MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS –PPGE3M

ELETRODO BIFUNCIONAL OBTIDO VIA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA (PEO) PARA ELETRÓLISE HÍBRIDA: VALORIZAÇÃO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

MATHEUS DA SILVA BULLMANN

PORTO ALEGRE

2026

Matheus da Silva Bullmann

ELETRODO BIFUNCIONAL OBTIDO VIA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA (PEO) PARA ELETRÓLISE HÍBRIDA: VALORIZAÇÃO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M (UFRGS), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência de Materiais

Orientadora: Prof. Drª. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez

Porto Alegre

2026

Matheus da Silva Bullmann

ELETRODO BIFUNCIONAL OBTIDO VIA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA (PEO) PARA ELETRÓLISE HÍBRIDA: VALORIZAÇÃO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M (UFRGS), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência de Materiais

Orientadora: Prof. Drª. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Drª. Célia de Fraga Malfatti – Orientadora (UFRGS)

_____

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez – Coorientador (UDELAR)

_____

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (PPGE3M/UFRGS)

_____

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel (IQ/UFRGS)

_____

Dr. Eduardo Pitthan Filho (Universidade de Uppsala)

_____

Drª. Eva Chinarro (ICV)

_____

Drª. Gisele Aparecida Amaral Labat (INPE)

_____

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni – Coordenador do PPGE3M (UFRGS)

_____

Agradecimentos

Agradeço a toda a minha família, em especial à minha mãe Claudia Rosana e ao meu avô Alceno da Silva, pelo incentivo, amor e carinho durante todos esses anos de dedicação aos estudos.

À Luísa Wesolowski, por todo apoio e companheirismo durante o período de doutorado, além da revisão e formatação dessa tese.

Agradeço à minha orientadora, Prof.ª Dr.ª Célia de Fraga Malfatti, pelas oportunidades e constante incentivo às minhas ideias, propostas e formas de execução desse projeto.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez, pelo conhecimento e orientação repassados, que viraram a base desse trabalho, e pelos conselhos fora do conteúdo acadêmico.

Aos meus colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), por todo suporte, aprendizado e auxílio, em especial para Kennedy, Louise, Jerusa, Victor e Leandro. Às alunas de iniciação científica, Morgana, Milena e Beatriz, que me auxiliaram durante as execuções das atividades laboratoriais.

Ao Prof. Dr. Daniel Weibel e ao Dr. Cláudio Backes, do Instituto de Química da UFRGS, pelo auxílio nas análises de quantificação de hidrogênio, discussões e conhecimentos de química compartilhados.

Aos professores do Instituto de Física, Dr. Antonio Marcos Helgueira de Andrade, pelas análises de DRX, e ao Dr. Fabiano Bernardi, pelas análises de XPS.

Ao Dr. Eduardo Pitthan e à Universidade de Uppsala, pelas análises e discussões nas caracterizações dos materiais por RBS e ToF-ERDA.

À Dr.ª Eva Chinarro e toda a equipe do Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), da Universidad Autónoma de Madrid, que me receberam de forma esplêndida durante o período de doutorado sanduíche e pela oportunidade de expandir minha visão de mundo e de ciência.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento das amostras de nióbio metálico utilizadas neste trabalho.

À Universidad de la República (UDELAR), pela colaboração técnica e científica.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), por toda a estrutura e condição de realizar ciência a nível mundial.

À CAPES PROEX (88881.844968/2023-01) pela oportunidade e pelo auxílio financeiro durante a realização do período de doutorado sanduíche através do programa PDSE (88881.982510/2024-01) – Código de Financiamento 001.

Ao CNPq, pelo fomento financeiro durante toda a pesquisa (projeto 405721/2022-6) e pelas bolsas concedidas (350561/2023-0 e 351266/2025-9).

RESUMO

Este trabalho descreve um eletrodo bifuncional autossustentado de $Pt/SnO_2/Nb_2O_5/Nb$, com um cocatalisador sintetizado por meio da Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO) para a produção de hidrogênio (H_2) via eletrólise híbrida de álcoois derivados de resíduos/biomassa. As caracterizações obtidas por MEV/FEG-EDS destacaram a formação de uma morfologia de coral na superfície do suporte de óxido, sendo que, em dois segundos, a otimização dos parâmetros de PEO minimizou a barreira dielétrica do revestimento desenvolvido sobre o nióbio metálico. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) mostraram que o suporte de óxido favorece a formação do estado de oxidação Pt^0 durante a síntese solvotermal. A caracterização eletroquímica com três eletrodos demonstrou desempenhos distintos dependendo do álcool utilizado, com um potencial de início (E_{onset}) baixo de 260 mV para o etanol e com uma densidade de corrente máxima de 312 mA $mgPt^{-1}$ para o etilenoglicol. O eletrodo também exibiu uma reação de evolução de hidrogênio eficiente (E_{onset} em -38 mV e uma inclinação de Tafel de 43,16 mV dec^{-1}). Em uma configuração de dois eletrodos (*full cell*) sem membrana, o etilenoglicol se mostrou o mais produtivo (13,0 μmol h^{-1} de H_2), o glicerol o mais seletivo (95,4% de eficiência faradaica) e o etanol o mais eficiente em termos energéticos, exigindo um consumo específico de energia de 31,2 kWh kg^{-1} de H_2. A espectroscopia infravermelha *in situ* (ATR-FTIR) elucidou os mecanismos de eletrooxidação específicos para cada composto e revelou que um efeito sinérgico entre a Pt e o suporte de óxido mitiga o envenenamento por CO_{ads} nos sítios ativos do catalisador. Esses resultados oferecem uma abordagem versátil para a valorização de biomassa/resíduos, apoiando uma economia circular e a desfossilização global.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO); Eletrólise híbrida; Reação de evolução de hidrogênio; Hidrogênio verde; Eletrooxidação de álcool; Eletrodo bifuncional; Valorização derivada de biomassa.

ABSTRACT

This work describes a self-supporting bifunctional $Pt/SnO_2/Nb_2O_5/Nb$ electrocatalyst, synthesized via Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for hydrogen (H_2) production via hybrid electrolysis of biomass-derived alcohols. SEM/FEG-EDS characterizations highlighted the formation of a coral-like morphology on the coating surface, and the optimization of PEO parameters minimized the dielectric barrier of the oxide support developed on metallic niobium in 2 seconds. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses showed that the oxide support favors the active phase Pt^0. Electrochemical characterization with three electrodes demonstrated distinct alcohol-dependent performance, with a low start potential (E_{onset}) of 260 mV for ethanol and a maximum current density of 312 mA $mgPt^{-1}$ for ethylene glycol. The electrocatalyst also exhibited an efficient hydrogen evolution reaction (E_{onset} at -38 mV and a Tafel slope of 43.16 mV dec^{-1}). In a two-electrode (full cell) membrane-free configuration, ethylene glycol proved to be the most productive (13.0 µmol h^{-1} of H_2), glycerol the most selective (95.4% faradaic efficiency), and ethanol the most energy-efficient, requiring a specific energy consumption of 31.2 kWh kg^{-1} of H_2. In situ infrared spectroscopy (ATR-FTIR) elucidated the specific electrooxidation mechanisms for each compound and revealed that a synergistic effect between Pt and the oxide support mitigates CO_{ads} poisoning at the catalyst's active sites. These results offer a versatile approach for biomass/waste valorization, supporting a circular economy and global defossilization.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO); Hybrid electrolysis; Hydrogen evolution reaction; Green hydrogen; Alcohol electrooxidation; Bifunctional electrode; Biomass-derived valorization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Distribuição de radiação absorvida e emitida pela Terra. 23

Figura 2 — Parcelas da radiação infravermelha emitida pela superficie da Terra, absorvidas por CO_2 e H_2O atmosféricos. 24

Figura 3 — Principais meios de obtenção e suas classificações. 28

Figura 4 — Mecanismos da HER em eletrólitos ácidos e alcalinos. 32

Figura 5 — Energia livre de adsorção de hidrogênio versus densidade de corrente de troca. 33

Figura 6 — Sistema eletroquímico de PEMWE com TiO_2-Pt como catalisador de cátodo. 35

Figura 7 — Ilustrações esquemáticas de eletrolisadores. 37

Figura 8 — Esquema gráfico das reações e parâmetros eletroquímicos para a oxidação da água (1,23 V) e eletrólise hibrida a partir de compostos orgânicos. 39

Figura 9 — Representação esquemática do ciclo integrado de produção e aplicação do hidrogênio verde. 41

Figura 10 — Esquema geral da configuração utilizada na célula eletroquímica para medidas de ATR-FTIR *in situ.* 43

Figura 11 — Exemplos de aplicação de revestimentos PEO em diferentes substratos. 44

Figura 12 — Tipos de comportamento no diagrama corrente-tensão para os processos PEO. 46

Figura 13 — Imagens de MEV da estrutura tipo coral SnO_2 formada por PEO em substrato de Titânio (Ti). 48

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR-FTIR — Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

CBMM — Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRX — Difração de Raios X

EDS — Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (do inglês, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

ECS — Área Eletroquímica Ativa (do inglês, *Electrochemical Surface Area*)

EOR — Reação de Oxidação de Etanol (do inglês, *Ethanol Oxidation Reaction*)

EF — Eficiência Faradaica

SEC — Consumo de Energia Específico (do inglês, *Specific Energy Consumption*)

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

MEV-FEG — Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

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

PEM — Membrana de Troca Protônica (do inglês, *Proton Exchange Membrane*)

PEO — Oxidação Eletrolítica por Plasma (do inglês, *Plasma Electrolytic Oxidation*)

SHE — Eletródio de Referência de Hidrogênio Padrão (do inglês*, Standard Hydrogen Electrode*)

ToF-ERDA — Análise de Detecção de Recuo Elástico por Tempo de Voo (do inglês, *Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis*)

XPS — Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

± — Mais ou Menos

≈ — Aproximadamente

°C — Graus Celsius

e^- — Elétron

θ — Ângulo

ν — Frequência

Ω — Ohm

Ω cm^2 — Ohm Centímetro Quadrado

Hz — Hertz

% — Percentagem

ΔG — Variação de Energia Livre de Gibbs

ΔH — Variação de Entalpia

nm — Nanômetro

kJ mol^{-1} — Quilojoule por Mol

m^2 gPt^{-1} — Metro Quadrado por Grama de Platina

mA cm^{-2} — Milliampere por Centímetro Quadrado

mV — Milivolt

mV dec^{-1} — Milivolt por Década

mm — Milímetro

µm — Micrômetro

µs — Microssegundo

A cm^{-2} — Ampere por Centímetro Quadrado

A $mgPt^{-1}$ — Ampere por Miligrama de Platina

mL — Mililitro

kJ — Quilojoule

mA — Milliampere

V *vs* SHE — Potencial versus Eletródio de Hidrogênio Padrão

mol L^{-1} — Mol por Litro

M — Molar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2 OBJETIVOS 22
2.1. Objetivo geral 22
2.2. Objetivos específicos 22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23
3.1. Contexto global: crise climática e a transição energética 23
3.1.1. Produção de hidrogênio 27
3.1.2. Eletrólise da Água 29
3.1.3. Eletrólise híbrida 37
3.2. Estudo do mecanismo de eletrooxidação em sistemas eletroquímicos 41
3.2.1. ATR-FTIR in situ 41
3.3. Oxidação eletrolítica por plasma (PEO) 44
3.4. Redução de nanopartículas via solvotermal 49
REFERÊNCIAS 52

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda global por energia, ainda suprida majoritariamente por combustíveis fósseis (83,1%), tem intensificado as emissões de gases de efeito estufa, gerando sérias mudanças climáticas (Martínez de León *et al.*, 2025; Tello *et al.*, 2025). Nesse cenário, o hidrogênio (H_2) surge como uma alternativa de fonte de energia limpa e de alta densidade energética (142 MJ kg^{-1}), sendo essencial para a descarbonização e desfossilização de diversos setores da sociedade, incluindo a indústria química, a produção de matérias-primas e o setor de transportes (Gao *et al.*, 2025; Schöb *et al.*, 2023; Sterner *et al.*, 2024).

Entretanto, a produção global de H_2, que ultrapassou 95 milhões de toneladas em 2022, ainda depende de processos de fabricação poluentes, como a reforma a vapor (Evro; Oni; Tomomewo, 2024). A eletrólise da água surge como uma rota alternativa mais limpa e ambientalmente promissora para a produção de H_2 verde, porém a tecnologia atual enfrenta limitações que impedem sua aplicação em larga escala.

Dentre elas, a tensão termodinâmica mínima para a quebra da molécula de água requer um alto custo energético (1,23 V): na prática, a cinética inerentemente lenta da reação de evolução de oxigênio no ânodo exige um alto sobrepotencial, resultando em um elevado consumo de energia (Dessie; Seifu; Dilebo, 2025; Prieto *et al.*, 2024). Avanços recentes em tecnologias de eletrólise têm focado na redução desse consumo energético, com sistemas modernos de eletrolisadores de membranas de troca de prótons (PEM) capazes de operar a 2,0 V e demandando aproximadamente 50 kWh por quilograma de hidrogênio produzido (Anand *et al.*, 2025; Umair; Hamdan; Abu-Nabah, 2025).

Uma abordagem inovadora para superar as limitações energéticas da tradicional eletrólise da água é a eletrólise híbrida. Essa estratégia substitui a lenta reação de evolução de oxigênio pela oxidação anódica de pequenas moléculas orgânicas, como os álcoois (Zhang *et al.*, 2025). Uma vantagem fundamental dessa abordagem é que essas reações apresentam barreiras termodinâmicas inferiores, reduzindo significativamente a tensão total da célula necessária para a produção de H_2 (Aljohani *et al.*, 2024; Du *et al.*, 2024).

Além disso, ao evitar a geração de oxigênio gasoso no ânodo, a eletrólise híbrida viabiliza o funcionamento de reatores sem membrana, superando os altos custos, a disponibilidade limitada e as restrições dimensionais das PEM utilizadas em eletrolisadores convencionais (Cai *et al.*, 2024).

O desempenho desses sistemas de eletrólise dependem principalmente da eficácia dos eletrocatalisadores utilizados. Para a eletrooxidação de álcoois e a evolução de hidrogênio,

catalisadores a base de metais nobres, como a platina suportada em carbono (Pt/C), são tradicionalmente utilizados devido à sua alta atividade catalítica (Tian *et al.*, 2025).

Essa alta atividade está relacionada à estrutura eletrônica do metal nobre, com orbitais *d* parcialmente preenchidos, o que permite interações favoráveis com os reagentes. A capacidade da platina de formar ligações com força ideal com intermediários de reação reduz a barreira de energia de etapas fundamentais, um fator determinante em seu excelente desempenho eletrocatalítico (Yuan *et al.*, 2025).

No entanto, a viabilidade comercial de sistemas com esses tipos de eletrodos ainda é influenciada por diversas limitações, tais como a baixa disponibilidade e o alto custo do metal nobre, a necessidade da deposição de altas cargas de platina em suportes em pó (como o carbono) e a suscetibilidade ao envenenamento por intermediários de reação, como o monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), que desativa sítios ativos do catalisador e reduz sua vida útil (Carvalho *et al.*, 2023; Lee *et al.*, 2026). Portanto, estratégias que visam reduzir a quantidade de platina e minimizar seu envenenamento são cruciais para viabilizar o uso desses eletrocatalisadores em larga escala sem sacrificar o desempenho catalítico.

Uma abordagem tecnológica para superar essas limitações é o desenvolvimento de suportes avançados com arquiteturas tridimensionais e ramificadas. Essas morfologias permitem uma dispersão otimizada de nanopartículas de Pt, maximizando a exposição de sítios ativos e possibilitando uma redução significativa na carga de platina necessária no eletrodo (Li *et al.*, 2025; Tang *et al.*, 2024).

A morfologia dos eletrocatalisadores tradicionais é geralmente a de um pó nanoestruturado. A fabricação de eletrodos a partir desses pós é um processo complexo que requer o uso de tintas e ligantes (*binders*), resultando em problemas como a baixa adesão ao coletor de corrente, instabilidade mecânica e perda de porosidade do material, o que dificulta o escalonamento industrial (Ge *et al.*, 2022; Yang; Driess; Menezes, 2021). Em contrapartida, materiais autossuportados, desenvolvidos diretamente sobre um substrato condutor, oferecem uma solução mais prática para esses sistemas.

Além da morfologia, a composição química do suporte também influencia na eficiência do eletrodo. O uso de óxidos metálicos, como SnO_2 e Nb_2O_5, como cocatalisadores permite a adsorção de espécies oxigenadas (-OH) em potenciais mais baixos, que "limpam" a superfície da platina oxidando o CO_{ads} em CO_2, aumentando assim a vida útil de catalisadores baseados em metais nobres (Brijaldo *et al.*, 2024; Chen *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2021).

O projeto de um sistema prático de eletrólise híbrida está diretamente ligado ao desenvolvimento desses eletrodos. Um sistema ideal requer um material bifuncional que seja

altamente ativo tanto para a oxidação de compostos orgânicos no ânodo quanto para a reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo (Guo *et al.*, 2023a).

Outro aspecto importante a considerar nestes sistemas híbridos é o tipo de substância orgânica a ser eletrooxidada no ânodo. As diferentes propriedades físico-químicas (estrutura química, viscosidade, condutividade, etc.) e características eletrocatalíticas (ex: potencial de início de reação, mecanismo de reação) determinarão o comportamento anódico e global da célula eletrolítica e, portanto, a produção de H_2 (Quan *et al.*, 2024). Disponibilidade, custo e questões ambientais também são aspectos a considerar ao selecionar o composto orgânico para realizar a eletrólise híbrida.

Este estudo foca na eletrooxidação de três álcoois para a produção de H_2 em eletrólise híbrida. Entre eles está o etanol, um álcool de baixo custo, baixa toxicidade e alta densidade energética. Obtido a partir da biomassa (bioetanol de 1° e 2° geração) e com uma vasta e estabelecida infraestrutura logística, seu uso facilita a integração em sistemas de produção descentralizada de H_2 (Chen *et al.*, 2025; Hu *et al.*, 2025; Moges *et al.*, 2024).

O segundo álcool utilizado é o glicerol, um resíduo de baixo valor gerado em larga escala na produção de biodiesel. A eletrooxidação desse composto representa uma rota para sua valorização, pois esse processo pode gerar hidrogênio e diversos produtos químicos de alto valor agregado, cuja seletividade é determinada pela quebra das ligações C–C, C–H ou O–H durante a reação (Oral *et al.*, 2025; Vitulano *et al.*, 2025).

O etilenoglicol, amplamente utilizado como fluido refrigerante, inclusive nos atuais e custosos sistemas de data centers de inteligência artificial (IA) (Kong *et al.*, 2024; Tian *et al.*, 2023), completa o trio de compostos orgânicos. Seu descarte inadequado representa um risco de poluição da água devido à sua toxicidade, tornando a exposição industrial e ambiental a este composto uma preocupação (LaKind *et al.*, 1999; Rajput *et al.*, 2025). Ele também pode ser obtido diretamente da reciclagem de polietileno tereftalato (PET) e de subprodutos da indústria de celulose (Liu *et al.*, 2024; Yan *et al.*, 2023). Sua conversão eletrocatalítica em H_2 oferece uma rota promissora para a remediação ambiental e a valorização de um resíduo derivado de materiais orgânicos/polímeros.

A incorporação de óxidos para formar catalisadores heteroestruturais é uma estratégia estudada para mitigar o envenenamento por CO_{ads} nos sistemas de eletrooxidação dos três compostos citados acima (Shen *et al.*, 2025). Aliado a isso, a oxidação eletrolítica por plasma (PEO) é um método de síntese eficaz para o crescimento de cocatalisadores óxidos autossustentados diretamente sobre um substrato metálico, provendo estabilidade mecânica para os catalisadores metálicos (Levinas *et al.*, 2025).

No entanto, processos de PEO convencionais, que possuem tempo de processamento na ordem de minutos, geram camadas de revestimento espessas e isolantes, o que limita a condutividade elétrica dos materiais em sistemas eletroquímicos (Ronchi, 2021). Estudos visam diminuir essa resistência elétrica através de modificações dos parâmetros de síntese do revestimento, como alterações nos parâmetros elétrico e de composição química do eletrólito, visando a formação de estruturas cristalinas mais condutoras, a adição de vacâncias de oxigênio e a introdução de metais dopantes (Budnikova *et al.*, 2025; Jia *et al.*, 2025; Logesh; Choe, 2025).

Assim, esse trabalho propõe que o emprego de curtos tempos de processamento de PEO é capaz de minimizar a resistência à transferência de carga através da baixa espessura de camada no revestimento inerente formado a partir do substrato de nióbio. Desse modo, a condutividade se mantém, ao mesmo tempo em que o desenvolvimento de um suporte funcional que cria uma forte adesão mecânica para a estrutura de coral se viabiliza (SnO_2), permitindo uma dispersão otimizada de baixas cargas de platina sobre o suporte.

A originalidade deste estudo está na análise comparativa do desempenho do eletrodo bifuncional ($Pt/SnO_2/Nb_2O_5/Nb$) na eletrólise híbrida com a eletrooxidação de três álcoois distintos: etanol, glicerol e etilenoglicol. Parâmetros eletrocatalíticos para a oxidação anódica de cada álcool e para a HER catódica foram determinados por meio de experimentos eletroquímicos em células de três eletrodos. Além disso, a produção de hidrogênio e a Eficiência Faradaica (EF) foram avaliadas em uma configuração de célula completa (*full cell*). Por fim, as rotas de oxidação específicas foram examinadas via ATR-FTIR *in situ* para elucidar os mecanismos reacionais e subprodutos associados a cada molécula orgânica.

Além disso, esta pesquisa está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas, contribuindo de forma multidisciplinar para o avanço da ciência de materiais e energia sustentável. Ao propor a produção de hidrogênio verde via eletrólise híbrida de compostos derivados de biomassa e resíduos, a pesquisa atende diretamente ao ODS 7 (Energia Limpa e Acessível) e ao ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), focando em soluções viáveis para a desfossilização da matriz energética global. Já o desenvolvimento de eletrodos bifuncionais com arquitetura complexa e o uso da técnica de PEO para otimização de dispositivos eletroquímicos refletem os princípios de inovação tecnológica preconizados pelo ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura). Por fim, a valorização de passivos ambientais para a geração de produtos de alto valor agregado insere este estudo no contexto da economia

circular, corroborando com as metas do ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) ao transformar resíduos em recursos energéticos eficientes.

Por fim, este trabalho dedica-se ao desenvolvimento e caracterização de um sistema bifuncional para a valorização de compostos orgânicos derivados de resíduos/biomassa industrialmente relevantes e para a produção de hidrogênio verde, conforme detalhado nos objetivos a seguir.

2 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados os objetivos gerais e específicos traçados para esta pesquisa.

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um sistema eletrocatalítico bifuncional para a produção de hidrogênio verde via eletrólise híbrida, correlacionando o uso de diferentes fontes de resíduos/biomassa com a eficiência energética e a valorização desses compostos.

2.2. Objetivos específicos

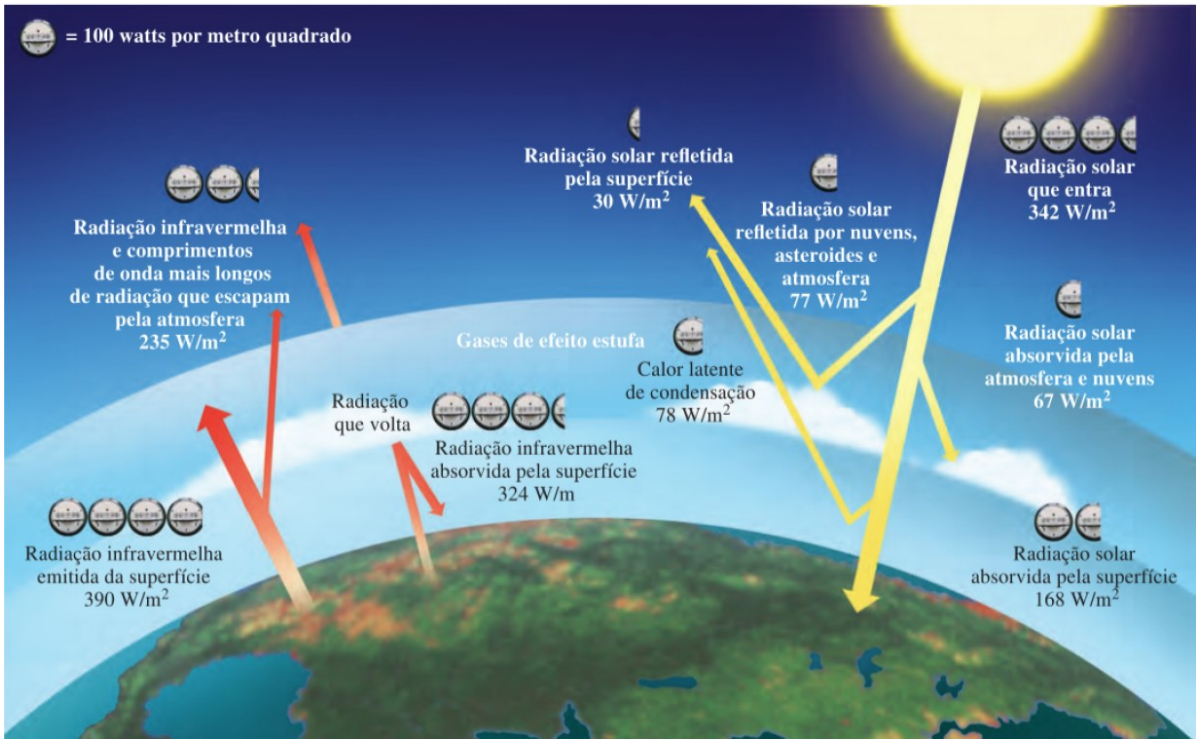
- Desenvolver e otimizar um suporte a base de $SnO_2/Nb_2O_5/Nb$ via PEO com estrutura de coral aliada a uma baixa barreira dielétrica;
- Viabilizar a deposição de baixa carga de platina, priorizando a formação de fases cataliticamente ativas via solvotermal no suporte desenvolvido por PEO;
- Investigar as propriedades físico-químicas do eletrodo desenvolvido;
- Comparar o comportamento eletroquímico do eletrodo bifuncional nos ramos anódico (eletrooxidação de álcoois) e catódico (evolução de hidrogênio) na presença de três compostos orgânicos distintos: etanol, glicerol e etilenoglicol;
- Elucidar os mecanismos reacionais e de mitigação do envenenamento por CO_{ads} envolvidos na eletrooxidação dos compostos orgânicos;
- Avaliar o impacto de diferentes fontes de resíduos/biomassa no desempenho da produção de hidrogênio em um reator bifuncional de eletrólise híbrida sem membrana.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contexto global: crise climática e a transição energética

Além de proteger o planeta contra as radiações de alta energia prejudiciais aos seres vivos, a atmosfera exerce um papel fundamental na manutenção de uma temperatura uniforme e moderada na superfície terrestre. A Terra mantém um estado estacionário térmico com o espaço exterior, no qual o planeta irradia energia em uma taxa equivalente à absorção da radiação solar, condição que permite a existência da vida tal como a conhecemos (Brown *et al*., 2016). A Figura 1 mostra a distribuição de radiação absorvida e emitida pela Terra.

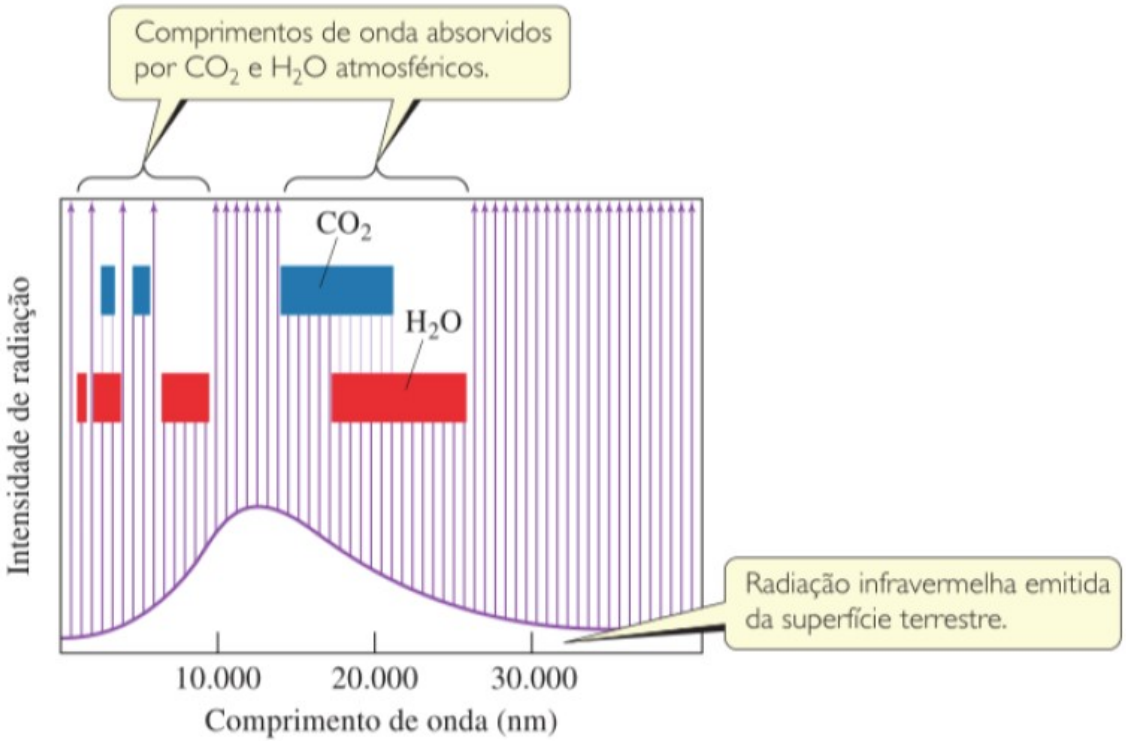
Figura 1 — Distribuição de radiação absorvida e emitida pela Terra.



Fonte: Brown *et al*. (2016).

A manutenção desse estado estacionário depende diretamente da composição atmosférica. Enquanto a radiação solar de ondas curtas penetra na atmosfera, uma parcela da radiação infravermelha emanada pela superfície é absorvida por gases como o vapor d'água e o dióxido de carbono (CO_2) (Kweku *et al.*, 2017). A Figura 2 ilustra a parcela da radiação infravermelha emanada pela superfície que é absorvida pelo vapor d'água e pelo dióxido de carbono atmosférico.

Figura 2 — Parcelas da radiação infravermelha emitida pela superficie da Terra, absorvidas por CO_2 e H_2O atmosféricos.



Fonte: Brown *et al*. (2016).

Esse fenômeno, popularmente conhecido como efeito estufa, é essencial para a vida, pois conserva o calor e impede que a temperatura média global atinja temperaturas extremamente baixas. Embora o vapor d'água desempenhe o papel primário no controle térmico, devido a sua alta absorção da energia infravermelha, o dióxido de carbono atua como um regulador secundário, porém importante, na estabilidade climática (Yoro; Daramola, 2020).

A queima mundial de combustíveis fósseis em alta escala tem elevado consideravelmente os níveis de CO_2 atmosférico. Para dimensionar esse impacto, a combustão de apenas 1,00 g de butano (C_4H_{10}) produz 3,03 g de CO_2. Em uma escala cotidiana, um galão de gasolina (aprox. 3,78 L) gera cerca de 8 kg de CO_2 (Brown *et al*., 2016).

Historicamente, o carbono é reciclado por meio de processos biológicos e geológicos. Na biosfera, a fotossíntese realizada por plantas, algas e bactérias converte o CO_2 em moléculas orgânicas, que retornam à atmosfera via respiração celular ou decomposição. No subsolo, o carbono é armazenado em depósitos de combustíveis fósseis, formados ao longo de milhões de anos sob condições anaeróbias (DeVries, 2022). O problema principal da era moderna está na velocidade de liberação do CO_2 proveniente do uso do carbono fóssil, que levou eras para se formar e está sendo altamente liberado na atmosfera em apenas algumas

décadas, superando a capacidade de absorção dos oceanos e da vegetação. Além da queima de combustíveis, o desmatamento agrava ainda mais o cenário, pois elimina as áreas naturais de absorção de carbono. Este cenário impõe a necessidade de transição para recursos renováveis (DeVries, 2022; Shoudho *et al.*, 2024).

Na comunidade científica, o termo "mudança climática" é preferido em relação a "aquecimento global", pois, na medida em que a temperatura da Terra é elevada, os ventos e as correntes oceânicas são afetados de formas que esfriam algumas áreas e esquentam outras (Wang *et al.*, 2023).

Os atuais planos de descarbonização profunda oferecem uma abordagem estruturada para alinhar as estratégias da indústria com as políticas governamentais, garantindo sua viabilidade tecnológica, econômica e política. A descarbonização efetiva da indústria envolve a adoção de abordagens e de tecnologias como a eficiência energética e de materiais, além do uso de combustíveis com baixo ou zero teor de carbono (Griffiths *et al.*, 2025).

No entanto, essa abordagem pode não ser realista a curto prazo devido a limitações tecnológicas, infraestruturais, sociais e políticas (Kim *et al.*, 2024). Portanto, uma visão mais ampla de descarbonização, que envolva a redução das emissões utilizando todas as opções tecnológicas disponíveis, como a utilização de biomassa e aproveitamento de residuos, propõe o fechamento do ciclo do carbono, utilizando o CO_2 já presente na atmosfera e promovendo a desfossilização da matriz energética (Chen *et al.*, 2025).

Dentre os compostos organicos derivados da biomassa que podem ser valorizados e reutilizados temos o etanol (CH_3CH_2OH), um composto orgânico pertencente à classe dos álcoois, caracterizado por ser um líquido incolor, volátil, inflamável e miscível em água em todas as proporções (Santiago *et al.*, 2023). Do ponto de vista químico, é uma molécula de cadeia curta que apresenta uma densidade energética considerável e baixa toxicidade quando comparada a outros álcoois, como o metanol (Deng *et al.*, 2022).

A produção verde de etanol é classificada principalmente em gerações, dependendo da origem da biomassa e da complexidade do processo de extração. O etanol de primeira geração é obtido a partir de fontes alimentares ricas em carboidratos simples, como a cana-de-açúcar ou o amido. No caso da cana, o caldo extraído é submetido à fermentação por leveduras, que convertem a sacarose em etanol e dióxido de carbono (de C. L. e Penalva Santos *et al.*, 2023).

Já o etanol de segunda geração representa um avanço tecnológico ao utilizar materiais lignocelulósicos, como bagaço de cana, palha de milho e resíduos florestais. O processo é mais complexo, exigindo um pré-tratamento para romper a estrutura rígida da lignina e da hemicelulose, seguido de uma hidrólise enzimática para liberar as moléculas de glicose presas

na celulose (Araújo, 2023). A maior vantagem ambiental do etanol de segunda geração é a possibilidade de aumentar a produção sem a necessidade de expandir áreas de cultivo, aproveitando integralmente os resíduos das colheitas (Riva *et al.*, 2025).

Além do etanol, o glicerol ($C_3H_8O_3$) é um dos principais produtos que podem ser obtidos através de fontes ecológicas (Ning *et al.*, 2024). Estruturalmente, esse álcool caracteriza-se por uma cadeia linear de três carbonos, cada um ligado a um grupo hidroxila (-OH), o que lhe confere propriedades físico-químicas (como alta viscosidade, natureza higroscópica e solubilidade total em água e álcoois), além de ser um composto incolor, inodoro e de baixa toxicidade (Zhang *et al.*, 2021).

Com a expansão da indústria de biodiesel, o processo de transesterificação gera biodiesel como produto principal e glicerol como subproduto majoritário (Awogbemi; Desai, 2025). O crescimento exponencial da produção de biocombustíveis criou um excedente produtivo no mercado internacional, o que transformou o glicerol de um produto de valor agregado em um resíduo industrial de baixo custo (Elsayed *et al.*, 2024). Além disso, a sua estrutura química característica permite a formação de uma vasta gama de intermediários valiosos durante sua oxidação parcial, como o ácido glicérico, a dihidroxiacetona e o ácido tartrônico, produtos com alto valor de mercado nas indústrias cosmética e farmacêutica (Alexis *et al.*, 2025; Braunberger *et al.*, 2018; Vitulano *et al.*, 2025).

Outro composto orgânico com potencial de valorização é o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), que fisicamente apresenta-se como um líquido límpido, incolor, viscoso e de sabor adocicado, embora seja altamente tóxico se ingerido. Graças a seu baixo ponto de congelamento e seu elevado ponto de ebulição, o etilenoglicol é amplamente utilizado como fluido de transferência de calor na indústria moderna, sendo o principal componente de sistemas de arrefecimento e anticongelantes (Quan *et al.*, 2024).

Recentemente, com o crescimento exponencial dos sistemas de Inteligência Artificial (IA) e o processamento de grandes volumes de dados, *data centers* passaram a operar sob altas temperaturas (Ma *et al.*, 2025). Em alguns casos, o arrefecimento a ar se tornou insuficiente, sendo substituído por sistemas de resfriamento líquido que podem utilizar misturas à base de etilenoglicol para dissipar o calor gerado pelos supercomputadores (Kong *et al.*, 2024). Assim, o aumento do volume utilizado em áreas urbanas e industriais amplia o risco de vazamentos e de descarte inadequado da substância, podendo contaminar corpos hídricos e representando um risco ambiental (LaKind *et al.*, 1999; Rajput *et al.*, 2025). Consequentemente, o aproveitamento sustentável desse composto torna-se fundamental para mitigar impactos ecológicos negativos.

Dependendo da matéria-prima, as rotas atuais de produção do etilenoglicol podem ser através de petróleo, carvão, reciclagem e biomassa (Yan *et al.*, 2025).

As rotas mais verdes de obtenção desse composto envolvem principalmente a reciclagem do plástico polietileno tereftalato (PET), onde o mesmo é despolimerizado para recuperar o etilenoglicol de sua composição original (Lee *et al.*, 2022), e a conversão da biomassa, onde o etilenoglicol pode ser obtido a partir de subprodutos da indústria de celulose ou derivados de resíduos agrícolas (Yan *et al.*, 2025).

A utilização dessas rotas renováveis de obtenção dos compostos orgânicos mencionados viabiliza a neutralidade de carbono das moléculas, minimizando o impacto no ciclo global do elemento (Boddula *et al.*, 2024; Lepage *et al.*, 2021a). Isso ocorre porque o CO_2 liberado durante a combustão ou eletrooxidação desses álcoois é o mesmo que foi capturado pelas plantas via fotossíntese durante o crescimento da biomassa, fechando o ciclo e mitigando o acúmulo de carbono fóssil na atmosfera (Zhang, X. *et al.*, 2024).

3.1.1. Produção de hidrogênio

Segundo o relatório apresentado pelo *Joint Research Centre,* da União Europeia, no evento GECO 2016 "*Global Energy and Climate Outlook Road from Paris*", estima-se o crescimento da população mundial para 8,5 bilhões de pessoas em 2030 e 9,75 bilhões em 2050 (Institute for Prospective Technological Studies (Joint Research Centre); Kitous; Keramidas, 2016). Com esse aumento populacional é esperado que a demanda energética global deverá ser de 24 TW em 2030 e 29 TW em 2050 (Platzer; Sarigul-Klijn, 2021).

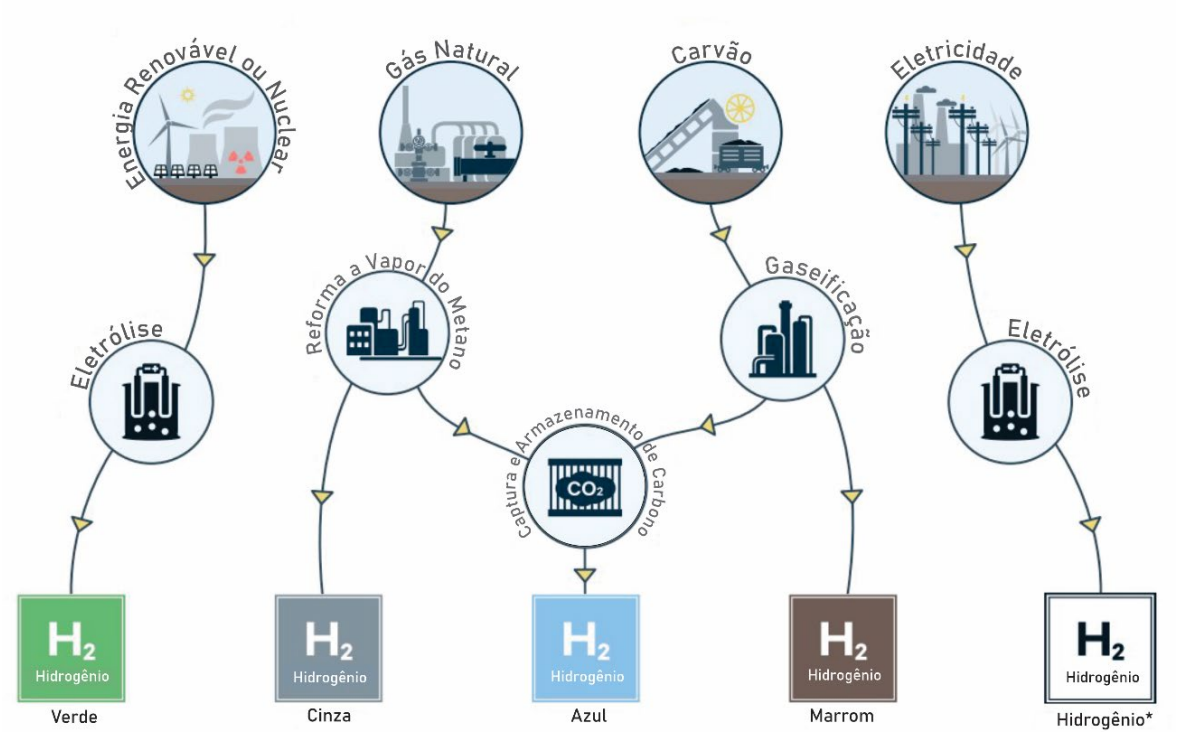
Buscando reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis, a energia produzida por fontes renováveis é vista como a chave para sistemas integrados de energia e para o fechamento do ciclo do carbono atmosférico (Hank *et al.*, 2020). Assim, é necessário investir em fontes de energia renováveis. Dentre essas fontes, a produção e o transporte do gás hidrogênio (H_2) estão recebendo cada vez mais atenção globalmente, devido ao potencial de substituir os combustíveis à base de carbono, como petróleo, carvão e gás, como matriz energética em todo o mundo (Agyekum *et al.*, 2022).

Conhecido como "a fonte de energia mais limpa do mundo", o hidrogênio se destaca devido ao seu alto poder calorífico e à ausência de emissões de carbono em sua combustão (Quan *et al.*, 2024). Atualmente, é utilizado principalmente nas indústrias petroquímica e metalúrgica, além de na produção de amônia e outros químicos. Entretanto, espera-se que seu uso se expanda no futuro para setores como transporte, aviação, eletrônica, operações marítimas e até mesmo para a indústria alimentícia (Awad *et al.*, 2024).

Além disso, há uma expectativa de que a utilização do H_2 como combustível se torne um grande mercado em breve. A produção dessa fonte de energia pode impulsionar a economia de países com grande disposição de recursos renováveis, como o Brasil, reduzindo o custo de produção de hidrogênio através da exportação para outros países com recursos energéticos mais escassos (Agyekum *et al.*, 2023).

Atualmente, o gás hidrogênio pode ser obtido de diferentes maneiras, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 — Principais meios de obtenção e suas classificações.



*As emissões dependem da combinação de fontes de eletricidade na rede. Fonte: Adaptado de Panchenko *et al.* (2023).

Atualmente, grande parte da produção mundial é derivada do gás natural, que consiste principalmente em metano (CH_4), em um processo de reforma a vapor, seguindo a seguinte equação (González-Moya *et al.*, 2016):

$$C_nH_{m(g)} + {}_nH_2O_{(v)} \rightleftharpoons {}_nCO_{(g)} + (n + {}^m/_2)\, H_{2(g)}$$

Visando aumentar o rendimento de H_2, o monóxido de carbono (CO) obtido é convertido também em gás hidrogênio a partir de uma reação exotérmica catalítica entre CO e água, denominada *water gas shift* (WGS), seguindo a seguinte equação (Novotny, 2023):

$$CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Porém, o processo de reforma a vapor é responsável por liberar grandes quantidades

de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases poluentes na atmosfera, intensificando as mudanças climáticas. O hidrogênio obtido através desse processo é classificado como "hidrogênio cinza" (Dash; Chakraborty; Elangovan, 2023). Além disso, o hidrogênio produzido a partir do carvão pode ser classificado como o hidrogênio preto ou marrom, com a cor indicando o tipo de carvão utilizado: betuminoso (preto) ou lignito (marrom). A gaseificação desses carvões também pode gerar hidrogênio, porém é um processo altamente poluente (Zainal *et al.*, 2024).

A partir do processo de reforma a vapor e gaseificação, pode-se adquirir o "hidrogênio azul". Sua obtenção ocorre através da oxidação do metano fóssil em um sistema de produção integrado com tecnologia de captura de gases carbônicos, que visa reduzir a quantidade de emissões de gases de efeito estufa, podendo ser considerado uma fonte de energia limpa (Dash; Chakraborty; Elangovan, 2023). Contudo, existem ressalvas: autores relatam que as emissões de metano e dióxido de carbono provenientes da extração do hidrogênio azul por meio do processo de reforma a vapor podem ser piores do que as emissões da queima de metano fóssil e até mesmo de carvão, principalmente devido às perdas fugitivas de metano na atmosfera durante o processo (Howarth, 2014).

A cor verde classifica a forma mais limpa de produção de hidrogênio, sendo sua principal característica a obtenção a partir da eletrólise, principalmente da água, utilizando fontes de energia renováveis, como painéis solares, usinas hidrelétricas e turbinas eólicas, o que diminui significativamente a emissão de carbono na cadeia de produção (Awad *et al.*, 2024).

3.1.2. Eletrólise da Água

No processo de eletrólise, a água é separada em gás hidrogênio (H_2) e gás oxigênio (O_2) por meio da aplicação de uma diferença de potencial, através das reações de evolução de hidrogênio (HER) e de oxigênio (OER). Independentemente dos caminhos específicos envolvidos nas duas semirreações, a voltagem termodinâmica mínima teórica para a reação geral é de 1,23 V em condições padrão, de acordo com as seguintes reações (Kourougianni *et al.*, 2024):

$$2\ H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2\ H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}\quad E° = +1{,}23\ V$$

com $\Delta H = +\ 285{,}8\ kJ\ mol^{-1}\ H_2O$ e $\Delta G = +\ 237{,}1\ kJ\ mol^{-1}\ H_2O$ em condições padrão (Lamy *et al.*, 2014).

As semirreações variam de acordo com o pH do meio. Em eletrólitos ácidos (pH = 0):

HER (no cátodo): $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$ $E° = +\ 0{,}0$ V *vs* SHE

OER (no ânodo): $H_2O_{\,(l)} \rightarrow 2\ H^+ + ½\ O_{2\,(g)} + 2\ e^-$ $E° = +\ 1{,}23$ V *vs* SHE

Em eletrólitos alcalinos (pH = 14):

HER (no cátodo): $2\ H_2O_{\,(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2\,(g)} + 2\ OH^-$ $E° = -\ 0{,}83$ V *vs* SHE

OER (no ânodo): $2\ OH^- \rightarrow H_2O_{\,(l)} + ½\ O_{2\,(g)} + 2\ e^-$ $E° = +\ 0{,}40$ V *vs* SHE

No entanto, em situações reais e práticas é sempre necessário aplicar uma voltagem maior do que o valor termodinâmico teórico (1,23 V) para realizar a quebra da água. Essa voltagem adicional, conhecida como sobrepotencial (η), é necessária para superar as barreiras energéticas inerentes, como as associadas à transferência de carga, eficiência do catalisador e adsorção de prótons ou moléculas de água na superfície do eletrodo. Isso pode ocorrer tanto no cátodo (η_{HER}) quanto no ânodo (η_{OER}), além de em outras resistências (η_{outros}), como as da solução e de contato (Roger; Shipman; Symes, 2017). Assim, a voltagem real requerida para a eletrólise da água é dada por (Quan *et al.*, 2024):

$$E = 1{,}23\ V + \eta_{HER} + \eta_{OER} + \eta_{outros}$$

Dentre as reações descritas acima, a HER que ocorre no cátodo é de suma importância e envolve diferentes etapas e mecanismos de formação. Nela ocorre um processo de transferência de dois elétrons na interface entre o eletrodo e o eletrólito no cátodo. A fonte de prótons para essa reação varia conforme o pH do eletrólito.

Em meio ácido, a reação pode ocorrer por dois mecanismos principais: Volmer–Tafel ou Volmer–Heyrovský, ambos envolvendo etapas fundamentais. Nesses mecanismos, inicialmente um elétron é transferido para a superfície do eletrocatalisador, onde se combina com um íon H_3O^+ presente no meio, gerando um átomo de hidrogênio adsorvido (H*) (Quan *et al.*, 2024). Essa etapa, conhecida como etapa de descarga ou etapa de Volmer, é essencial para iniciar o processo.

A partir disso, o átomo de hidrogênio adsorvido (H*) pode seguir dois caminhos distintos para formar o hidrogênio molecular (H_2). No mecanismo de Heyrovský, o H* captura um segundo elétron e se combina com outro íon H_3O^+, liberando H_2 em uma etapa de dessorção eletroquímica. Por outro lado, no mecanismo de Tafel, dois átomos de hidrogênio adsorvidos (H*) se combinam diretamente na superfície do catalisador, produzindo H_2 por dessorção química (Weng; Ren; Yuan, 2020).

- Etapa de Volmer (Descarga):
  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H^* + H_2O$
- Etapa de Heyrovský (Dessorção Eletroquímica):

$H^* + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$

- Etapa de Tafel (Dessorção Química):
  $2\ H^* \rightarrow H_2$

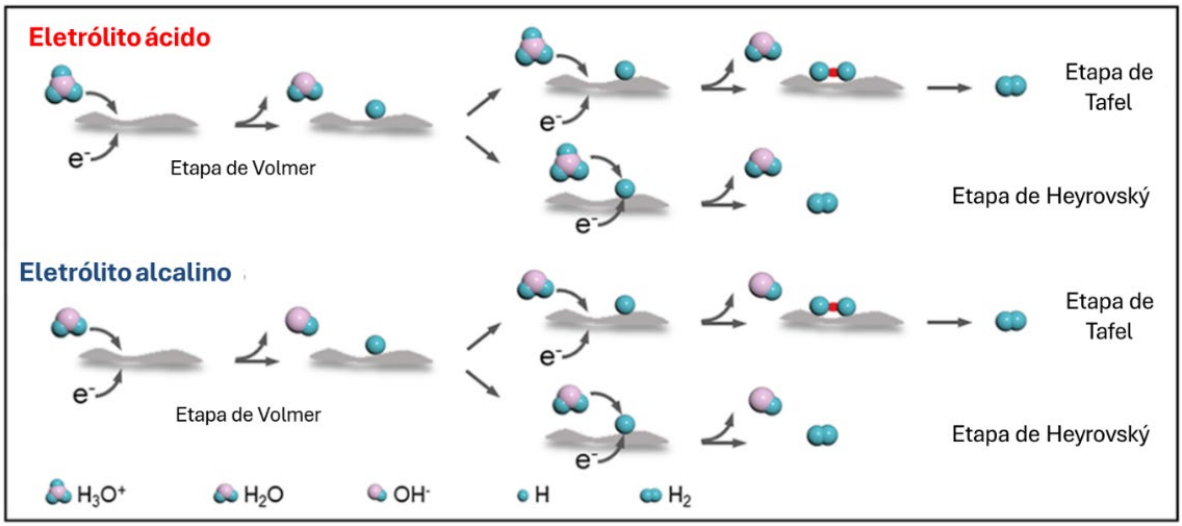
Em meio alcalino, a HER também ocorre por dois mecanismos principais: Volmer–Heyrovský ou Volmer–Tafel, sendo o diferencial o fato de que a fonte de hidrogênio adsorvido (H*) é a dissociação da molécula de água, em vez de íons H^+. Inicialmente, na etapa de Volmer, uma molécula de água aceita um elétron na superfície do eletrocatalisador, resultando na formação de um átomo de hidrogênio adsorvido (H*) e de um íon hidróxido (OH^-), que é liberado na solução. Esse é a etapa que inicia a reação.

A partir disso, o H* formado pode seguir dois caminhos distintos para formar hidrogênio molecular (H_2). No mecanismo de Heyrovský, o H* reage com outra molécula de água e um elétron adicional, liberando H_2 e mais um íon OH^- na solução, em um processo de dessorção eletroquímica. Já no mecanismo de Tafel, dois átomos de hidrogênio adsorvidos (H*) na superfície do eletrocatalisador se combinam quimicamente para formar H_2, similar ao que ocorre em meios ácidos (Weng; Ren; Yuan, 2020).

- Etapa de Volmer (Dissociação da Água):
  $H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$
- Etapa de Heyrovský (Dessorção Eletroquímica):
  $H^* + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$
- Etapa de Tafel (Dessorção Química):
  $2\ H^* \rightarrow H_2$

Um esquema gráfico com as etapas e mecanismos da HER em meio ácido e meio alcalino é apresentado na Figura 4.

Figura 4 — Mecanismos da HER em eletrólitos ácidos e alcalinos.



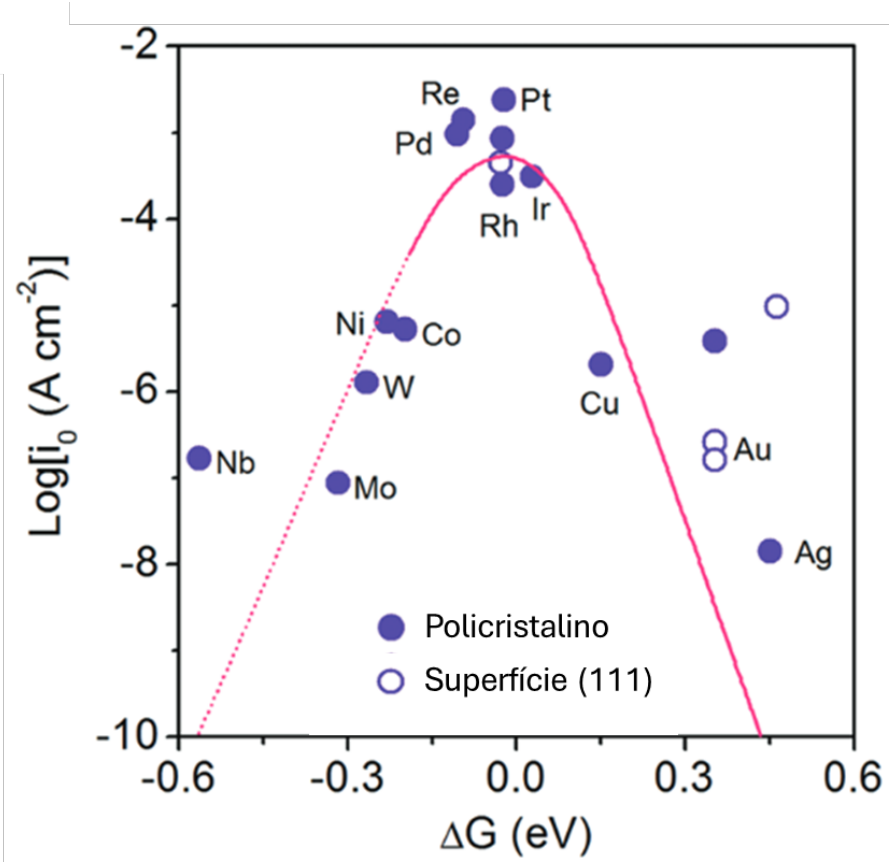
Fonte: Adaptado de Weng, Ren e Yuan (2020).

Durante as etapas dos mecanismos, a transferência de elétrons e a adsorção de hidrogênio (H*) são fundamentais na HER e, em meios alcalinos, romper a ligação H−OH para formar H* é mais difícil do que em meios ácidos, tornando os eletrólitos ácidos mais favoráveis à HER (Quan *et al.*, 2024).

Para determinar o mecanismo predominante na HER para um material e meio específicos, utiliza-se o gráfico de Tafel. Nele, inclinações de 118, 39 e 30 mV dec^{-1} indicam, respectivamente, que as etapas Volmer, Heyrovský ou Tafel são as etapas limitantes no processo (van der Heijden *et al.*, 2024; You *et al.*, 2019). Além disso, em meio ácido, a adsorção de H* na superfície do eletrocatalisador é de suma importância: trabalhos pioneiros em eletroquímica descobriram experimentalmente que a cinética da HER depende fortemente da interação entre os materiais do eletrodo e o H* (Bockris, 1947; Parsons, 1958). Esses estudos revelam que uma adsorção ideal de H* para uma cinética rápida na HER requer uma ligação equilibrada entre o hidrogênio e a superfície do material catalisador, sendo essa ligação nem muito forte nem muito fraca.

A curva de vulcano (Figura 5) relaciona a densidade de corrente de troca com a força de ligação metal-hidrogênio.

Figura 5 — Energia livre de adsorção de hidrogênio versus densidade de corrente de troca.



Fonte: Adaptado de Quan *et al.* (2024).

Na curva apresentada na Figura 5, o eixo x indica a energia livre de adsorção (ΔGH^*), que representa a força com que o átomo de hidrogênio adsorve na superfície do catalisador. Valores negativos ($\Delta GH^* < 0$) indicam uma ligação forte entre o hidrogênio e o catalisador. No lado esquerdo da curva do "vulcão" estão os metais que possuem essa propriedade.

Valores positivos ($\Delta GH^* > 0$) indicam que o hidrogênio tem dificuldade de se ligar à superfície do catalisador, possuindo uma adsorção fraca. Metais com essa característica se encontram na parte direita do diagrama.

O eixo y representa a densidade de corrente de troca, que é relacionada com a eficiência catalítica do material na HER (Quaino *et al.*, 2014). Valores mais altos de densidade de corrente indicam uma cinética mais rápida para a reação.

No meio da curva, no topo do "vulcão", encontra-se o ponto ideal, onde a energia livre de adsorção do hidrogênio está próxima de zero ($\Delta GH^* \approx 0$), representando um balanço termodinâmico entre adsorção e dessorção. Ou seja, a interação hidrogênio-metal estabelece uma afinidade moderada, nem muito fraca, nem muito forte (González-Poggini, 2024). Quanto mais próximo ao topo o metal estiver, maior será a densidade de transferência de carga

e, consequentemente, mais rápida será a cinética da reação.

Metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), irídio (Ir) e rênio (Re) apresentam os maiores valores de densidade de corrente de troca e uma energia livre de Gibbs próxima ao ideal em relação a outros metais, tornando-os os mais utilizados para catalisadores na HER (Bai *et al.*, 2019; Li; Baek, 2020; Li *et al.*, 2022a; Pagliaro *et al.*, 2017; Wang, D. *et al.*, 2025; Wu; Xing; Ju, 2025). Entre os metais não nobres, níquel (Ni), cobalto (Co) e cobre (Cu) também se destacam, apresentando densidades de corrente de troca levemente menores, mas com energias de ligação situadas próximas ao centro da curva do vulcão. Ainda assim, são metais muito estudados devido ao seu baixo custo em relação aos metais nobres (Huang, Z. *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2021a; Muthukutty; Doan; Yoo, 2024; Sun *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2019).

Em particular, a platina (Pt) posiciona-se no vértice da curva de atividade catalítica, graças à sua energia livre de adsorção otimizada ($\Delta GH \approx 0$) e à excepcional densidade de corrente de troca que pode alcançar. Essas propriedades tornam a Pt um material de referência, sendo ele o mais investigado para a reação de evolução de hidrogênio (HER) (Eftekhari, 2017). Atualmente, a platina suportada em carbono (Pt/C) é o material padrão comercial para eletrocatalisadores de HER em meio ácido, devido à sua atividade catalítica e boa condutividade elétrica proporcionada pelo suporte de carbono (Wang *et al.*, 2024). No entanto, esse sistema pode ser suscetível ao envenenamento por intermediários de reação e contaminantes, o que reduz sua vida útil. Além disso, o suporte de carbono pode sofrer degradação em condições mais agressivas (Ge *et al.*, 2022; Yang; Driess; Menezes, 2021).

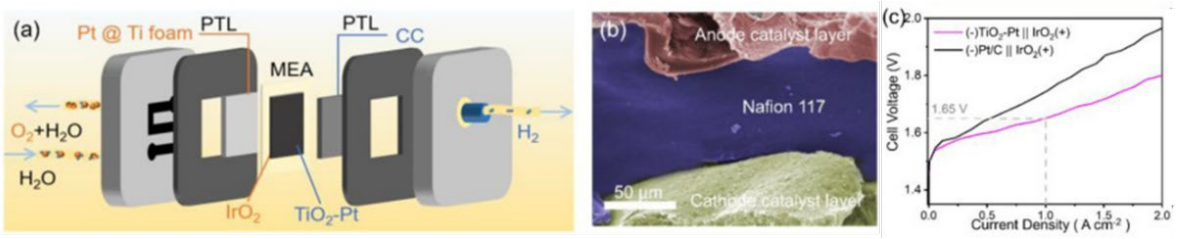
Pesquisas buscam otimizar esse sistema comercial por meio de modificações no suporte, de adição de cocatalisadores e de alterações estruturais e morfológicas do eletrocatalisador.

Wang, M. *et al.* (2025) desenvolveram catalisadores constituídos de platina suportados em carbono dopado com defeitos (N, O e S). As amostras do sistema Pt-$N_3O_1S_1$/C apresentaram o melhor desempenho para HER em meio de H_2SO_4, com um sobrepotencial de 92 mV a 400 mA e uma densidade de corrente por massa de Pt de 22,83 A $mgPt^{-1}$, superando o catalisador comercial 20% Pt/C. Além disso, a inclinação de Tafel foi de 21,9 mV dec^{-1}, favorecendo o mecanismo Volmer-Tafel, que demonstrou a melhor cinética de reação.

Além de suportes de carbono, a platina suportada em óxidos metálicos também tem sido investigada. Em um estudo de Wang *et al.* (2024), a platina foi reduzida em TiO_2 (rutilo) utilizando o método de redução com etilenoglicol. O catalisador TiO_2-Pt desenvolvido demonstrou um sobrepotencial de HER de 22 mV a 10 mA cm^{-2} e apresentou boa durabilidade

em solução de H_2SO_4 0,5 M. Além disso, a transferência de elétrons do TiO_2 para as espécies de Pt — junto com a presença de grandes quantidades de prótons na superfície do TiO_2-Pt — facilita o passo de Volmer-Heyrovsky, com uma inclinação de Tafel de 47,7 mV dec^{-1}, valor muito próximo ao do Pt/C (41,9 mV dec^{-1}). Em um eletrolisador com membrana PEM, onde TiO_2-Pt foi utilizado como cátodo e IrO_2 como ânodo, a análise para a eletrólise da água exigiu uma voltagem de célula de 1,65 V para atingir 1 A cm^{-2} (Figura 6).

Figura 6 — Sistema eletroquímico de PEMWE com TiO_2-Pt como catalisador de cátodo.



(a) Esquema do PEM. (b) Imagem do conjunto Eletrodo-Membrana (MEA) por MEV. (c) Curvas de polarização do PEM a 80 °C. Fonte: Adptado de Wang *et al.* (2024).

Atualmente, existem três principais tecnologias de eletrolisadores para reações de produção de hidrogênio. A primeira delas é a eletrólise em meio alcalino, desenvolvida pela primeira vez em 1789 por Troostwijk e Diemann (Shiva Kumar; Himabindu, 2019; Trasatti, 1999). Nos dias atuais, ela é aplicada mundialmente devido ao seu baixo custo. Nela, utiliza-se uma solução de KOH ou NaOH como eletrólito, catalisadores à base de Ni para os eletrodos de trabalho e amianto como diafragma ou separador (Quan *et al.*, 2024). Nesse sistema, quando uma corrente contínua é aplicada, as moléculas de água se dissociam parcialmente, gerando íons OH^-. No cátodo, a água é reduzida, aceitando elétrons do circuito externo para formar H_2 e liberar OH^-. Os íons OH^- migram através do diafragma para o ânodo, onde são oxidados, resultando na formação de O_2 e água (Shiva Kumar; Himabindu, 2019; Wan *et al.*, 2023). No entanto, a eletrólise alcalina da água possui algumas limitações, como a grande distância entre o cátodo e o ânodo, a alta resistência à migração de íons através do diafragma de amianto e a atividade eletrocatalítica modesta dos materiais à base de Ni quando comparado a metais nobres. Esses fatores exigem uma entrada adicional de voltagem, resultando em uma baixa eficiência de conversão energética (Quan *et al.*, 2024; Yu *et al.*, 2021).

Outra tecnologia usada atualmente é a de eletrolisadores de membrana de troca protônica (PEM), conceituada pela primeira vez por Grubb na década de 1960 (Grubb, 1959; Grubb; Niedrach, 1960). Esse dispositivo, que opera em meio ácido, supera algumas limitações da eletrólise em meio alcalino, como a baixa condutividade de prótons, a alta permeabilidade aos gases e a espessura reduzida da membrana PEM, que permite diminuir a

distância entre os dois eletrodos (Shiva Kumar; Himabindu, 2019).

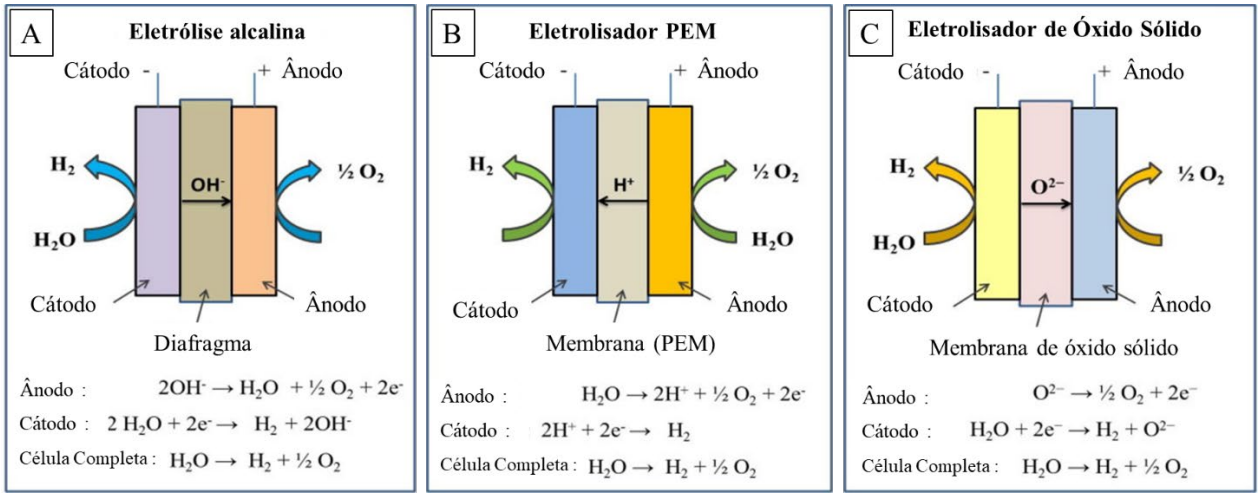
Essas membranas utilizadas nos dispositivos PEM são as polissulfonadas sólidas, como o Nafion®, desenvolvido pela Dupont (Banerjee; Curtin, 2004). Este polímero à base de fluoreto possui grupos sulfonados ($^{-}SO_3H$) em sua estrutura, o que lhe confere propriedades eficientes para a condução de íons de hidrogênio (H^+) ao mesmo tempo em que impede a passagem do eletrólito e de outros gases. Nessa configuração, a PEM serve como uma barreira entre o cátodo e o ânodo, realizando o transporte seletivo de H^+ enquanto impede a passagem de elétrons, e possibilita a separação eficiente dos gases hidrogênio e oxigênio produzidos durante a eletrólise (Zhu *et al.*, 2024). Além disso, os eletrodos do cátodo e do ânodo são separados apenas pela fina PEM, sendo possível mantê-los muito próximos um do outro.

No entanto, de acordo com Cai *et al*. (2024), a implementação da PEM em múltiplos dispositivos é dificultada por fatores como altos custos de produção, disponibilidade limitada na produção e restrições quanto às dimensões e à massa da membrana. Os catalisadores mais utilizados na PEM são baseados em metais nobres, como Pt para a HER no cátodo e IrO_x ou RuO_x para a OER no ânodo (Ahmad *et al.*, 2022; Eftekhari, 2017; Lai *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023; Liang *et al.*, 2021; Wang, M. *et al.*, 2025; Xie *et al.*, 2018).

Diferentemente da eletrólise em meio alcalino e da eletrólise PEM que operam em baixas temperaturas, os eletrolisadores de óxido sólido funcionam a altas temperaturas (500-850 °C) (Shiva Kumar; Himabindu, 2019). Esse sistema utiliza uma membrana de material cerâmico condutor de O^{2-}, com o ânodo e o cátodo compostos por materiais como manganato de lantânio e cobalto de lantânio (Biswas *et al.*, 2020; Tucker, 2020). Durante a eletrólise de água, as moléculas se dissociam em H_2 e O^{2-} no cátodo, e os íons O^{2-} são transportados para o ânodo, gerando gás oxigênio. Nessa operação, o dispostivo pode aproveitar o calor residual industrial para melhorar a eficiência e produzir hidrogênio. No entanto, problemas de estabilidade e degradação em condições severas limitam sua comercialização em larga escala (Xu *et al.*, 2024).

A Figura 7 demonstra um esquema gráfico com as principais tecnologias de eletrolisadores utilizados atualmente.

Figura 7 — Ilustrações esquemáticas de eletrolisadores.



A. Eletrolisador para eletrólise alcalina, B. Eletrolisador PEM e C. Eletrolisador de óxido sólido. Fonte: Adaptado de Shiva Kumar e Himabindu (2019).

3.1.3. Eletrólise híbrida

Como as reações de HER e OER apresentam cinéticas diferentes, materiais considerados "ideais" são normalmente utilizados para catalisá-las, sendo a platina o principal catalisador para o cátodo e o IrO_2 ou o RhO_2 para o ânodo (Quan *et al.*, 2024). No entanto, essa configuração demanda o uso de diferentes precursores, equipamentos e/ou procedimentos para a síntese, montagem dos eletrodos e fabricação do dispositivo, aumentando o tempo e os custos envolvidos. Além disso, as condições severas de operação, como pH extremo e alta voltagem, podem degradar esses materiais, promovendo a lixiviação de espécies entre o cátodo e o ânodo. Esse processo causa a contaminação cruzada dos eletrodos, reduzindo sua eficiência e vida útil (Quan *et al.*, 2024). Em vista disso, o desenvolvimento de eletrocatalisadores bifuncionais, capazes de atuar de forma eficaz tanto no cátodo quanto no ânodo, tem sido investigados como uma solução promissora para superar essas limitações (Ji *et al.*, 2025; Quan *et al.*, 2024; Toledo-Carrillo *et al.*, 2024; Zhou *et al.*, 2024b).

Do ponto de vista energético, o potencial de ativação necessário para que a reação de evolução de oxigênio (OER) ocorra no ânodo é muito maior do que a da reação de evolução de hidrogênio (HER) no cátodo. Além disso, o oxigênio gerado é um subproduto de baixo valor agregado e pode apresentar riscos de segurança devido ao possível cruzamento de gases, o que aumenta o risco de combustão ou explosão, e à degradação da membrana de troca protônica (PEM) causada pela formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) (Du; Li; Sun, 2021; Zhang *et al.*, 2020).

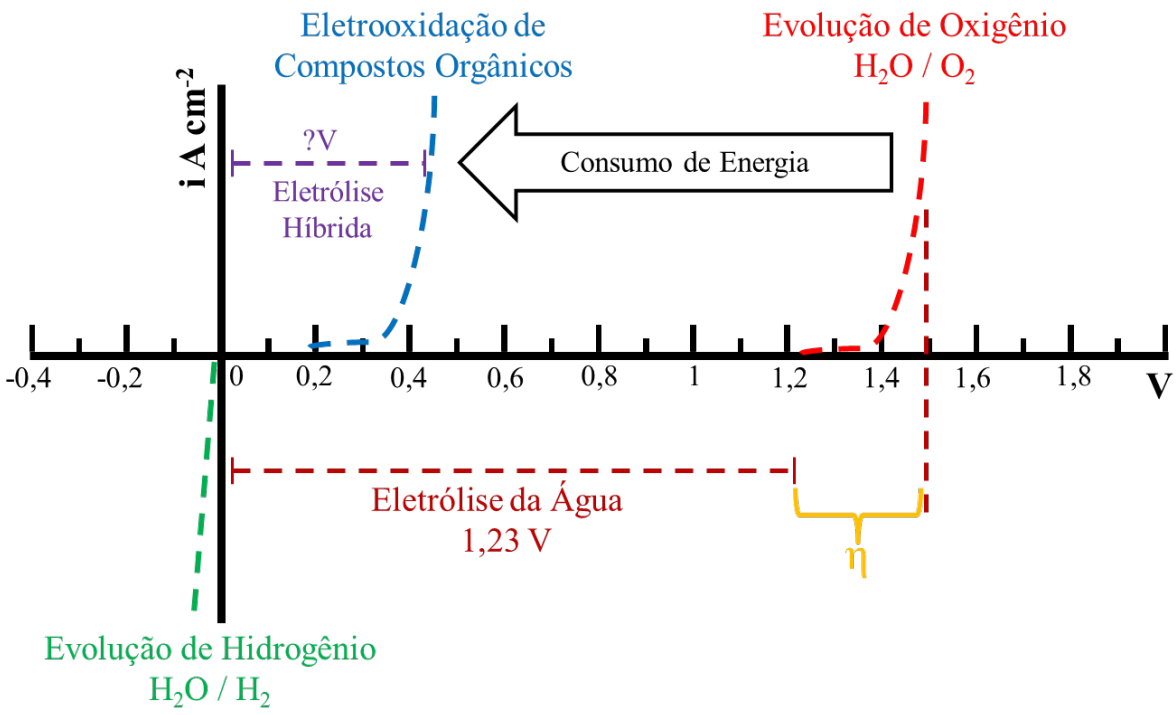
Assim, uma estratégia chamada eletrólise híbrida da água visa substituir a OER por

reações de oxidação alternativas que são termodinamicamente mais favoráveis e economicamente mais atrativas (Santiago *et al.*, 2023). Atualmente, diversas reações de oxidação têm sido estudadas como alternativas à OER. Essas reações de oxidação alternativas podem ser divididas em três categorias com base nas funcionalidades dos precursores utilizados: oxidação de agentes de sacrifício; degradação oxidativa de poluentes, que utiliza poluentes ambientais como precursores; e oxidação de compostos orgânicos, que obtém subprodutos de alto valor agregado (Liu *et al.*, 2022). Todas essas reações de oxidação reduzem significativamente o consumo de energia para a produção de hidrogênio via eletrólise (Arshad *et al.*, 2021).

Um sistema ideal de eletrólise híbrida deve acoplar a HER com reações de oxidação termodinamicamente mais favoráveis do que a OER (1,23 V *vs.* SHE) (Santiago *et al.*, 2023). Reações que atendam a esse critério incluem oxidação de álcoois simples como metanol, etanol e isopropanol (Chen *et al.*, 2023; Guo *et al.*, 2023b; Li *et al.*, 2022b; Zhou *et al.*, 2024a), aminas (Guenani *et al.*, 2024; Huang, Y. *et al.*, 2018), glicerina (Braun *et al.*, 2023; Song *et al.*, 2024; Wu *et al.*, 2023), biomassa (Holade *et al.*, 2020; Lepage *et al.*, 2021a; Quan Lee *et al.*, 2023) e outros compostos orgânicos (de Souza *et al.*, 2007; Hauenstein *et al.*, 2020; Zhang, Y. *et al.*, 2024).

A Figura 8 ilustra a diminuição do consumo de energia a partir da diferença de potencial padrão de circuito aberto de um eletrólito quando a oxidação da água é substituída pela oxidação de uma pequena molécula orgânica.

Figura 8 — Esquema gráfico das reações e parâmetros eletroquímicos para a oxidação da água (1,23 V) e eletrólise hibrida a partir de compostos orgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Por exemplo, a oxidação completa do etanol em meio aquoso, gerando H_2 e CO_2, ocorre de acordo com a reação global:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3\ H_2O_{(l)} \rightarrow 6\ H_{2\ (g)} + 2\ CO_{2\ (g)}$$

com os dados termodinâmicos sob condições padrão: $\Delta H = +\ 348$ kJ (mol de etanol)$^{-1}$ e $\Delta G = +\ 96{,}9$ kJ (mol de etanol)$^{-1}$ (Lamy *et al.*, 2014).

Os princípios da eletrooxidação do etanol são similares aos da água. Ambas as reações necessitam de uma fonte de energia externa para acontecer ($\Delta G > 0$), porém, no caso do etanol, a fonte de energia fornecida ao sistema para produzir um mol de hidrogênio é muito menor do que da água, sendo $\Delta H = +\ 58$ kJ (mol de H_2)$^{-1}$ para o etanol e $\Delta H = +\ 286$ kJ (mol de H_2)$^{-1}$ para a água (Lamy *et al.*, 2014). A tensão teórica da célula sob condição padrão pode ser calculada a partir da energia livre de Gibbs pela seguinte equação: $U_{célula} = \Delta G/nF^{-1}$. Assim, para a eletrooxidação do etanol temos que $U_{célula} = 0{,}084$ V (n=12) e, para a da água, que $U_{célula} = 1{,}229$ V (n=2) (Lamy *et al.*, 2014).

Nesse sentido, Jia *et al.* (2024) desenvolveram um eletrodo bifuncional de Sn–Co–P/NF com morfologia de coral, sintetizado por eletrodeposição, para reações de oxidação do

etanol em conjunto com a HER. O eletrodo mostrou boa atividade e estabilidade eletroquímica em ambas as reações em meio alcalino (KOH 1 M). Foi necessária uma tensão operacional de 1,49 V para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}, 130 mV abaixo da necessária para a quebra da água com o mesmo sistema.

Zhou *et al.* (2024b) estudaram eletrodos bifuncionais de Pt–CoTe/C para a eletrólise de metanol e etanol com o objetivo de gerar hidrogênio concomitantemente. Os resultados experimentais demonstram que um sobrepotencial de 30 e 35 mV foi necessário para iniciar a HER nas soluções de metanol e etanol, respectivamente, em meio ácido (H_2SO_4 0,5 M) a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}. Além disso, na célula completa de dois eletrodos, o uso do catalisador bifuncional exigiu um potencial de célula de 0,66 V para metanol e de 0,67 V para etanol, para atingir a mesma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} — valores inferiores ao necessário para a eletrólise da água (1,76 V). Além disso, segundo os autores, o efeito do cocatalisador de CoTe aumentaram a tolerância ao envenenamento da platina por CO.

Quando a eletrooxidação de compostos orgânicos derivados da biomassa (como o etanol) ocorre a potenciais inferiores ao da evolução de O_2 no material utilizado, é possível conduzir as reações de forma a produzir exclusivamente H_2 como produto gasoso. Essa característica permite o desenvolvimento de dispositivos que operam sem a necessidade de uma membrana separadora, o que reduz tanto os custos quanto o trabalho envolvido na construção do sistema (Toledo-Carrillo *et al.*, 2024).

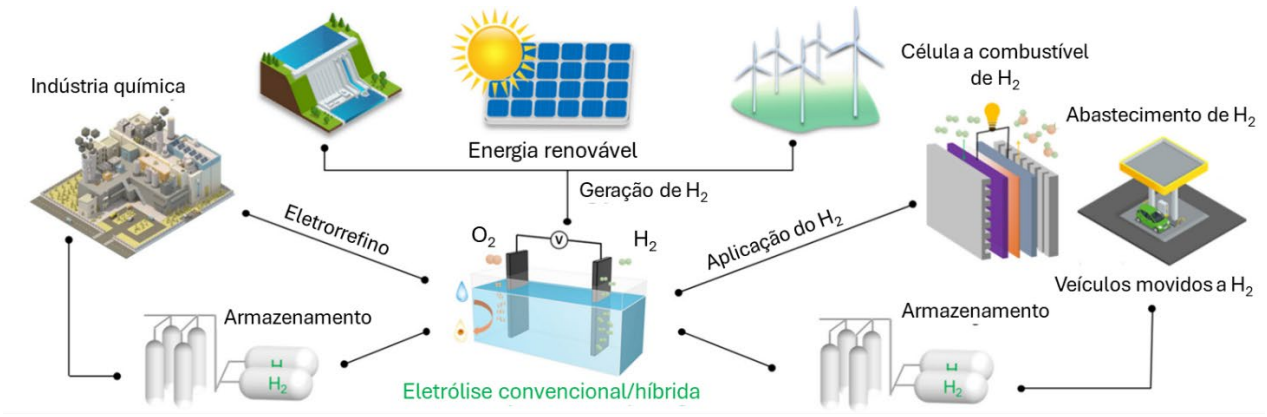
Dentre esses compostos orgânicos, a eletrooxidação da glicerina para gerar H_2 também é explorada. Saha *et al.* (2024) sintetizaram um eletrocatalisador de óxido misto NiCoMn depositado sobre espuma de níquel. O desempenho eletrocatalítico da quebra da glicerina em meio alcalino (KOH 1 M) foi comprovado, com alta seletividade para a formação de ácido fórmico, um subproduto de valor agregado. Em um sistema de eletrólise de dois eletrodos sem membrana, a célula exigiu 1,63 V para realizar as reações completas, com eficiência faradaica de 98% para hidrogênio e de 90% para ácido fórmico.

Quan Lee *et al.* (2023) relataram um processo de eletrorreforma direta do bagaço de cana-de-açúcar para a cogeração de hidrogênio verde e subprodutos de valor agregado, utilizando biomassa como matéria-prima. O ânodo de níquel foi utilizado como eletrocatalisador nos ensaios eletroquímicos, onde foi registrado um potencial de início de 1,2 V *vs.* SHE e uma máxima densidade de corrente de 170 mA cm^{-2} em 1,58 V *vs*. SHE. Além disso, a eletrooxidação do caldo de cana gerou formiato com um rendimento máximo de 41%, acompanhado por subprodutos como ácido acético e oxálico.

Vale destacar que, embora a eletrolise híbrida de compostos orgânicos gere CO_2 como produto da oxidação, o hidrogênio produzido pode ser considerado “verde” devido à origem dos compostos. Muitos desses compostos podem ser adquiridos a partir de biomassa e fontes renováveis que, durante o crescimento das plantas, absorvem CO_2 da atmosfera por meio da fotossíntese. Quando a biomassa é convertida em precursores orgânicos e, posteriormente, passa pelo processo de eletrooxidação para gerar hidrogênio, o CO_2 liberado durante a reação faz parte do ciclo natural de carbono da atmosfera, ao contrário dos combustíveis fósseis, que liberam CO_2 adicional e contribuem para o aumento da concentração de gases de efeito estufa (Boddula *et al.*, 2024; Lepage *et al.*, 2021b). Estudos demonstram que o hidrogênio gerado a partir da transformação de resíduos agrícolas, como palha de trigo ou bagaço de cana-de-açúcar, pode ser classificado como hidrogênio verde devido ao caráter sustentável do ciclo de carbono envolvido (Zhang, X. *et al.*, 2024).

A Figura 9 ilustra o ciclo integrado de produção, armazenamento e aplicação do hidrogênio como fonte de energia sustentável.

Figura 9 — Representação esquemática do ciclo integrado de produção e aplicação do hidrogênio verde.



Fonte: Adaptado de Quan *et al.* (2024).

3.2. Estudo do mecanismo de eletrooxidação em sistemas eletroquímicos

3.2.1. ATR-FTIR in situ

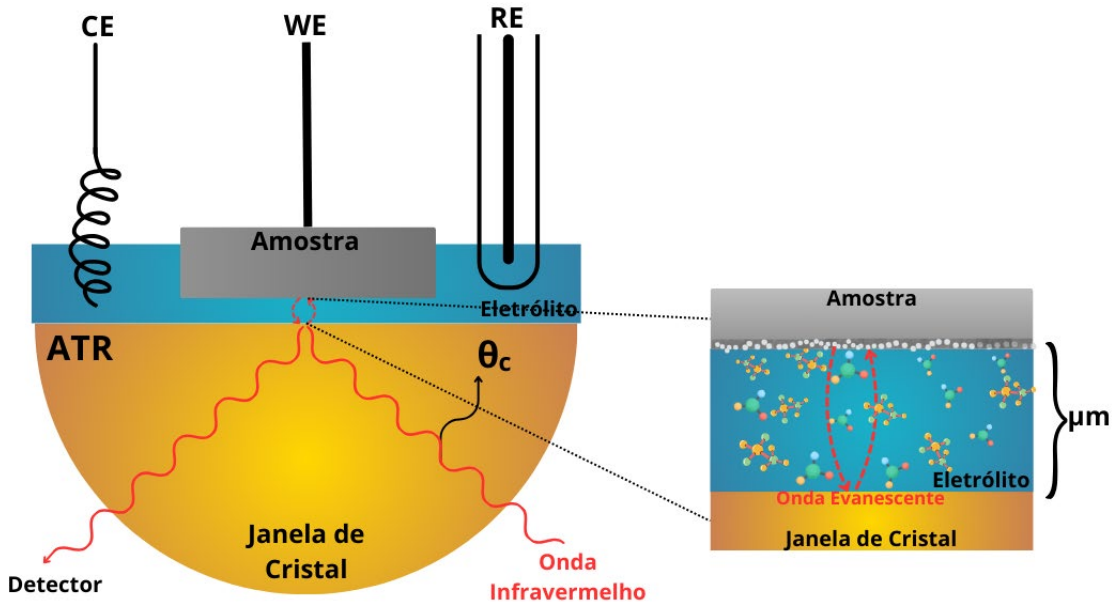
Identificar os subprodutos gerados durante a eletrólise híbrida é de grande importância para determinar os produtos de valor agregado formados durante a eletrooxidação, avaliar o rendimento da reação e verificar se a reação de oxidação produz intermediários que possam envenenar o catalisador. Além disso, essa análise permite desenvolver mecanismos de reação e investigar se o catalisador possui seletividade para a reação de interesse. Esses fatores podem

ser avaliados por meio da técnica de Reflectância Total Atenuada com Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier *in situ* (ATR-FTIR *in situ*). Essa técnica permite monitorar, em tempo real, as mudanças químicas que ocorrem na superfície do catalisador durante o processo eletroquímico, identificando as espécies adsorvidas na interface do eletrodo e os produtos gerados na reação (Gao *et al.*, 2023).

Na técnica ATR-FTIR, utiliza-se um cristal com alto índice de refração (como germânio, silício, zinco ou selênio) que permite que a radiação infravermelha reflita em seu interior, gerando uma onda evanescente que penetra alguns micrômetros na amostra em contato com sua superfície. Essa onda interage com os modos vibracionais das moléculas na interface cristal/amostra, fornecendo informações sobre sua composição química e estrutura molecular (Silva, 2016).

A análise de sistemas eletroquímicos utilizando ATR-FTIR *in situ* envolve o acoplamento do equipamento de ATR-FTIR a um potenciostato/galvanostato. Nesse contexto, a célula eletroquímica, que contém o eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo de referência (RE), o contraeletrodo (CE) e os eletrólitos de interesse, é posicionada no módulo de ATR-FTIR (Figura 10). Por meio do potenciostato/galvanostato, diferentes experimentos eletroquímicos são realizados enquanto espectros de infravermelho são simultaneamente coletados na interface eletrodo-eletrólito, local onde ocorrem as reações, sendo possível monitorar as transformações químicas em tempo real (Beckingham; Lynd; Miller, 2018; Ye *et al.*, 2016).

Figura 10 — Esquema geral da configuração utilizada na célula eletroquímica para medidas de ATR-FTIR *in situ.*



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para o estudo da eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrocatalisadores, são aplicados diferentes potenciais elétricos simultaneamente à aquisição de espectros de infravermelho da interface eletrodo/eletrólito onde ocorre a reação. Lima *et al.* (2024) investigaram o desempenho de nanopartículas de Ag/C e Ag100-xPtx/C como eletrocatalisadores para a reação de eletrooxidação da glicerina. Por meio de voltametrias cíclicas e de ATR-FTIR *in situ*, analisou-se o desempenho eletroquímico dos catalisadores, os intermediários e os produtos formados durante a reação.

Os estudos revelaram que a presença de Pt na superfície de Ag altera o mecanismo de eletrooxidação da glicerina, promovendo a quebra de ligações C–C e a formação seletiva de ácido fórmico e CO_2, sem evidências significativas de diidroxiacetona, subproduto não desejado na oxidação da glicerina.

Outro precursor orgânico muito estudado é o etanol. Corradini *et al.* (2023) investigaram eletrocatalisadores Pt-Sn modificados com terras raras para a EOR em meio alcalino. Estudos de ATR-FTIR *in situ* indicaram que, embora o mecanismo padrão de EOR não tenha mudado com a adição de Sn e de terras raras, a combinação de Sn e Ce promoveu a formação de espécies oxigenadas que facilitam a remoção de intermediários tóxicos, como CO, melhorando a eficiência catalítica da platina.

Esses resultados evidenciam a versatilidade dessa técnica, que pode ser empregada para caracterizar as soluções eletrolíticas, bem como para avaliar o desempenho do

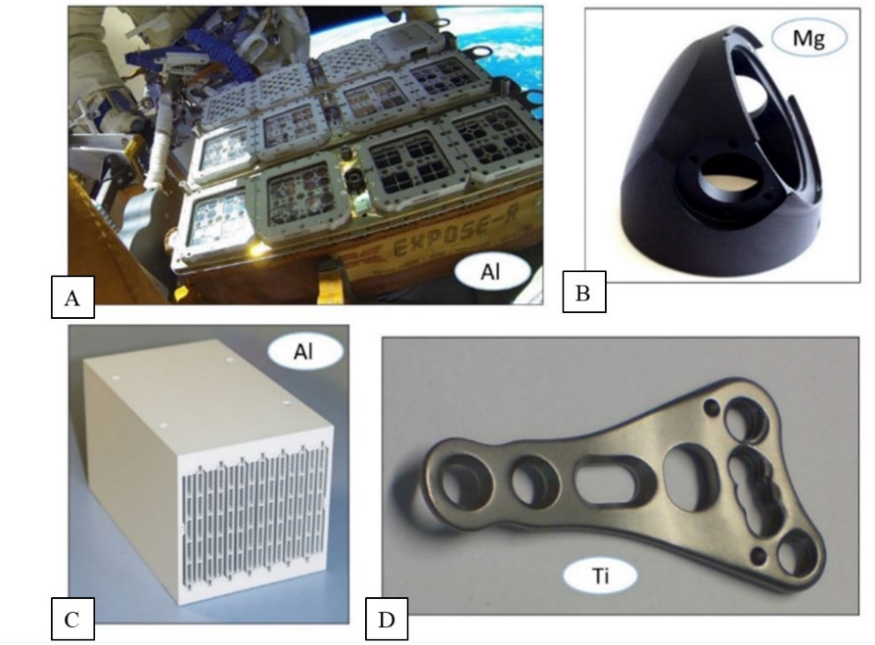
eletrocatalisador desenvolvido no que diz respeito à efetividade e seletividade das reações. Essa abordagem é fundamental para o avanço e aprimoramento de materiais com aplicações catalíticas, especialmente em processos como a eletrólise híbrida da água e em células a combustível.

3.3. Oxidação eletrolítica por plasma (PEO)

A Oxidação Eletrolítica por Plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation* — PEO) é uma técnica de síntese derivada da anodização que visa converter a superfície de diversos metais, como titânio, magnésio, nióbio e alumínio, em revestimentos óxidos (Aliofkhazraei *et al.*, 2021). A espessura, composição química e morfologia do revestimento são influenciadas pelo tipo de regime elétrico, substrato e eletrólito utilizados no processo que, por sua vez, baseia-se na oxidação anódica de metais em um eletrólito não agressivo como ácidos e bases fracas. Sob a aplicação de alta voltagem (~250 a 700 V), o procedimento gera faíscas na superfície da amostra, resultando em revestimentos porosos com dureza, resistência ao desgaste e aderência superiores comparados à anodização convencional (Zhang; Chen; Wang, 2020).

Metais revestidos com PEO podem ser empregados em diversas áreas (Figura 11), como engenharia espacial — uma vez que conseguem suportar altas flutuações térmicas — engenharia eletrônica, óptica e biomateriais (Ronchi, 2021).

Figura 11 — Exemplos de aplicação de revestimentos PEO em diferentes substratos.



(a) configuração para experimentos astrobiológicos durante o programa expose na ISS, (b) um dissipador de calor, (c) componente ótico de fundição sob pressão, (d) e uma placa para osteossíntese. Fonte: Adaptado de Ronchi (2021).

O mecanismo de formação do revestimento envolve uma interação complexa entre o substrato, o eletrólito e a corrente elétrica aplicada. Para que o tratamento seja efetivo, é necessário fornecer energia ao sistema que, no caso do PEO, é uma diferença de potencial (ddp) em uma solução eletrolítica (Babaei; Fattah-alhosseini; Chaharmahali, 2020).

Durante o processo de anodização, ocorre a quebra da água por eletrólise, gerando como produtos oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) devido à aplicação dessa ddp. No ânodo, a reação de oxidação gera oxigênio a partir da água, como mostrado na seguinte equação:

$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

Esse oxigênio (O_2) se difunde na interface do substrato metálico, onde reage formando a camada de óxido metálico. O oxigênio gerado localmente no ânodo por meio da eletrólise é a principal fonte necessária para o crescimento do revestimento. Além disso, a ddp aplicada provoca a ionização do eletrólito, resultando na geração de arcos elétricos, também conhecidos como *sparks*, que geram um plasma de alta intensidade ao redor do substrato metálico (Pessoa, 2024).

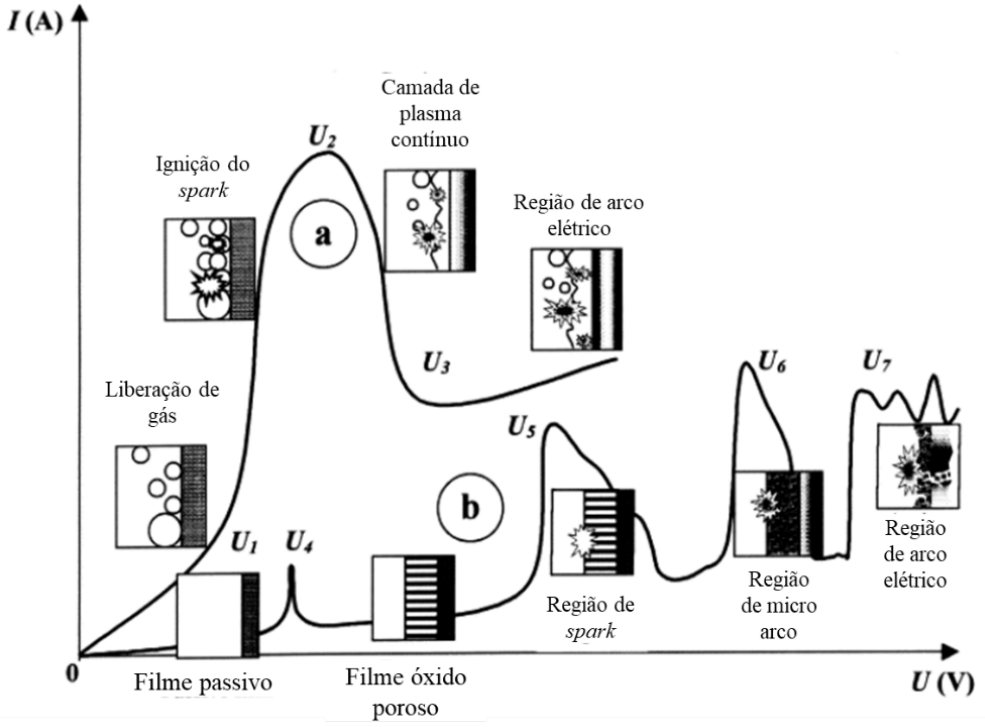
Quando a diferença de potencial entre os dois eletrodos imersos na solução aquosa ultrapassa um valor crítico, a resistência dielétrica do material é rompida, o que eleva a temperatura do sistema. Com o aumento contínuo da tensão ou corrente elétrica, os *sparks* começam a se formar, iniciando a ionização do gás dentro das bolhas. Isso gera descargas elétricas que se estendem por toda a superfície do substrato, recobrindo-o com uma camada contínua de óxido. Este processo de formação da camada de óxido é altamente dependente de parâmetros como a ddp aplicada, o tempo de anodização e a resistência elétrica da solução eletrolítica, além das propriedades físico-químicas do substrato metálico (Aliofkhazraei *et al.*, 2021; Pessoa, 2024).

O crescimento da camada de óxido durante o processo de PEO pode ser descrito como uma interação dinâmica entre o metal e o eletrólito. Inicialmente, a oxidação do metal ocorre de maneira semelhante à anodização convencional, com a formação de um filme passivo. À medida que a tensão atinge o potencial de corrosão do material, o filme começa a se dissolver, dando lugar à formação de um novo filme mais espesso e poroso. Este processo se intensifica quando a tensão atinge valores próximos ao ponto de ruptura dielétrica, provocando a formação de descargas de plasma em microarcos que geram a fusão do substrato e o crescimento do revestimento (Quintero *et al.*, 2019). O comportamento da corrente em relação à tensão durante o PEO segue uma curva complexa, com diferentes fases de crescimento do revestimento, como a formação de um filme passivo e o subsequente espessamento da camada por meio da interação das descargas elétricas (Ronchi, 2021).

À medida que a tensão aumenta ainda mais, o sistema passa a operar em uma região onde ocorre a formação de microarcos, gerando um campo elétrico intenso na superfície do substrato. Esses microarcos desempenham um papel importante na adesão do filme de óxido, pois provocam uma fusão local do material, podendo promover uma adesão mais forte entre a camada de óxido e o substrato (Batista, 2021).

Esse comportamento é detalhado em diagramas de corrente-tensão (Figura 12), que ilustram as diferentes fases de formação do filme, incluindo a dissolução do filme passivo, o crescimento do filme poroso, a formação de microarcos e, em tensões muito altas, a formação de arcos intensivos.

Figura 12 — Tipos de comportamento no diagrama corrente-tensão para os processos PEO.



Fenômenos de descarga desenvolvidos: (a) na área próxima ao eletrodo; e (b) na película dielétrica na superfície do eletrodo. Fonte: Adaptado de Yerokhin *et al.* (1999).

O crescimento do revestimento PEO não é homogêneo e variações na morfologia do revestimento entre as amostras podem ocorrer, como o aumento do diâmetro dos poros e dos canais e a formação de fissuras devido a variações de volume e transições de fase. Essas fissuras podem ser resultado de interações complexas entre o crescimento do filme e os efeitos térmicos das descargas de plasma. Durante esse processo, as áreas de maior concentração de corrente elétrica no substrato geram descargas de plasma microscópicas que, sob a alta temperatura gerada, induzem transformações estruturais no filme de óxido (Pessoa, 2024).

Uma das grandes vantagens desse processo é a possibilidade de incorporar espécies químicas do eletrólito, o que permite controlar a composição final do revestimento e realizar dopagens, ampliando as possibilidades de aplicação (Luo *et al.*, 2014). Devido à formação de *sparks* de alta energia durante o processo, os revestimentos PEO apresentam uma morfologia distinta em comparação aos revestimentos formados por anodização convencional. A morfologia dos semicondutores desempenha um papel crucial na eficiência catalítica do material devido a influências que exercem parâmetros como a área específica e as irregularidades da superfície na capacidade de promover sítios ativos (Zhang *et al.*, 2009).

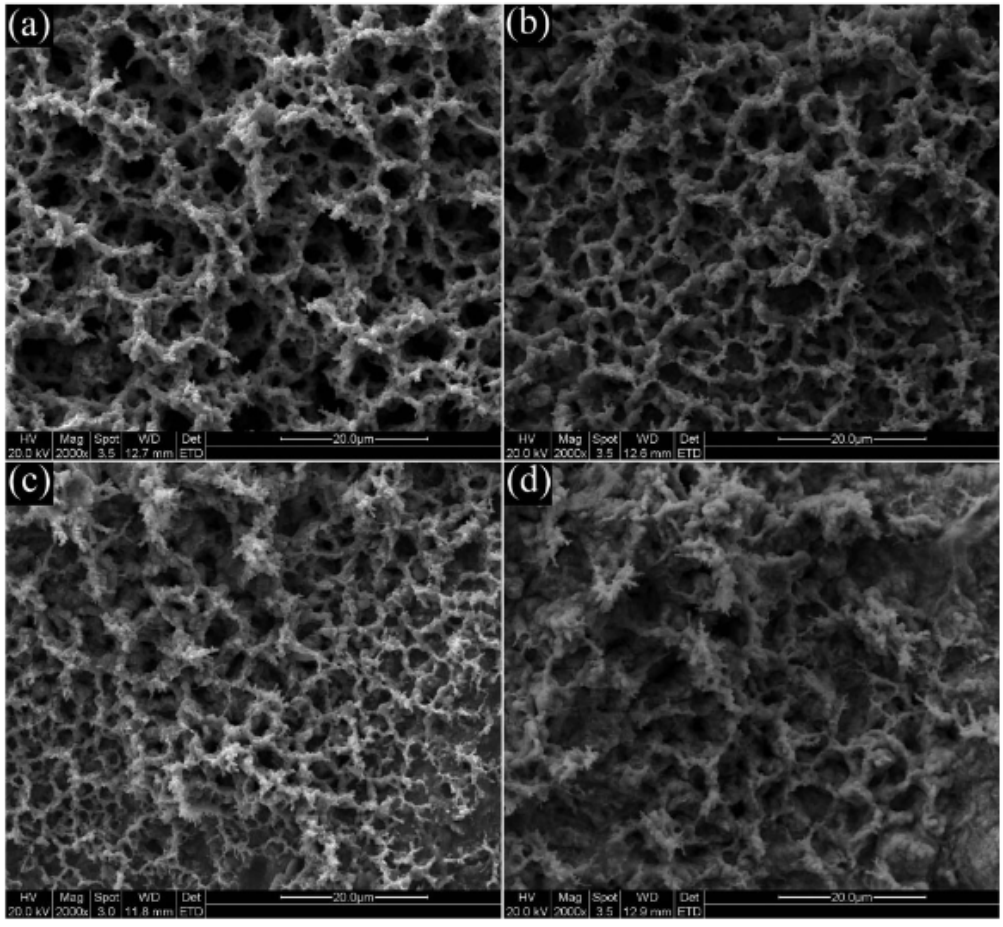
Uma abordagem promissora para o desenvolvimento de uma grande diversidade de estruturas é a síntese biomimética. Essa área de pesquisa se inspira em estruturas e funções encontradas na natureza para diferentes aplicações, incluindo sistemas catalíticos (Yang *et al.*, 2022). Na natureza, os corais são constituídos por um esqueleto sólido e alongado composto de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Ao longo da evolução natural, diversas espécies de corais marinhos estabeleceram uma relação simbiótica com algas unicelulares, conhecidas como zooxantelas, que habitam seus esqueletos rígidos. Essa relação é um exemplo clássico de simbiose mútua, na qual ambas as espécies se beneficiam e dependem uma da outra para sobreviver (Yuan *et al.*, 2023).

Nesse sistema alga/coral, as zooxantelas realizam fotossíntese, produzindo oxigênio (O_2) e nutrientes essenciais, como açúcares e aminoácidos, que sustentam o metabolismo do coral. Em contrapartida, o coral fornece dióxido de carbono (CO_2), necessário para o processo fotossintético das algas (Wangpraseurt *et al.*, 2020). Evolutivamente, os recifes de corais desenvolveram diferentes geometrias tridimensionais de alta área superficial para alcançar um desempenho fotossintético mais eficiente devido à sua relação de simbiose. Nesse sentido, a funcionalidade das estruturas presentes nos recifes de corais naturais tem despertado interesse como modelo para o desenvolvimento de catalisadores com estruturas biomiméticas eficientes (An *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2021b; Zhang *et al.*, 2023).

A versatilidade do PEO na síntese de óxidos com morfologias variadas torna essa técnica promissora para o desenvolvimento de estruturas que biomimetizam corais, combinando as propriedades específicas dos óxidos formados a partir dos substratos utilizados com a influência dos íons presentes no eletrólito. He *et al.* (2011) sintetizaram estruturas semelhantes a corais utilizando uma solução aquosa contendo Na_2SnO_3, NaOH e NaF como eletrólito e titânio puro como ânodo (substrato). Essa configuração foi replicada por Luo *et al.* (2014b) (Figura 13), variando a concentração de Na_2SnO_3 no eletrólito. Segundo os autores, o mecanismo para a formação deste tipo de material ocorre através dos íons SnO_3^{2-} presentes

na solução, que são absorvidos na superfície devido ao alto campo elétrico e se decompõem em SnO_2 sob as altas temperaturas geradas no processo de PEO. A camada tridimensional de óxido semicondutor composto por SnO_2 então se solidifica em uma estrutura de morfologia nanocristalina porosa sobre o substrato condutor. Utilizando espectroscopia UV-vis, identificou-se a banda de absorção do óxido em 370 nm, com um band gap calculado em ~3,60 eV no estudo da atividade fotocatalítica do óxido formado na degradação de rodamina B sob radiação ultravioleta.

Figura 13 — Imagens de MEV da estrutura tipo coral SnO_2 formada por PEO em substrato de Titânio (Ti).



Fonte: Luo *et al.* (2014)

Estruturas do tipo coral produzidas a partir do processo de PEO são escassas na literatura. Além dos trabalhos citados acima, outros autores também obtiveram essa morfologia somente sob substrato de titânio e, em todos os casos, íons de estanho estavam majoritariamente presentes no eletrólito (Ronchi, 2021; Vasil'eva; Rudnev; Zabudskaya, 2018; Vasilyeva *et al.*, 2019). Esses resultados indicam que dióxidos de estanho (SnO_2) tendem a se cristalizar em substratos metálicos, adquirindo a morfologia biomimética de coral

sob as altas tensões aplicadas pelo procedimento de anodização por plasma. No entanto, nenhum registro foi encontrado para estruturas de coral produzidas por PEO em substratos de nióbio. Além disso, a atividade catalítica para eletrooxidação de compostos orgânicos e geração de H_2 nesse tipo de material produzido por essa técnica também não foi avaliada na literatura.

3.4. Redução de nanopartículas via solvotermal

A síntese de nanopartículas metálicas é essencial em diversas aplicações tecnológicas, onde métodos de síntese são empregados para o controle preciso sobre sua morfologia e cristalinidade. Nesse contexto, os processos hidrotermal (utilizando apenas água como solvente) e solvotermal (que utiliza soluções com compostos orgânicos) permitem que reações com precursores metálicos e agentes redutores resultem na formação de óxidos metálicos, revestimentos e nanopartículas (Sangeeta *et al.*, 2024). Esses processos ocorrem em reatores fechados (autoclaves), onde o aumento da temperatura e da pressão faz com que o solvente atinja condições próximas ao seu ponto crítico (Júnior; Dos, 2021).

A formação de nanopartículas metálicas nesses sistemas pode ocorrer livremente na solução ou por deposição sobre uma superfície sólida presente no reator autoclave, como eletrodos pré-fabricados, óxidos metálicos ou vidros condutores.

Esse processo de formação pode ser dividido principalmente em duas etapas: a nucleação, que ocorre a partir dos átomos formados pela redução de sais metálicos, e o crescimento dos núcleos em nanocristais, que se dá por meio de um processo de crescimento atômico. As etapas de nucleação e crescimento podem ser ajustadas pelo controle de parâmetros termodinâmicos e cinéticos, visando obter controle sobre a morfologia e a cristalografia (Xia *et al.*, 2009). Os principais parâmetros incluem: temperatura e tempo de reação, efeitos do solvente e agentes redutores (Lai *et al.*, 2015).

Em altas temperaturas, a viscosidade das soluções tende a diminuir e a mobilidade dos íons e moléculas dissolvidos a aumentar e, consequentemente, a reatividade dos reagentes aumenta e materiais que são inertes em condições normais tornam-se ativos (Lai *et al.*, 2015). Assim, alguns precursores metálicos podem se decompor para formar nanopartículas e óxidos a partir de reações com os agentes redutores presentes na solução. Além disso, altas temperaturas podem acelerar a taxa de redução dos precursores metálicos, o que resulta em uma maior densidade de núcleos e na redução do tamanho dos produtos finais, parâmetros importantes para aplicações em catálise, por exemplo (Xia *et al.*, 2009).

Diferentes tempos de reação correspondem a estágios distintos na formação das

partículas metálicas na síntese solvotermal. Inicialmente, a concentração de átomos metálicos aumenta além do limite de saturação, mas os núcleos ainda não se formam. Quando a concentração atinge o valor crítico para nucleação, os núcleos se formam rapidamente. Em seguida, a reação entra na fase de crescimento. No início dessa fase, as partículas frequentemente apresentam formas mal definidas, mas, à medida que o tempo de reação aumenta, elas tendem a adquirir uma forma mais regular (Lai *et al.*, 2015; Sangeeta *et al.*, 2024). Dessa forma, a evolução da morfologia ocorre à medida que o tempo de reação aumenta, permitindo a obtenção de materiais com diferentes formatos e tamanhos, muitas vezes apenas ajustando o tempo de reação (Lei *et al.*, 2024).

Os solventes podem atuar como moduladores estruturais por meio de suas interações com as nanopartículas e também influenciar a formação de micelas quando surfactantes são utilizados. Seus efeitos dependem de propriedades como polaridade, constante dielétrica e viscosidade. Água, polióis, DMF e solventes mistos são frequentemente empregados. A água, por ser um solvente barato e ambientalmente amigável, é amplamente utilizada na síntese de nanopartículas, pois dissolve diversos sais metálicos, agentes redutores e surfactantes (Feng; Li, 2017). Além dos solventes, agentes redutores como $NaBH_4$, etilenoglicol, metanol e etanol desempenham um papel fundamental na redução dos precursores metálicos, promovendo a nucleação e o crescimento das nanopartículas, seja em solução ou sobre materiais de interesse imersos no meio reacional (Bian; Zhu; Li, 2016; Gu *et al.*, 2020; Lai *et al.*, 2015; Zhou; Li; Fang, 2021).

Dentre as nanopartículas metálicas, a platina (Pt) se destaca por suas excelentes propriedades catalíticas e elétricas, além de sua elevada estabilidade química e resistência à corrosão. Essas propriedades fazem da platina um material amplamente estudado em diversas áreas, desde a engenharia até a saúde, sendo especialmente relevante em eletrocatalisadores para aplicações em eletrolisadores, que são o foco deste trabalho (Alven *et al.*, 2024; Faderin *et al.*, 2025; Hai *et al.*, 2023; Zhan *et al.*, 2025).

Lei *et al.* (2024) investigaram a oxidação seletiva do biobutanol para a produção de ácido butírico, um processo de interesse limitado pela dificuldade em obter catalisadores eficientes a baixas temperaturas. Catalisadores de Pt-TiO_2 foram sintetizados por um método hidrotermal/solvotermal de etapa única, utilizando nanopartículas de TiO_2 em solução mista de água/metanol com H_2PtCl_6 como precursor. As partículas de Pt foram depositadas na superfície do óxido de titânio suspenso em solução e o tamanho dessas partículas variou entre 1,1 nm e 8,7 nm, sendo que o catalisador com partículas de 3,6 nm apresentou o melhor desempenho, alcançando 98,9% de conversão e 98,4% de seletividade para ácido butírico. Os

autores atribuíram esse resultado ao efeito sinérgico entre os sítios Pt^0 e Pt^{2+}, promovido pelo estado de oxidação da platina.

Gu *et al.* (2020) desenvolveram um eletrodo para HER por meio da anodização de espuma de níquel. Uma estrutura porosa de NiF_2 foi formada, seguida da deposição de nanodots de Pt por um método hidrotermal misto, utilizando etanol como agente redutor do sal precursor de platina H_2PtCl_6. Os nanodots de Pt apresentaram boa dispersão, com tamanho médio de 3 nm, e o eletrodo preparado demonstrou boa atividade eletrocatalítica em meio alcalino, exibindo sobretensão de 25,9 mV para densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}, além de um valor baixo de coeficiente de Tafel de 37,6 mV dec^{-1}. Segundo os autores, o desempenho foi atribuído à grande área eletroquimicamente ativa, à rápida transferência de elétrons e à forte adesão dos nanodots de Pt ao substrato anodizado.

REFERÊNCIAS

AGYEKUM, E. B. *et al.* A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation. **Membranes**, [*s. l.*], v. 12, n. 2, p. 173, 2022.

AGYEKUM, E. B. *et al.* Can Africa Serve Europe with Hydrogen Energy from Its Renewables?—Assessing the Economics of Shipping Hydrogen and Hydrogen Carriers to Europe from Different Parts of the Continent. **Sustainability**, [*s. l.*], v. 15, n. 8, p. 6509, 2023.

AHMAD, S. *et al.* An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 47, n. 44, p. 19086–19131, 2022.

ALEXIS, A. F. *et al.* Periprocedural Skincare for Nonenergy and Nonablative Energy-Based Aesthetic Procedures in Patients With Skin of Color. **Journal of Cosmetic Dermatology**, [*s. l.*], v. 24, n. 1, p. e16712, 2025.

ALIOFKHAZRAEI, M. *et al.* Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, [*s. l.*], v. 5, p. 100121, 2021.

ALJOHANI, K. *et al.* One dimensionally arranged CoMoO4 an electrocatalyst for methanol assisted hydrogen production and supercapacitor applications. **Ceramics International**, [*s. l.*], 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884224053574. Acesso em: 27 nov. 2024.

ALVEN, S. *et al.* Platinum Group Metals Nanoparticles in Breast Cancer Therapy. **Pharmaceutics**, [*s. l.*], v. 16, n. 9, p. 1162, 2024.

AN, M. *et al.* Coral reef-like Pt/TiO2-ZrO2 porous composites for enhanced photocatalytic hydrogen production performance. **Molecular Catalysis**, [*s. l.*], v. 475, p. 110482, 2019.

ANAND, C. *et al.* Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 111, p. 319–341, 2025.

ARAÚJO, B. M. C. de. Valorização da fibra de coco verde para produção de lignosulfonato aplicado à produção de etanol de segunda geração. [*s. l.*], 2023. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/54706. Acesso em: 28 jan. 2026.

ARSHAD, F. *et al.* Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production. **ACS Applied Energy Materials**, [*s. l.*], v. 4, n. 9, p. 8685–8701, 2021.

AWAD, M. *et al.* A review of water electrolysis for green hydrogen generation considering PV/wind/hybrid/hydropower/geothermal/tidal and wave/biogas energy systems, economic analysis, and its application. **Alexandria Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 87, p. 213–239, 2024.

AWOGBEMI, O.; DESAI, D. A. Progress in the conversion of biodiesel-derived crude

glycerol into biofuels and other bioproducts. **Bioresource Technology Reports**, [*s. l.*], v. 30, p. 102106, 2025.

BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. **Surfaces and Interfaces**, [*s. l.*], v. 21, p. 100719, 2020.

BAI, L. *et al.* Highly Efficient Utilization of Precious Metals for Hydrogen Evolution Reaction with Photo-Assisted Electro-Deposited Urchin-Like Te Nanostructure as a Template. **ChemCatChem**, [*s. l.*], v. 11, n. 9, p. 2283–2287, 2019.

BANERJEE, S.; CURTIN, D. E. Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. **Journal of Fluorine Chemistry**, [*s. l.*], v. 125, n. 8, Fluorine in Alternative Energy Sources, p. 1211–1216, 2004.

BATISTA, J. R. D. Síntese de filme de Nb2O5 por oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO) com regime oscilatório. [*s. l.*], 2021. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14404. Acesso em: 13 nov. 2023.

BECKINGHAM, B. S.; LYND, N. A.; MILLER, D. J. Monitoring multicomponent transport using *in situ* ATR FTIR spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, [*s. l.*], v. 550, p. 348–356, 2018.

BIAN, Z.; ZHU, J.; LI, H. Solvothermal alcoholysis synthesis of hierarchical TiO2 with enhanced activity in environmental and energy photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [*s. l.*], v. 28, p. 72–86, 2016.

BISWAS, S. *et al.* A Review on Synthesis of Methane as a Pathway for Renewable Energy Storage With a Focus on Solid Oxide Electrolytic Cell-Based Processes. **Frontiers in Energy Research**, [*s. l.*], v. 8, 2020. Disponível em: https://www.frontiersin.org/journals/energy-research/articles/10.3389/fenrg.2020.570112/full. Acesso em: 19 jan. 2025.

BOCKRIS, J. O. Electrolytic polarisation—I. The overpotential of hydrogen on some less common metals at high current densities. Influence of current density and time. **Transactions of the Faraday Society**, [*s. l.*], v. 43, n. 0, p. 417–429, 1947.

BODDULA, R. *et al.* Sustainable hydrogen production: Solar-powered biomass conversion explored through (Photo)electrochemical advancements. **Process Safety and Environmental Protection**, [*s. l.*], v. 186, p. 1149–1168, 2024.

BRAUN, M. *et al.* From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [*s. l.*], v. 41, p. 100829, 2023.

BRAUNBERGER, T. L. *et al.* Dihydroxyacetone: A Review. **Journal of drugs in dermatology: JDD**, [*s. l.*], v. 17, n. 4, p. 387–391, 2018.

BRIJALDO, M. H. *et al.* Pt/Nb2O5-Al2O3 Catalysts for the Hydrogenation and Reductive Amination of Furfural. **Catalysts**, [*s. l.*], v. 14, n. 8, p. 493, 2024.

BROWN, THEODORE L. **Química: A Ciência Central**. 13. ed. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2016.

BUDNIKOVA, Yu. B. *et al.* Plasma electrolytic preparation of film CoWO4/WO3 p-n heterostructures and their photocatalytic and electrochemical properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [*s. l.*], v. 467, p. 116414, 2025.

CAI, F.; CAI, S.; TU, Z. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operation in high current density (HCD): Problem, progress and perspective. **Energy Conversion and Management**, [*s. l.*], v. 307, p. 118348, 2024.

CARVALHO, J. A. *et al.* How does CO co-adsorption affect glycerol electro-oxidation on polycrystalline platinum? *in situ* FTIR and DFT approaches. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 443, p. 141978, 2023.

CHEN, W.-H. *et al.* A review of life cycle assessment and techno-economic analysis of methanol and ethanol reforming for hydrogen production to achieve carbon credit and combat global warming. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 138, p. 705–722, 2025.

CHEN, J. *et al.* Enhanced hydrogen production coupled with ethanol electrocatalytic oxidation by flow-through self-supporting electrode. **Fuel**, [*s. l.*], v. 354, p. 129441, 2023.

CHEN, Y. *et al.* Enhancing Electrocatalytic Oxidation of Ethanol by PtAu Nanoalloy Supported on SnO2/GN in Acidic Medium. **Energy & Fuels**, [*s. l.*], 2024. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.energyfuels.4c03600. Acesso em: 19 jan. 2025.

CHEN, W. *et al.* Industrial heat defossilization: A comparative analysis of waste incineration and clean energy scenarios. **Journal of Cleaner Production**, [*s. l.*], v. 491, p. 144802, 2025.

CORRADINI, P. G. *et al.* Rare-earth modified Pt-Sn catalysts obtained via bromide anion exchange for enhanced ethanol electrooxidation in alkaline medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [*s. l.*], v. 27, n. 10, p. 2659–2670, 2023.

DASH, S. K.; CHAKRABORTY, S.; ELANGOVAN, D. A Brief Review of Hydrogen Production Methods and Their Challenges. **Energies**, [*s. l.*], v. 16, n. 3, p. 1141, 2023.

DE C. L. E PENALVA SANTOS, D. *et al.* Brazil and the world market in the development of technologies for the production of second-generation ethanol. **Alexandria Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 67, p. 153–170, 2023.

DE SOUZA, R. F. *et al.* Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. **Journal of Power Sources**, [*s. l.*], v. 164, n. 2, p. 792–798, 2007.

DENG, C. *et al.* Earth-Abundant Metal-Based Electrocatalysts Promoted Anodic Reaction in Hybrid Water Electrolysis for Efficient Hydrogen Production: Recent Progress and Perspectives. **Advanced Energy Materials**, [*s. l.*], v. 12, n. 25, p. 2201047, 2022.

DESSIE, T. A.; SEIFU, L. S.; DILEBO, W. B. Waste to Wealth: Electrochemical Innovations in Hydrogen Production From Industrial Wastewater. **Global Challenges**, [*s. l.*], v. n/a, n. n/a, p. 2500043, 2025.

DEVRIES, T. The Ocean Carbon Cycle. **Annual Review of Environment and Resources**, [*s. l.*], v. 47, n. Volume 47, 2022, p. 317–341, 2022.

DU, X. *et al.* Steering benzyl alcohol electrooxidation coupled with hydrogen evolution via hetero-interface construction. **AIChE Journal**, [*s. l.*], v. 70, n. 8, p. e18469, 2024.

DU, J.; LI, F.; SUN, L. Metal–organic frameworks and their derivatives as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Chemical Society Reviews**, [*s. l.*], v. 50, n. 4, p. 2663–2695, 2021.

EFTEKHARI, A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 42, n. 16, p. 11053–11077, 2017.

ELSAYED, M. *et al.* Sustainable valorization of waste glycerol into bioethanol and biodiesel through biocircular approaches: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [*s. l.*], v. 22, n. 2, p. 609–634, 2024.

EVRO, S.; ONI, B. A.; TOMOMEWO, O. S. Carbon neutrality and hydrogen energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 78, p. 1449–1467, 2024.

FADERIN, E. *et al.* Platinum nanoparticles in cancer therapy: chemotherapeutic enhancement and ROS generation. **Medical Oncology**, [*s. l.*], v. 42, n. 2, p. 42, 2025.

FENG, S.-H.; LI, G.-H. Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. *In*: XU, R.; XU, Y. (org.). **Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 73–104. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444635914000045. Acesso em: 7 fev. 2025.

GAO, W. *et al.* Electrochemical Hydrogen Production Coupling with the Upgrading of Organic and Inorganic Chemicals. **Advanced Materials**, [*s. l.*], v. 37, n. 32, p. 2503198, 2025.

GAO, F. *et al.* In situ Raman, FTIR, and XRD spectroscopic studies in fuel cells and rechargeable batteries. **Nano Research**, [*s. l.*], v. 16, n. 4, p. 4855–4866, 2023.

GE, S. *et al.* Cu2O-Derived PtCu Nanoalloy toward Energy-Efficient Hydrogen Production via Hydrazine Electrolysis under Large Current Density. **ACS Applied Energy Materials**, [*s. l.*], v. 5, n. 8, p. 9487–9494, 2022.

GONZÁLEZ-MOYA, J. R. *et al.* Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO2 nanotubes for photocatalytic hydrogen generation. **Nanotechnology**, [*s. l.*], v. 27, n. 28, p. 285401, 2016.

GONZÁLEZ-POGGINI, S. Hydrogen evolution descriptors: A review for electrocatalyst development and optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 59, p. 30–42, 2024.

GRIFFITHS, S. *et al.* Bridging the gap between defossilization and decarbonization to achieve net-zero industry. **Environmental Research Letters**, [*s. l.*], v. 20, n. 2, p. 024063, 2025.

GRUBB, W. T. Batteries with Solid Ion Exchange Electrolytes: I . Secondary Cells Employing Metal Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, [*s. l.*], v. 106, n. 4, p. 275, 1959.

GRUBB, W. T.; NIEDRACH, L. W. Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane

Electrolytes: II . Low-Temperature Hydrogen-Oxygen Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, [*s. l.*], v. 107, n. 2, p. 131, 1960.

GU, Y. *et al.* Well-dispersed Pt nanodots interfaced with Ni(OH)2 on anodized nickel foam for efficient hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 45, n. 51, p. 27067–27077, 2020.

GUENANI, N. *et al.* Room temperature hydrogen production *via* electro-dehydrogenation of amines into nitriles: advancements in liquid organic hydrogen carriers. **Green Chemistry**, [*s. l.*], v. 26, n. 15, p. 8768–8776, 2024.

GUO, B. *et al.* Coral-Shaped MoS2 Decorated with Graphene Quantum Dots Performing as a Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [*s. l.*], v. 9, n. 4, p. 3653–3660, 2017.

GUO, Y. *et al.* Coupling Methanol Oxidation with Hydrogen Evolution on Bifunctional Co-Doped Rh Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Generation. **Advanced Functional Materials**, [*s. l.*], v. 33, n. 2, p. 2209134, 2023a.

GUO, Y. *et al.* Coupling Methanol Oxidation with Hydrogen Evolution on Bifunctional Co-Doped Rh Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Generation. **Advanced Functional Materials**, [*s. l.*], v. 33, n. 2, p. 2209134, 2023b.

HAI, Y. *et al.* Rare-earth modified platinum-based electrocatalysts incorporating anodic glycerol oxidation reactions while promoting cathodic hydrogen evolution reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 48, n. 39, p. 14742–14748, 2023.

HANK, C. *et al.* Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity. **Sustainable Energy & Fuels**, [*s. l.*], v. 4, n. 5, p. 2256–2273, 2020.

HAUENSTEIN, P. *et al.* High performance direct organic fuel cell using the acetone/isopropanol liquid organic hydrogen carrier system. **Electrochemistry Communications**, [*s. l.*], v. 118, p. 106786, 2020.

HE, J. *et al.* Plasma electrolytic oxidation preparation and characterization of SnO2 film. **Journal of Alloys and Compounds**, [*s. l.*], v. 509, n. 3, p. L11–L13, 2011.

HOLADE, Y. *et al.* Recent advances in the electrooxidation of biomass-based organic molecules for energy, chemicals and hydrogen production. **Catalysis Science & Technology**, [*s. l.*], v. 10, n. 10, p. 3071–3112, 2020.

HOWARTH, R. W. A bridge to nowhere: methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas. **Energy Science & Engineering**, [*s. l.*], v. 2, n. 2, p. 47–60, 2014.

HU, N. *et al.* Preparation of PdNi@NH2-GO catalysts with enhanced electrocatalytic activity and stability for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 157, p. 150396, 2025.

HUANG, Z. *et al.* A MOF-derived coral-like NiSe@NC nanohybrid: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction at all pH values. **Nanoscale**, [*s. l.*], v. 10, n. 48, p. 22758–22765, 2018.

HUANG, Y. *et al.* Boosting Hydrogen Production by Anodic Oxidation of Primary Amines over a NiSe Nanorod Electrode. **Angewandte Chemie International Edition**, [*s. l.*], v. 57, n. 40, p. 13163–13166, 2018.

INSTITUTE FOR PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES (JOINT RESEARCH CENTRE); KITOUS, A.; KERAMIDAS, K. **GECO 2016: GHG and energy balances**. LU: Publications Office of the European Union, 2016. Disponível em: https://data.europa.eu/doi/10.2791/658531. Acesso em: 8 maio 2023.

JI, H. *et al.* Bipolar hydrogen generation via furfural-water co-electrolysis over bifunctional CuPt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 102, p. 856–865, 2025.

JIA, H. *et al.* Magnéli-phase Sn-Ti4O7-coated electrodes via plasma electrolytic oxidation: Enhanced charge transfer and electrochemical degradation of tetracycline. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [*s. l.*], v. 13, n. 5, p. 117719, 2025.

JIA, L. *et al.* Sn doped cobalt-based phosphide as bifunctional catalyst for ethanol oxidation reaction and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 86, p. 36–46, 2024.

JÚNIOR, S.; DOS, A. G. Óxidos nanoestruturados de nióbio obtidos por processo hidrotermal aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico. [*s. l.*], 2021. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/231560. Acesso em: 6 fev. 2025.

KIM, D. *et al.* Biomimetic 2D-Ni(Co,Fe)P/1D-WOx nanocoral reef electrocatalysts for efficient water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, [*s. l.*], v. 9, n. 17, p. 10909–10920, 2021a.

KIM, D. *et al.* Biomimetic 2D-Ni(Co,Fe)P/1D-WOx nanocoral reef electrocatalysts for efficient water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, [*s. l.*], v. 9, n. 17, p. 10909–10920, 2021b.

KIM, J. *et al.* Energy, material, and resource efficiency for industrial decarbonization: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options. **Energy Research & Social Science**, [*s. l.*], v. 112, p. 103521, 2024.

KONG, R. *et al.* Enhancing data center cooling efficiency and ability: A comprehensive review of direct liquid cooling technologies. **Energy**, [*s. l.*], v. 308, p. 132846, 2024.

KOUROUGIANNI, F. *et al.* A comprehensive review of green hydrogen energy systems. **Renewable Energy**, [*s. l.*], v. 231, p. 120911, 2024.

KWEKU, D. W. *et al.* Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. **Journal of Scientific Research and Reports**, [*s. l.*], p. 1–9, 2017.

LAI, Y. *et al.* Electronic modulation of Pt nanoclusters through tuning the interface of Pt-SnO2 clusters for enhanced hydrogen evolution catalysis. **Chemical Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 435, p. 135102, 2022.

LAI, J. *et al.* Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. **Nano Today**, [*s. l.*], v. 10, n. 2, p. 240–267, 2015.

LAKIND, J. S. *et al.* A Review of the Comparative Mammalian Toxicity of Ethylene Glycol and Propylene Glycol. **Critical Reviews in Toxicology**, [*s. l.*], v. 29, n. 4, p. 331–365, 1999.

LAMY, C. *et al.* Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode. **Journal of Power Sources**, [*s. l.*], v. 245, p. 927–936, 2014.

LEE, K. *et al.* A unified view on catalytic conversion of biomass and waste plastics. **Nature Reviews Chemistry**, [*s. l.*], v. 6, n. 9, p. 635–652, 2022.

LEE, J. *et al.* Ligand engineering at the precursor stage unlocks exceptional durability in PtCo@PtAu catalysts for heavy-duty PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, [*s. l.*], v. 381, p. 125887, 2026.

LEI, L. *et al.* One-Step Hydrothermal/Solvothermal Preparation of Pt/TiO2: An Efficient Catalyst for Biobutanol Oxidation at Room Temperature. **Molecules**, [*s. l.*], v. 29, n. 7, p. 1450, 2024.

LEPAGE, T. *et al.* Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. **Biomass and Bioenergy**, [*s. l.*], v. 144, p. 105920, 2021a.

LEPAGE, T. *et al.* Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. **Biomass and Bioenergy**, [*s. l.*], v. 144, p. 105920, 2021b.

LEVINAS, R. *et al.* Enabling acidic-like hydrogen evolution reaction activity in alkaline media through Rh-decorated Cu/TiO2 composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 184, p. 152005, 2025.

LI, Z. *et al.* Alcohols electrooxidation coupled with H2 production at high current densities promoted by a cooperative catalyst. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 13, n. 1, p. 147, 2022a.

LI, Z. *et al.* Alcohols electrooxidation coupled with H2 production at high current densities promoted by a cooperative catalyst. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 13, n. 1, p. 147, 2022b.

LI, K. *et al.* Design and catalytic performance of Ni catalyst for CO2 methanation based on DIW-3D printing. **Fuel**, [*s. l.*], v. 380, p. 133129, 2025.

LI, H. *et al.* Ti-Doped SnO2 Supports IrO2 Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER) in PEM Water Electrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [*s. l.*], v. 11, n. 3, p. 1121–1132, 2023.

LI, C.; BAEK, J.-B. Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Omega**, [*s. l.*], v. 5, n. 1, p. 31–40, 2020.

LIANG, L. *et al.* Cobalt single atom site isolated Pt nanoparticles for efficient ORR and HER in acid media. **Nano Energy**, [*s. l.*], v. 88, p. 106221, 2021.

LIMA, R. N. S. *et al.* Unveiling the effect of Pt addition on Ag/C catalyst for enhanced

glycerol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 489, p. 144181, 2024.

LIU, X. *et al.* Electrochemical Hydrogen Generation by Oxygen Evolution Reaction-Alternative Anodic Oxidation Reactions. **Advanced Energy and Sustainability Research**, [*s. l.*], v. 3, n. 7, p. 2200005, 2022.

LIU, Y. *et al.* From Ethylene Glycol to Glycolic Acid: Electrocatalytic Conversion on Pt-Group Metal Surfaces. **Inorganic Chemistry**, [*s. l.*], v. 63, n. 31, p. 14794–14803, 2024.

LOGESH, M.; CHOE, H.-C. Multifunctional Ag/MWCNT/HA coatings on Ti6Al4V alloy via plasma electrolytic oxidation: Enhanced electrochemical and antibacterial properties for dental implants. **Surface and Coatings Technology**, [*s. l.*], v. 507, p. 132128, 2025.

LUO, Q. *et al.* Characterisation and photocatalytic activity of SnO2 films via plasma electrolytic oxidation. **Advances in Applied Ceramics**, [*s. l.*], v. 113, n. 4, p. 228–233, 2014.

MA, S. *et al.* Artificial intelligence-enabled predictive energy saving planning of liquid cooling system for data centers. **Advanced Engineering Informatics**, [*s. l.*], v. 65, p. 103283, 2025.

MARTÍNEZ DE LEÓN, C. *et al.* Green hydrogen production's impact on sustainable development goals. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], 2025. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031992405568X. Acesso em: 7 jan. 2025.

MOGES, E. A. *et al.* Materials of Value-Added Electrolysis for Green Hydrogen Production. **ACS Materials Letters**, [*s. l.*], v. 6, n. 11, p. 4932–4954, 2024.

MUTHUKUTTY, B.; DOAN, T. C.; YOO, H. Binary metal oxide (NiO/SnO2) composite with electrochemical bifunction: Detection of neuro transmitting drug and catalysis for hydrogen evolution reaction. **Environmental Research**, [*s. l.*], v. 241, p. 117655, 2024.

NING, X. *et al.* In-situ Bi-modified Pt towards glycerol and formic acid electro-oxidation: Effects of catalyst structure and surface microenvironment on activity and selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, [*s. l.*], v. 655, p. 920–930, 2024.

NOVOTNY, V. Blue hydrogen can be a source of green energy in the period of decarbonization. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 48, n. 20, p. 7202–7218, 2023.

ORAL, B. *et al.* Machine learning analysis of photocatalytic glycerol reforming for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 142, p. 1014–1025, 2025.

PAGLIARO, M. V. *et al.* Carbon supported Rh nanoparticles for the production of hydrogen and chemicals by the electroreforming of biomass-derived alcohols. **RSC Advances**, [*s. l.*], v. 7, n. 23, p. 13971–13978, 2017.

PANCHENKO, V. A. *et al.* Prospects for the production of green hydrogen: Review of countries with high potential. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 48, n. 12, p. 4551–4571, 2023.

PARSONS, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of

hydrogen. **Transactions of the Faraday Society**, [*s. l.*], v. 54, n. 0, p. 1053–1063, 1958.

PESSOA, K. Q. Incorporação superficial de zinco em titânio por Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) para dispositivos de assistência ventricular : atividade antibacteriana e com células endoteliais. [*s. l.*], 2024. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/277069. Acesso em: 20 jan. 2025.

PLATZER, M. F.; SARIGUL-KLIJN, N. Current Status of Global Energy Consumption, Production, and Storage. *In*: PLATZER, M. F.; SARIGUL-KLIJN, N. (org.). **The Green Energy Ship Concept: Renewable Energy from Wind Over Water**. Cham: Springer International Publishing, 2021. (SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology). p. 11–16. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-58244-9_2. Acesso em: 8 maio 2023.

PRIETO, N. *et al.* Synthesis and characterization of non-noble metal cathode electrocatalysts for PEM water electrolysis. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 473, p. 143474, 2024.

QUAINO, P. *et al.* Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [*s. l.*], v. 5, n. 1, p. 846–854, 2014.

QUAN, L. *et al.* Bifunctional Electrocatalysts for Overall and Hybrid Water Splitting. **Chemical Reviews**, [*s. l.*], v. 124, n. 7, p. 3694–3812, 2024.

QUAN LEE, L. *et al.* Green hydrogen generation assisted by electroreforming of raw sugarcane bagasse waste. **Green Chemistry**, [*s. l.*], v. 25, n. 19, p. 7707–7720, 2023.

QUINTERO, D. *et al.* Influence of the electrical parameters of the anodizing PEO process on wear and corrosion resistance of niobium. **Surface and Coatings Technology**, [*s. l.*], v. 380, p. 125067, 2019.

RAJPUT, S. K. *et al.* Chapter 14 - Ethylene Glycol: Industrial application and risk assessment. *In*: CHAWLA, M.; SINGH, J.; KAUSHIK, R. D. (org.). **Hazardous Chemicals**. [*S. l.*]: Academic Press, 2025. p. 205–217. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323952354000281. Acesso em: 2 out. 2025.

RIVA, M. *et al.* Potencial dos resíduos de Agave sisalana na produção de biocombustíveis de segunda geração: revisão sistemática. **Revista Sítio Novo**, [*s. l.*], v. 9, p. e1686–e1686, 2025.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry**, [*s. l.*], v. 1, n. 1, p. 1–13, 2017.

RONCHI, T. **Synthesis of SnO2 films by PEO for the electrochemical generation of ozone**. 2021. [*s. l.*], 2021.

SAHA, Arindam *et al.* Design of Bi-functional mixed oxide electrodes for selective oxidative C–C cleavage of glycerol to formate and synchronized green hydrogen production. **Sustainable Energy & Fuels**, [*s. l.*], v. 8, n. 13, p. 2954–2968, 2024.

SANGEETA *et al.* Critical Review on Titania-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application as a Photocatalyst. **Chemistry Africa**, [*s. l.*], v. 7, n. 4, p. 1749–1768, 2024.

SANTIAGO, P. V. B. *et al.* Perovskite Oxides as an Opportunity to Systematically Study the Electrooxidation of Alcohols and Polyols on Materials Based on Abundant Elements: Learning from the Experience Using Pure Metals and Metallic Oxides in Electrocatalysis. **ACS Applied Energy Materials**, [*s. l.*], v. 6, n. 13, p. 7025–7051, 2023.

SCHÖB, T. *et al.* The role of hydrogen for a greenhouse gas-neutral Germany by 2045. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 48, n. 99, p. 39124–39137, 2023.

SHEN, D. *et al.* Oxygen spillover on supported Pt-cluster for anti-CO-poisoning hydrogen oxidation. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 16, n. 1, p. 3883, 2025.

SHIVA KUMAR, S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, [*s. l.*], v. 2, n. 3, p. 442–454, 2019.

SHOUDHO, K. N. *et al.* Biochar in global carbon cycle: Towards sustainable development goals. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, [*s. l.*], v. 8, p. 100409, 2024.

SILVA, E. A. L. da. Catalisadores de Pt e PtSn suportados em biocarvões ativados para a eletro-oxidação do etanol. [*s. l.*], 2016. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/135435. Acesso em: 8 jan. 2025.

SONG, L. *et al.* Self-supported FeCoNiCuP high-entropy alloy nanosheet arrays for efficient glycerol oxidation and hydrogen evolution in seawater electrolytes. **Green Chemistry**, [*s. l.*], v. 26, n. 21, p. 10921–10928, 2024.

STERNER, M. *et al.* 19 Import options for green hydrogen and derivatives - An overview of efficiencies and technology readiness levels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 90, p. 1112–1127, 2024.

SUN, H. *et al.* Boosting ethanol oxidation by NiOOH-CuO nano-heterostructure for energy-saving hydrogen production and biomass upgrading. **Applied Catalysis B: Environmental**, [*s. l.*], v. 325, p. 122388, 2023.

TANG, W. *et al.* Constructing a 3D ordered macroporous cobalt monoatomic catalyst for efficient SMX degradation via PMS activation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [*s. l.*], v. 12, n. 6, p. 114427, 2024.

TELLO, A. *et al.* Green hydrogen production by photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: A review on the conceptualization and advancements. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 107, p. 378–395, 2025.

TIAN, Z. *et al.* Biomass-derived carbon catalysts revolutionizing sustainable hydrogen production via water electrolysis: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 175, p. 151542, 2025.

TIAN, Z. *et al.* Direct liquid cooling heat transfer in microchannel: Experimental results and correlations assessment. **Applied Thermal Engineering**, [*s. l.*], v. 223, p. 120020, 2023.

TOLEDO-CARRILLO, E. A. *et al.* Decoupled supercapacitive electrolyzer for membrane-free water splitting. **Science Advances**, [*s. l.*], v. 10, n. 10, p. eadi3180, 2024.

TRASATTI, S. Water electrolysis: who first?. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [*s.*

l.], v. 476, n. 1, p. 90–91, 1999.

TUCKER, M. C. Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 45, n. 46, p. 24203–24218, 2020.

UMAIR, S. M.; HAMDAN, M. O.; ABU-NABAH, B. A. Seawater electrolysis for green hydrogen: A critical review of challenges, advances, and future directions. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 177, p. 151554, 2025.

VAN DER HEIJDEN, O. *et al.* Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. **ACS Energy Letters**, [*s. l.*], v. 9, n. 4, p. 1871–1879, 2024.

VASIL'EVA, M. S.; RUDNEV, V. S.; ZABUDSKAYA, N. E. Plasma-Electrochemical Formation of Sn-Containing Oxide Layers on Titanium. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [*s. l.*], v. 54, n. 6, p. 1157–1164, 2018.

VASILYEVA, M. S. *et al.* Sn-Containing Oxide Coatings: Formation, Composition, Electroanalytical and Catalytic Properties. **Key Engineering Materials**, [*s. l.*], v. 806, p. 70–75, 2019.

VITULANO, F. *et al.* Tackling electrocatalytic oxidation of glycerol to dihydroxyacetone: A comprehensive review. **Current Opinion in Electrochemistry**, [*s. l.*], v. 51, p. 101665, 2025.

WAN, L. *et al.* Key components and design strategy of the membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis. **Energy & Environmental Science**, [*s. l.*], v. 16, n. 4, p. 1384–1430, 2023.

WANG, D. *et al.* Bifunctional Cu2S–Co(OH)2 nanotube array/Cu foam electrocatalyst for overall water splitting. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 316, p. 8–18, 2019.

WANG, F. *et al.* Climate change: Strategies for mitigation and adaptation. **The Innovation Geoscience**, [*s. l.*], v. 1, n. 1, p. 100015, 2023.

WANG, M. *et al.* Coordination structure regulation of Pt-N*x*O*y*-S1 catalytic sites for promoting high-efficiency hydrogen evolution. **Journal of Energy Chemistry**, [*s. l.*], v. 102, p. 661–669, 2025.

WANG, D. *et al.* Ir-O-Mn embedded in porous nanosheets enhances charge transfer in low-iridium PEM electrolyzers. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 16, n. 1, p. 181, 2025.

WANG, N. *et al.* Titanium dioxide supported low-loading platinum as efficient and durable electrocatalyst for acidic hydrogen evolution reaction. **Molecular Catalysis**, [*s. l.*], v. 564, p. 114327, 2024.

WANGPRASEURT, D. *et al.* Bionic 3D printed corals. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 11, n. 1, p. 1748, 2020.

WENG, C.-C.; REN, J.-T.; YUAN, Z.-Y. Transition Metal Phosphide-Based Materials for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution: A Critical Review. **ChemSusChem**, [*s. l.*], v. 13, n. 13, p. 3357–3375, 2020.

WU, G. *et al.* Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution

with earth-abundant metal oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 468, p. 143640, 2023.

WU, W.; XING, Z.; JU, L. Electrodeposition and electrocatalytic performance of Pd-Ni alloy films from aqueous solutions for enhanced electrochemical hydrogen evolution. **Thin Solid Films**, [*s. l.*], v. 809, p. 140587, 2025.

XIA, Y. *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?. **Angewandte Chemie (International Ed. in English)**, [*s. l.*], v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.

XIE, L. *et al.* A Ni(OH)2–PtO2 hybrid nanosheet array with ultralow Pt loading toward efficient and durable alkaline hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, [*s. l.*], v. 6, n. 5, p. 1967–1970, 2018.

XU, Y. *et al.* Technological limitations and recent developments in a solid oxide electrolyzer cell: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 50, p. 548–591, 2024.

YAN, Y. *et al.* Electrocatalytic Upcycling of Biomass and Plastic Wastes to Biodegradable Polymer Monomers and Hydrogen Fuel at High Current Densities. **Journal of the American Chemical Society**, [*s. l.*], v. 145, n. 11, p. 6144–6155, 2023.

YAN, J. *et al.* From Fossil to Biomass: A Comparative Sustainability Assessment of Ethylene Glycol Production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [*s. l.*], v. 13, n. 33, p. 13679–13694, 2025.

YANG, L. *et al.* A Review on the Bioinspired Photocatalysts and Photocatalytic Systems. **Advanced Sustainable Systems**, [*s. l.*], v. 6, n. 5, p. 2100477, 2022.

YANG, H.; DRIESS, M.; MENEZES, P. W. Self-Supported Electrocatalysts for Practical Water Electrolysis. **Advanced Energy Materials**, [*s. l.*], v. 11, n. 39, p. 2102074, 2021.

YE, J.-Y. *et al.* In-situ FTIR spectroscopic studies of electrocatalytic reactions and processes. **Nano Energy**, [*s. l.*], v. 29, Electrocatalysis, p. 414–427, 2016.

YEROKHIN, A. L. *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, [*s. l.*], v. 122, n. 2–3, p. 73–93, 1999.

YORO, K. O.; DARAMOLA, M. O. CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. *In*: ADVANCES IN CARBON CAPTURE. [*S. l.*]: Woodhead Publishing, 2020. p. 3–28. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/chapter/edited-volume/abs/pii/B9780128196571000013. Acesso em: 28 jan. 2026.

YOU, B. *et al.* Enhancing Electrocatalytic Water Splitting by Strain Engineering. **Advanced Materials**, [*s. l.*], v. 31, n. 17, p. 1807001, 2019.

YU, Z.-Y. *et al.* Clean and Affordable Hydrogen Fuel from Alkaline Water Splitting: Past, Recent Progress, and Future Prospects. **Advanced Materials**, [*s. l.*], v. 33, n. 31, p. 2007100, 2021.

YUAN, S. *et al.* Are Physical Sunscreens Safe for Marine Life? A Study on a Coral–Zooxanthellae Symbiotic System. **Environmental Science & Technology**, [*s. l.*], v. 57, n.

42, p. 15846–15857, 2023.

YUAN, Z.-H. *et al.* Recent advances in platinum group metallenes: From synthesis to energy-related electrocatalytic application. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, [*s. l.*], v. 366, p. 125041, 2025.

ZAINAL, B. S. *et al.* Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*s. l.*], v. 189, p. 113941, 2024.

ZHAN, F. *et al.* Recent advances on support materials for enhanced Pt-based catalysts: applications in oxygen reduction reactions for electrochemical energy storage. **Journal of Materials Science**, [*s. l.*], v. 60, n. 5, p. 2199–2223, 2025.

ZHANG, X. *et al.* A comparative review on the progress of thermochemical hydrogen production technologies from agricultural waste. **Fuel**, [*s. l.*], v. 366, p. 131284, 2024.

ZHANG, X. *et al.* In situ recombination for durable photoelectrocatalytic degradation of organic dye in wastewater. **Chemosphere**, [*s. l.*], v. 312, p. 137237, 2023.

ZHANG, Y. *et al.* Ni/MoC@NC as bifunctional electrocatalyst coupled HER and Urea oxidation for energy-efficient hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 60, p. 46–54, 2024.

ZHANG, W.-Y. *et al.* Recent Advances in Glycerol Electrooxidation on Pt and Pd: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. [*s. l.*], 2021.

ZHANG, X. *et al.* Recent advances in non-noble metal-based electrocatalysts for hybrid water electrolysis systems. **Carbon Energy**, [*s. l.*], v. 7, n. 3, p. e679, 2025.

ZHANG, Z. *et al.* Spontaneous Synthesis of Silver-Nanoparticle-Decorated Transition-Metal Hydroxides for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, [*s. l.*], v. 59, n. 18, p. 7245–7250, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Sunlight photocatalysis in coral-like TiO2 film. **Scripta Materialia**, [*s. l.*], v. 61, n. 3, p. 296–299, 2009.

ZHANG, L.-C.; CHEN, L.-Y.; WANG, L. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests. **Advanced Engineering Materials**, [*s. l.*], v. 22, n. 5, p. 1901258, 2020.

ZHOU, Y. *et al.* Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalyst: MoN/Ni3N/NF Coupled with Methanol Oxidation Reaction for Formate Production in Alkaline Media. **Journal of The Electrochemical Society**, [*s. l.*], v. 171, n. 5, p. 056506, 2024a.

ZHOU, Y. *et al.* Low carbon alcohol fuel electrolysis of hydrogen generation catalyzed by a novel and effective Pt–CoTe/C bifunctional catalyst system. **Green Energy & Environment**, [*s. l.*], v. 9, n. 4, p. 758–770, 2024b.

ZHOU, M.; LI, C.; FANG, J. Noble-Metal Based Random Alloy and Intermetallic Nanocrystals: Syntheses and Applications. **Chemical Reviews**, [*s. l.*], v. 121, n. 2, p. 736–795, 2021.

ZHU, Y. *et al.* Effects of key design and operating parameters on the performance of the PEM water electrolysis for hydrogen production. **Renewable Energy**, [*s. l.*], v. 235, p. 121290, 2024.