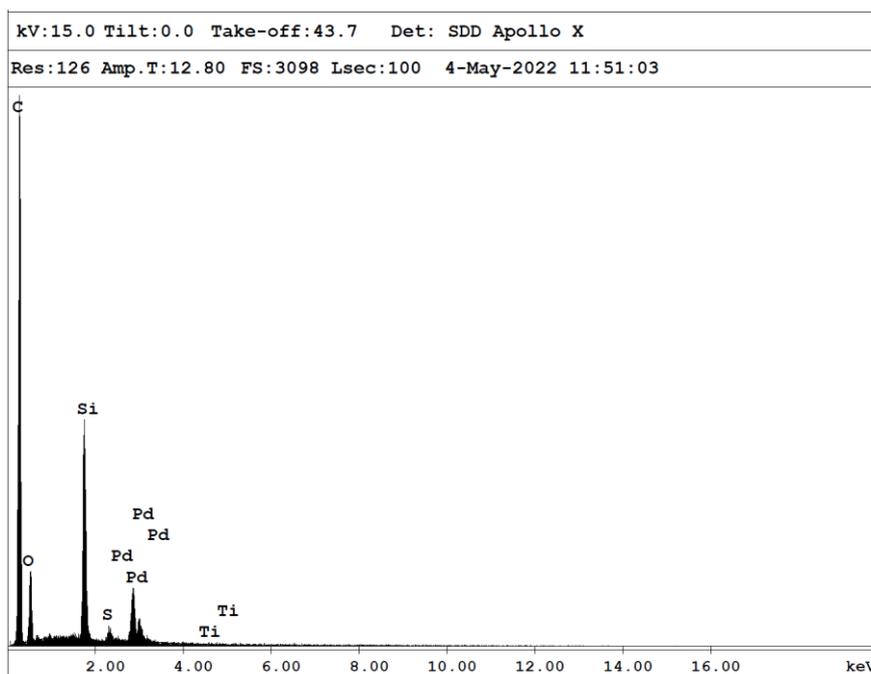


Figura 5.26 – Espectro de EDS do eletrodo obtido na condição fornecedora de maior valor de ASEA (300 Ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US).

Tabela 5.5 – Tabela correspondente aos parâmetros de composição da amostra de maior valor de ASEA.

Elemento	Wt. %	At. %
C K	61,16	79,50
O K	10,80	10,54
Si K	13,41	7,46
S K	0,98	0,48
PdL	13,54	1,99
Ti K	0,10	0,03
Total	100,00	100,00

Nesse espectro é possível observar um pico intenso correspondente ao carbono, sendo esse o material de suporte da camada catalítica, estando presente em maior quantidade. Outros picos correspondentes ao Si e ao S estão presentes no espectro, estando esses relacionados ao próprio equipamento e ao processo de fabricação do tecido de carbono, respectivamente. Os demais picos presentes são correspondentes ao Pd, O e Ti. O Pd é o material presente na camada catalítica desses eletrodos, estando presente dois picos de Pd.

Já a presença do oxigênio poderia ser o indicativo da formação de óxidos, como por exemplo o óxido de paládio; contudo, o mesmo não foi constatado na análise de DRX, podendo-se inferir que a sua presença pode estar relacionada a interações na superfície do material carbonáceo e/ou ao Pd. Picos de menor intensidade relacionados ao Ti estão presentes, podendo estar relacionados a presença de pequenas impurezas no material, já que a utilização de uma ponteira de titânio foi feita para a sonicação da solução de Pd durante a síntese desses eletrodos. Os valores de porcentagem mássica e atômica também estão representados na Tabela 5.5, com o carbono apresentando maiores valores. O Pd apresentou os valores de porcentagem mássica e atômica de 13,54% e 1,99%, respectivamente.

Na Figura 5.27 e na Tabela 5.6 estão representados o espectro de EDS e os parâmetros de composição do eletrodo obtido na condição fornecedora de valor intermediário de ASEA.

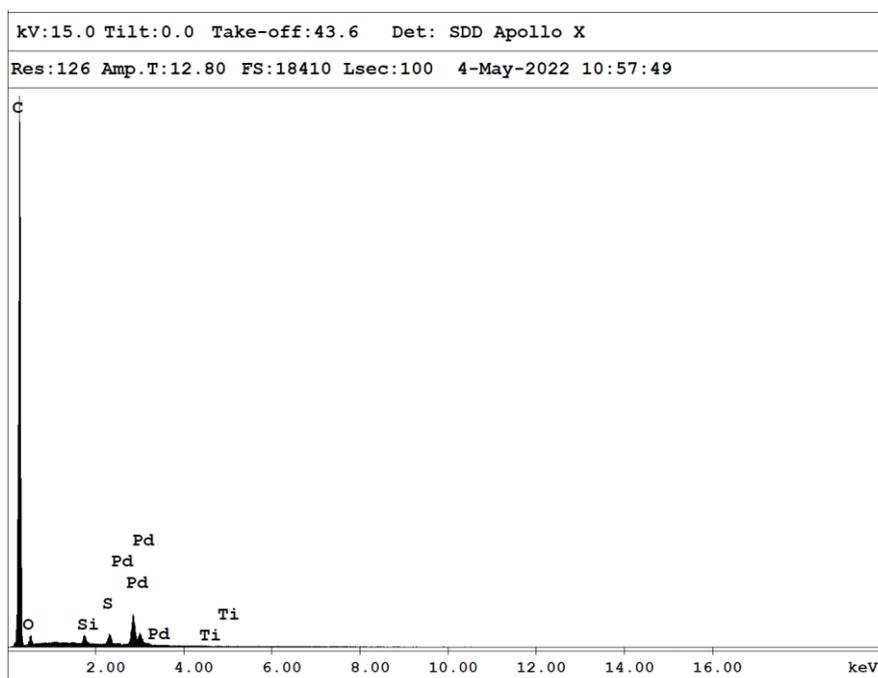


Figura 5.27 – Espectro de EDS do eletrodo obtido na condição fornecedora de valor intermediário de ASEA (300 Ciclos, 100 mV s⁻¹, 1,0.10⁻³ mol L⁻¹, com US).

Tabela 5.6 – Tabela correspondente aos parâmetros de composição da amostra de valor intermediário de ASEA.

Elemento	Wt. %	At. %
C K	76,79	93,13
O K	3,45	3,14
Si K	1,24	0,64
S K	1,74	0,79
PdL	16,79	2,30
Ti K	0,00	0,00
Total	100,0	100,0

Na Figura 5.27, também pode ser observado um pico intenso relacionado ao carbono, que é o material de suporte do catalisador de Pd. Picos de S e Si também estão presentes na amostra, estando relacionados ao processo de confecção do tecido carbonáceo. Dois picos de Pd também estão presentes nesse eletrodo. O pico de oxigênio presente também poderia indicar a formação de óxidos, mas a análise de DRX também não constatou a presença de óxidos, podendo esse pico ser atribuído a interação do oxigênio com o material carbonáceo e/ou ao Pd. Da mesma forma que na amostra anterior, pequenos picos de Ti estão presentes indicando a presença de pequenas impurezas, podendo também ser atribuídas a utilização de uma ponteira de titânio empregada no processo de sonicação da solução durante a fabricação desses eletrodos. A Tabela de parâmetros de composição (Tabela 5.6) indica as porcentagens mássica e atômica desses componentes, com o carbono também apresentando os maiores valores. O paládio apresentou valores de porcentagem mássica e atômica de 16,79% e 2,30%, respectivamente.

Comparando os teores de Pd presentes nos eletrodos obtidos nas condições apresentadas, a partir das porcentagens mássica e atômica, verifica-se que a condição intermediária (300 Ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US) forneceu os maiores valores para o Pd.

Entretanto, as impurezas presentes nos materiais obtidos nas duas condições aparecem em diferentes proporções. Considerando somente as porcentagens atômicas e mássicas para o Pd e o C, e recalculando essas grandezas para essas condições, os valores obtidos são de 2,50% e 22,14% para a condição de 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US e 2,47% e 21,86% para a condição de 300 ciclos, 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de US.

Embora as diferenças dos valores não sejam muito elevadas, esse resultado está de acordo com o observado na análise semi-quantitativa realizada por DRX. Contudo na análise feita no *software X'Pert HighScore Plus*, foi feita uma estimativa dos teores das fases cristalográficas, enquanto a análise de EDS foi utilizada para a determinação da composição elementar. Entretanto, conforme discutido no item anterior, um dos principais aspectos relacionados ao ganho de ASEA foi o tamanho e a distribuição dos eletrodepósitos de Pd. A

condição intermediária apresentou tamanho maiores de aglomerados e a sua distribuição foi menos homogênea comparativamente a condição fornecedora de maior ASEA. Assim a condição de 300 ciclos, a 50 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de ultrassom, desprezando-se as impurezas, apresentou maiores valores de porcentagem mássica e atômica, sendo também a fornecedora do maior valor de ASEA por apresentar morfologia mais favorável ao ganho de área superficial eletroquimicamente ativa.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível avaliar o efeito do uso do ultrassom no processo de eletrodeposição de Pd sobre camadas difusoras modificadas, empregando técnicas de planejamento experimental, correlacionando as diferenças morfológicas dos eletrodepósitos obtidos com o comportamento eletroquímico.

Os resultados apresentados indicaram que a utilização do planejamento fatorial completo 2^4 foi uma alternativa interessante para esse tipo de sistema, possibilitando a otimização do processo de eletrodeposição de Pd sobre esse tipo de camada. Através desse planejamento foi estabelecida a condição de eletrodeposição que forneceu os maiores valores de ASEA. Esta condição usa 300 ciclos, a 50 mV s^{-1} , $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} , na presença de ultrassom. Também ficou evidente que o emprego das condições de 300 ciclos, a 100 mV s^{-1} , $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} e 300 ciclos, 50 mV s^{-1} , $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pd^{+2} , ambos na presença de ultrassom, são capazes de oferecer materiais com valores consideráveis de ASEA. Todas as variáveis estudadas foram significativas, com o ultrassom apresentando a maior significância. O emprego da técnica ANOVA-PCA para a análise do conjunto de resultados obtidos, permitiu estabelecer que o ultrassom e o número de ciclos de deposição são as variáveis que mais influenciam nos perfis dos voltamogramas, especialmente na intensidade dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio.

Através das análises estruturais e morfológicas foi possível constatar que diferentes estruturas e morfologias são observadas com a mudança das condições experimentais, com as mesmas afetando diretamente o comportamento eletroquímico dos materiais obtidos. Concluiu-se que o ultrassom afeta significativamente a morfologia e a estrutura do material. O seu uso aumenta a definição dos perfis voltamétricos, pelo aumento das correntes associadas aos processos redox do Pd em meio ácido. Em todas as condições avaliadas, a aplicação do ultrassom forneceu um ganho considerável na ASEA, indicando que o ultrassom é uma ferramenta promissora na obtenção de

eletrodepósitos metálicos e pode ser uma alternativa interessante para obtenção de EDGs mais eficientes com quantidades otimizadas do catalisador.

Outro ponto importante, foi o ineditismo da proposta apresentada, principalmente no emprego do ultrassom nesse tipo de sistema e as análises estatísticas realizadas com ênfase à técnica ANOVA-PCA. Outros fatores, relacionados ao uso ultrassom, podem ser explorados futuramente como a potência, frequência e o modo de sonicação, por exemplo. Portanto, as técnicas eletroquímicas empregadas em conjunto com o ultrassom se apresentam como uma alternativa interessante para a obtenção de eletrodos de difusão gasosa baseados em Pd para a aplicação em sistemas de conversão de energia.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

-
- 1 - ACAR C., DINCER I.; Hydrogen Energy Conversion Systems. **Comprehensive Energy Systems**, 2018, Vol. 4, p. 948 – 983.
 - 2 - LI S., ZHENG H., ZHENG Y., TIAN J., JING T, CHANG J.-S, HO S.-H.; Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019, 44, p. 14266 – 14278.
 - 3 - AYODELE B. V., ABDULLAH T. A. R. B. T., ALSAFFAR M. A., MUSTAPA S. I., SALLEH S. F.; Recent advances in renewable hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass-derived glycerol: Overview of prospects and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019 - *In press, corrected proof*.
 - 4 - MORADI R., GROTH K. M.; Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019, 44, p. 12250 – 12269.
 - 5 - KOJIMA Y.; Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019, 44, p. 18179 – 18192.
 - 6 - LINARDI M.; Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível, 1ª ed., ArtLiber: São Paulo, 2010.
 - 7 - WENDT H., GÖTZ M., LINARDI M.; TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL. **Química Nova**, São Paulo, 2000, vol. 23, N. 4, p. 538 – 546.
 - 8 - PENG B., CHEN J.; Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. **Coordination Chemistry Reviews**. 2009, 253, p. 2805 – 2813.

9 - FU J., DETSI E., DE HOSSON J.T.W.; Recent advances in nanoporous materials for renewable energy resources conversion into fuels. **Surface & Coatings Technology**. 2018, 347, p. 320 – 336.

10 - ZINOLA C. F.; Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2010, 349, p. 645.

11 - FERNANDES, V. C., CUNHA E. F., DRECH, M. A., SANTIAGO E. I., DOUBEK G., BONIFÁCIO R. N., LINARDI M.; DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA CONFECÇÃO DE ELETRODOS E CONJUNTOS ELETRODO-MEMBRANA-ELETRODO (MEA) POR IMPRESSÃO À TELA PARA APLICAÇÃO EM MÓDULOS DE POTÊNCIA DE CÉLULAS PEMFC. **Química Nova**, São Paulo, 2012, Vol.35, N. 4, p.775 – 779.

12 - LIN J. F., WERTZ J., AHMAD R., THOMMES M., KANNAN A. M.; Effect of carbon paper substrate of the gas diffusion layer on the performance of proton exchange membrane fuel cell. **Electrochimica Acta**. 2010, 55, p. 2746 – 2751.

13 - HEZARJARIBI M., JAHANSHAHI M., RAHIMPOUR A., YALDAGARD M.; Gas diffusion electrode based on electrospun Pani/CNF nanofibers hybrid for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) applications. **Applied Surface Science**. 2014, 295, p. 144 – 149.

14 - LAOUN B., KASAT H. A., AHMAD R., KANNAN A. M.; Gas diffusion layer development using design of experiments for the optimization of a proton exchange membrane fuel cell performance. **Energy**. 2018, 151, p. 689 – 695.

15 - KAURA P., VERMAA G., SEKHON S.S.; Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. **Progress in Materials Science**. 2019, 102, p. 1 – 71.

16 - LEE E., MURTHY A., MANTHIRAM A.; Carbon-supported Pt nanoparticles prepared by a modified borohydride reduction method: Effect on the particle

morphology and catalytic activity for CO_{ad} and methanol electro-oxidation. **Electrochemistry Communications**. 2011, 13, p. 480 – 483.

17 - OLIVEIRA NETO, A.; **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.

18 - BÖNNEMANN H.; BRIJOUX W.; BRINKMANN R.; DINJUS E.; JOUBEN T.; KORALL B.; Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 1991, 30, p. 1312 – 1314.

19 - ZHU W., KU D., ZHENG J. P., LIANG Z., WANG B., ZHANG C., WALSH S., AU G., PLICHT E. J.; Bucky-paper-based catalytic electrodes for improving platinum utilization and PEMFC's performance. **Electrochimica Acta**. 2010, 55, p. 2555 – 2560.

20 - GATES, B. C.; **Catalytic Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1992, cap. 6, p. 378.

21 - TICIANELLI E. A., CAMARA G. A., SANTOS L. G. R. A.; ELETROCATÁLISE DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE HIDROGÊNIO E DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO. **Química Nova**, São Paulo, 2005, N. 4, p. 664 – 669.

22 - ZHAO W., YANG Y., ZHANG H.; Electrodeposition preparation of highly dispersed Pt/HxWO₃ composite catalysts for PEMFCs. **Electrochimica Acta**. 2013, 99, p. 273 – 277.

23 - BARD A. J., FAULKNER L. R.; **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**. Ed. John Wiley & Sons, 1980.

24 - BRETT A. M. O.; BRETT C. M. A.; **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford University Press, 1993.

25 - BOCKRIS J. O'M., REDDY A. K. M.; Modern Electrochemistry, vols. 1 e 2, Ed. Plenum Press, 1970.

26 - TICIANELLI E. A., GONZALEZ E. R.; Eletroquímica Princípios e Aplicações, Ed. USP, 2005.

27 - SUI S., WEI Z., SU K., HE A., WANG X., SU Y., HOU X., RAFFET S., DU S.; Pt nanowire growth induced by Pt nanoparticles application of the cathodes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**. 2018, 43, p. 20041 – 20049.

28 - YE F., WANG Z., XU C., YUAN M., LIU P., YANG W., LIU C.; Mechanism and kinetic study of pulse electrodeposition process of Pt/C catalysts for fuel cells. **Renewable Energy**, 2020, 145, p. 514 – 520.

29 - KIM D.-K., KIM H., PARK H., OH S., AHN S. H., KIM H.-J., KIM S.-K.; Performance enhancement of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells using Pt pulse electrodeposition. **Journal of Power Sources**, 2019, 438, 227022.

30 - YE F., XU C., LIU C., YUAN M., WANG Z., DU X., LEE J. K.; Effect of pulse electrodeposition parameters on electrocatalytic the activity of methanol oxidation and morphology of Pt/C catalyst for direct methanol fuel cells. **Energy Conversion and Management**. 2018, 160, p. 85 – 92.

31 - RUENGGIT C., TANTAVICHET N.; Influence of gas diffusion layer on Pt catalyst prepared by electrodeposition for proton exchange membrane fuel cells. **Thin Solid Films**. 2017, 636, p. 116 – 126.

32 - MARTÍN A.J., CHAPARRO A.M., GALLARDO B., FOLGADO M.A., DAZA L.; Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition. **Journal of Power Sources**, 2009, 192, p. 14 – 20.

33 - LERTVIRIYAPAISAN S., TANTAVICHET N.; Sublayers for Pt catalyst electrodeposition electrodes in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2010, 35, p. 10464 – 10471.

34 - TAYLOR E. J., ANDERSON E. B., VILAMBI N. R. K., J.; Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. **Journal Electrochemical Society**, 1992, 139, N 5.

35 - SIMONOV A. N., CHERSTIOUK O. V., VASSILIEV S. Y., ZAIKOVSKII V. I., FILATOV A. Y., RUDINA N. A., SAVINOVA E.R., TSIRLINA G. A.; Potentiostatic electrodeposition of Pt on GC and on HOPG at low loadings: Analysis of the deposition transients and the structure of Pt deposits. **Electrochimica Acta**. 2014, 150, p. 279 – 289.

36 - ZHANG L., CHANG Q., CHEN H., SHAO M.; Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**. 2016, 29, p. 198 – 219.

37 - JI H., LI M., WANG Y., GAO F.; Electrodeposition of graphene-supported PdPt nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity. **Electrochemistry Communications**. 2012, 24, p. 17 – 20.

38 - SALOMÉ S., REGO R., QUEREJETA A., ALCAIDE F., OLIVEIRA M. C.; An electrochemical route to prepare Pd nanostructures on a gas diffusion substrate for a PEMFC. **Electrochimica Acta**, 2013, 106, p. 516 – 524.

39 - MANIAM K. K., MUTHUKUMAR V., CHETTY R.; Electrodeposition of dendritic palladium nanostructures on carbon support for direct formic acid fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016, p. 1 – 8.

40 - HSIEH C.-T., LIU Y.-Y., ROY A. K.; Pulse electrodeposited Pd nanoclusters on graphene-based electrodes for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, 2012, 64, p. 205 – 210.

41 - LIU S., LIU R., WU Y., WEI Y., FANG B.; Study on Electrochemical Properties of Palladium in Nitric Acid Medium. **Energy Procedia**, 2013, 39, p. 387 – 395.

42 - CHO Y.-H., CHOI B., CHO Y.-H., PARK H.-S, SUNG Y.-E.; Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. **Electrochemistry Communications**. 2007, 9, p. 378 – 381.

43 - ZHOU Z.-M., SHAO Z.-H., QIN X.-P., CHEN X.-G., WEI Z.-D., YI B.-L.; Durability study of Pt–Pd/C as PEMFC cathode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2010, 35, p. 1719 – 1726.

44 - CHO Y.-H., CHO Y.-H., LIM J. M., PARK H.-Y., JUNG N., AHN M., CHOE H., SUNG Y.-E.; Performance of membrane electrode assemblies using PdPt alloy as anode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2012, 37, p. 5884 – 5890.

45 - REGO R., OLIVEIRA C., VELÁZQUEZ A., CABOT P.-L.; A new route to prepare carbon paper-supported Pd catalyst for oxygen reduction reaction. **Electrochemistry Communications**, 2010, 12, p. 745 – 748.

46 - PISE M. T., SRINIVAS S., CHATTERJEE A., KASHYAP B. P., SINGH R. N., TATIPARTI S. S. V.; Influence of surface condition on the current densities rendering nucleation loop during cyclic voltammetry for electrodeposition of Pd thin films. **Surfaces and Interfaces**. 2020, 20, p. 100525.

47 - JUÁREZ-MARMOLEJO L., MALDONADO-TEODOCIO B., MONTES DE OCA-YEMHA M. G., ROMERO-ROMO M., ARCE-ESTRADA E. M., EZETA-MEJÍA A., RAMÍREZ-SILVA M. T., MOSTANY J., PALOMAR-PARDAVÉ M.; Electrocatalytic oxidation of formic acid by palladium nanoparticles electrochemically synthesized from a deep eutectic solvent. **Catalysis Today**. 2021, In press, p. 1 – 8.

48 - POLLET B. G.; Power Ultrasound in Electrochemistry From Versatile Laboratory Tool to Engineering Solution. 1^a ed, Jhon Wiley & Sons: The University of Birmingham Edgbaston, United Kingdom – 2012.

49 - POLLET B. G.; The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2010, 35, p. 11986 – 12004.

50 - ISLAM M. H., PAUL M. T. Y., BURHEIM O. S., POLLET B. G.; Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials. **Ultrasonics – Sonochemistry**. 2019, 59, 104711.

51 - SONG J., XIAO Z., JIANG Y., ABDELHAFIZ A. A., CHANG I, ZENG J.; Surfactant-free room temperature synthesis of PdxPty/C assisted by ultrasonication as highly active and stable catalysts for formic acid oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019, 44, p. 11655 – 11663.

52 - MILLINGTON B., WHIPPLE V., POLLET B. G.; A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique. **Journal of Power Sources**. 2011, 196, p. 8500 – 8508.

53 - SU H., JAO T.-C., BARRON O., POLLET B. G., PASUPATHI S.; Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique; **Journal of Power Sources**. 2014, 267, p. 155 – 159.

54 - KIM Y., KARUPPANNAN M., SUNG Y.-E., LIM T., KWON O. J.; Direct formation of Pt catalyst on gas diffusion layer using sonochemical deposition method for the application in polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2018, 43, p. 10431 – 10439.

55 - POLLET B. G., VALZER E. F., CURNICK O. J.; Platinum sonoelectrodeposition on glassy carbon and gas diffusion layer electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2011, 36, p. 6248 – 6258.

56 - POLLET B. G., GOH J. T. E.; The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks. **Electrochimica Acta**. 2014, 128, p. 292 – 303.

57 - KAROUSOS D. S., DESDENAKIS K. I., SAKKAS P. M., SOURKOUNI G., POLLET B. G., ARGIRUSIS C.; Sonoelectrochemical one-pot synthesis of Pt – Carbon black nanocomposite PEMFC electrocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**. 2017, 35, p. 591 – 597.

58 - SHI J.-J., ZHU J.-J.; Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols. **Electrochimica Acta**. 2011, 56, p. 6008 – 6013.

59 - ZAPATA-FERNÁNDEZ J. R., GOCHI-PONCE Y., SALAZAR-GASTÉLUM M. I., REYNOSO-SOTO E. A., PARAGUAY-DELGADO F., LIN S. W., FÉLIX-NAVARRO R. M.; Ultrasonic-assisted galvanic displacement synthesis of PtePd/MWCNT for enhanced oxygen reduction reaction: Effect of Pt concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2017, 42, p. 9806 – 9815.

60 - FERREIRA S. L. C.; Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos, 1ª ed., Vento Leste: Salvador/BA – 2015.

61 - BROWN S. D., JR JR BEAR R. S.; Chemometric Techiques in Electrochemistry: A Critical Review. **Analytical Chemistry**, 2006, 24, p. 99 – 131.

62 - NETO B. B., SCARMINIO I. S., BRUNS R. E.; Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento para indústria, 2ª ed., UNICAMP: Campinas/SP – 2003.

63 - BOX G. E. P., HUNTER W. G., HUNTER J. S.; Statistic for Experiments An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Bulding, 1ª ed, John Wiley & Sons, Inc. New York – 1978.

64 - SAN F. G. B., DURSUN S., YAZICI M. S.; Optimization of the PEMFC operating parameters for cathode in the presence of PtCo/CVD graphene using factorial design. **International Journal of Energy Research**, 2019, 43, p. 4506 – 4.519.

65 - VUPPALA R. K. S. S., CHAEDIR B. A., JIANG L., CHEN L., AZIZ M., SASMITO A. P.; Optimization of Membrane Electrode Assembly of PEM Fuel Cell by Response Surface Method. **Molecules**, 2019, 24, 3097.

66 - BARATI S., GHAZI M. M., KHOSHANDAM B.; Study of effective parameters for the polarization characterization of PEMFCs sensitivity analysis and numerical simulation. **Korean Journal Chemical Engineers**, 2019, 36, p. 146 – 156.

67 - MOÇOTÉGUY P., LUDWIG B., STEINER N. Y.; Application of current steps and design of experiments methodology to the detection of water management faults in a proton exchange membrane fuel cell stack. **Journal of Power Source**, 2016, 303, p. 126 – 136.

68 - CHENG S. - J., MIAO J. - M., WU S. - J.; Investigating the effects of operational factors on PEMFC performance based on CFD simulations using a three-level full-factorial design. **Renewable Energy**, 2012, 39, p. 250 – 260.

69 - SAREMBAUDA J., PINTO R., RUTLEDGE D. N., FEINBERG M.; Application of the ANOVA-PCA method to stability studies of reference materials. **Analytica Chimica Acta**. 2007, 603, p. 147 – 154.

70 - CLIMACO-PINTO R., BARROS A. S., LOCQUET N., SCHMIDTKE L., RUTLEDGE D. N.; Improving the detection of significant factors using ANOVA-PCA by selective reduction of residual variability. **Analytica Chimica Acta**. 2009, 653, p. 131 – 142.

71 - ZWANENBURG G., HOEFSLOOT H. C. J., WESTERHUIS J. A., JANSEN J. J., SMILDE A. K.; ANOVA–principal component analysis and ANOVA–simultaneous component analysis: a comparison. **Journal of Chemometric.** 2011, 25, p. 561 – 567.

72 - HARRINGTON P. B., VIEIRA N. E., ESPINOZA J., NIEN J. K., ROMERO R., YERGEY A. L.; Analysis of variance–principal component analysis: A soft tool for proteomic discovery. **Analytica Chimica Acta.** 2005, 544, p. 118 – 127.

73 - PINTO L., LEMOS S. G.; Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel. **Microchemical Journal.** 2013, 110, p. 417 – 424.

74 - SHAO M., ODELL J. H., CHOI S., XIA Y.; Electrochemical surface area measurement of platinum and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications.** 2013, 31, p. 46 – 48.

75 - SILVA C. D., CORRADINI P. G., MASCARO L. H., LEMOS S., PEREIRA E. C.; Using a multiway chemometric tool in the evaluation of electro-oxidation mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 2019, 855, p. 113598.