



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***Desenvolvimento de uma célula a combustível de
glicerol direto em meio alcalino***

ELCIO FERREIRA FROTA JUNIOR

Orientador

JOSÉ JOAQUIN LINARES LEÓN

Brasília, 2015.



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***Desenvolvimento de uma célula a combustível de
glicerol direto em meio alcalino***

ELCIO FERREIRA FROTA JUNIOR

*Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da Universidade
de Brasília como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do Título de
Mestre em Química.*

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais que sempre se esforçaram ao máximo para me garantir condições de estudar, trabalhando de sol a sol com o intuito de me permitir ter melhores condições de vida, me ensinando lições que nenhum curso superior é capaz de transmitir. Dedico também a todos os meus antigos professores, desde a educação básica ao nível acadêmico, pois sem o esforço e o esmero desses profissionais, certamente eu não conseguiria ter chegado tão alto.

Finalmente, dedico este trabalho à minha namorada Jéssica Karine, pois sem o apoio e a compreensão a mim concedidos, a jornada para a obtenção deste título seria muito mais pesada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre esteve ao meu lado, me ajudando nas adversidades e me capacitando para adquirir mais conhecimento; aos meus pais e demais familiares por todo o apoio concedido durante este período intenso de lapidação; à minha namorada, Jéssica Karine, por ter suportado os dias estressantes que eu não pude dar a devida atenção e carinho que ela sempre mereceu; ao meu orientador e amigo, José Joaquín, que sempre se mostrou disposto a esclarecer as dúvidas que naturalmente surgiam no decorrer da pesquisa; à minha aluna de Iniciação Científica, VanineVanila, por ter passado horas cuidando dos meus experimentos enquanto eu não podia estar presente; a todos os demais integrantes do laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos – LabDEQ; aos técnicos e professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília que sempre estiveram dispostos a nos ajudar com problemas burocráticos; aos amigos da Universidade Estadual de Goiás - campus Formosa por terem me apresentado o fascinante mundo da Química; ao CNPq, por ter financiado a pesquisa, e finalmente a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho é o primeiro na linha de células a combustível de glicerol direto do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da UnB. O glicerol, subproduto obtido na produção de biodiesel, requer vias de aproveitamento que consigam gerenciar as grandes quantidades produzidas e não mais absorvidas pelas indústrias que convencionalmente o utilizavam como matéria-prima. Uma dessas alternativas são as células a combustível de glicerol direto em meio alcalino. Assim, este trabalho propõe a montagem de uma célula a combustível desta natureza em todas as etapas, desde o desenho e montagem da célula, a preparação dos catalisadores, a caracterização estrutural destes, a avaliação do desempenho eletroquímico, tanto nos estudos fundamentais quanto na célula a combustível real e, finalmente, uma análise do possível mecanismo de eletroxidação do glicerol na célula a combustível.

A primeira etapa foi a da síntese de catalisadores monometálicos de Pt, Au e Pd, materiais padrão na oxidação de álcoois de cadeia curta em meio alcalino, sendo proposto a preparação de materiais com diferentes porcentagens metálicas (20, 30, 40 e 60% de metal para a Pt e o Pd; 10, 20, 30 e 40% de metal para o Au sobre o suporte de negro de carvão Vulcan XC-72R). Os eletrocatalisadores têm sido sintetizados satisfatoriamente por métodos de redução química simples, apresentando cargas metálicas reais próximas às nominais. Todos eles apresentam tamanho de partículas na faixa nanométrica com valores, em geral, maiores para as porcentagens metálicas mais elevadas, devido à menor superfície disponível de suporte de carbono. As distribuições mais homogêneas de tamanho das partículas correspondem aos catalisadores de Pt, enquanto o Au e, especialmente o Pd para as porcentagens mais elevadas, possui distribuições de partículas mais heterogêneas, fato inerente ao próprio procedimento de síntese.

Todos os catalisadores preparados foram testados em uma célula de vidro de três eletrodos e na célula unitária de glicerol direto, sendo observado que todos os materiais são ativos, porém, com diferentes características para com a eletroxidação do glicerol. O material que apresenta o melhor desempenho é a platina, com o menor potencial de partida do processo eletrooxidativo e a melhor densidade de corrente para uma porcentagem metálica de 60% na célula de vidro e entre 30-40% na célula unitária. Já o ouro rende as maiores densidades de corrente dentre os três metais, porém, requer potenciais mais elevados para tornar a superfície ativa, o que na célula unitária leva a um desempenho mais pobre. Neste caso, as maiores densidade de corrente nos dois meios de ensaio se apresentam para uma porcentagem de 20% Au/C. Finalmente o

paládio apresenta um comportamento intermediário, com um potencial de partida do processo eletrooxidativo compreendido entre os valores dos metais anteriores e densidades de corrente inferiores à platina. No entanto, na célula unitária, o paládio apresenta bons desempenhos, só ligeiramente inferiores à platina, especialmente para a percentagem metálica de 20% Pd/C.

A análise da distribuição de produtos revelou o tartronato de potássio como o principal produto da reação, bem acima dos restantes. No caso do paládio, são detectadas pequenas quantidades de glicerato, mesoxalato e traços de oxalato. Com o uso da platina, a situação é similar com a aparição de pequenas quantidades de glicolato e formiato. Finalmente, com o uso do ouro, apesar de se manter esta tendência, são detectadas maiores quantidades de oxalato e mesoxalato, o que evidencia a maior capacidade desta superfície para oxidar de forma mais efetiva o glicerol. Tal comportamento pode ser devido à necessidade de um maior sobrepotencial e, portanto, energia para poder eletrooxidar o glicerol, permitindo a quebra de ligações C-C e a oxidação do álcool secundário. Não menos relevante foi observada a ausência de influência significativa da percentagem metálica e da temperatura (no intervalo de estudo) no mecanismo de eletroxidação do glicerol.

Estes resultados são a base e ponto de partida desta linha de pesquisa e servirão como referência para futuros trabalhos com este tipo de células.

ABSTRACT

The present work is the first in the direct glycerol fuel cell research line in the Laboratory of Chemical Process Development of the Institute of Chemistry/UnB. Glycerol, by product obtained in the biodiesel synthesis, demands of ways of utilization that allow the management the large amounts produced, no more absorbed by the industries that conventionally used it as raw matter. One alternative is the direct glycerol fuel cells in alkaline medium. Thus, this work proposes the mounting of a fuel cell of this nature following all the required steps: the design of the cell, the preparation of the catalysts, their physico-chemical characterization, the evaluation electrochemical cell performance, both fundamental and actual fuel cell studies and, finally, an analysis of the possible mechanism of the glycerol electrooxidation in the fuel cell.

At a first step, it was studied the synthesis of monometallic Pt, Au and Pd catalysts of, standard material in the oxidation of short chain alcohols in alkaline medium, being proposed the preparation of materials with different metallic percentages (20, 30, 40 and 60% of metal for Pt and Pd; 10, 20, 30 and 40% of metal for gold on the carbon black Vulcan XC-72R support). The electrocatalysts was synthesized satisfactorily by chemical reduction methods, rendering metallic loading close to the nominal ones. All the materials present particles size in the nanometric range with value, in general, larger for the high metallic percentages, due to the smaller available surface area of the carbon support. The most homogeneous particles size distribution corresponds to the Pt catalysts, whilst Au, and specially Pd with larger metallic percentages, possess particle distribution quite large, due to the own synthesis procedure.

All prepared catalysts were tested in a glass cell with three electrodes and in direct glycerol single cell, being observed that all the materials are active. However, they present different feature for the glycerol electrooxidation. The material that displays the best performance is platinum, with the smallest glycerol electrooxidation onset potential and the best current density. Best results were obtained using 60% metallic percentage in the glass cell and between 30 and 40% in the single cell. Gold renders the maximum current density among the three materials, nonetheless, it requires of the largest potentials in order to turn the surface active, which leads to the poorest performance in the single cell. For this material, the largest current densities in the two cells were attained with 20% Au/C. Finally, palladium present an intermediary behavior, with a glycerol electrooxidation onset potential between the values of the two former materials and current density slightly smaller than platinum. Nevertheless, in the single cell, palladium shows a good performance, just slightly below of those of platinum, especially for the metal percentage of 20% Pd/C.

The analysis of the product distribution has revealed that potassium tartrate as the main reaction product, well above the others. In the case of palladium, small amounts of glycerate and mesoxalate are detected, with traces of oxalate. Using platinum, the results were similar, observing small amounts of glycolate and formate. Finally, using gold, in spite of maintaining the preponderance of tartrate, larger amounts of oxalate and mesoxalate were detected, evidencing the larger capacity of this surface to more effectively oxidize glycerol. Such behavior can be attributed to the requirement of a larger overpotential and, therefore, energy for electrooxidizing glycerol, allowing the C-C scission and the secondary alcohol oxidation. No less relevant is the absence of significant influence of the metallic percentage and the temperature (in the range studied) on the glycerol electrooxidation mechanism.

These results are the kick-off point for this research line and will be undoubtedly useful for future work with this type of cell.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. BREVE RESENHA AO PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL.....	6
2.2. PANORAMA ENERGÉTICO DO BRASIL.....	7
2.2.1. Os Biocombustíveis	9
2.4. A PROBLEMÁTICA DO GLICEROL E AS ALTERNATIVAS EXISTENTES	12
2.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	14
2.5.1 Breve histórico	14
2.5.2. Tecnologia das células a combustível	17
2.5.3. Desempenho das células a combustível	19
2.5.4. Eficiência das células a combustível	23
2.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO	24
2.6.1. Introdução.....	24
2.6.2. Breve histórico	25
2.6.3. Tecnologia das células a combustível de glicerol direto	28
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES	40
3.1. EXPERIMENTAL.....	40
3.1.1. Instalações experimentais.....	40
3.1.1.1. Unidade de síntese dos catalisadores	40
3.1.2. Técnicas analíticas.....	41
3.1.2.1. Difração de Raios-X.....	41
3.1.2.2. Análises termogravimétricas	41
3.1.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão	42
3.1.3. Produtos utilizados.....	43

3.1.3.1. Síntese dos catalisadores	43
3.1.3.2. Caracterização estrutural dos catalisadores	44
3.1.4. Procedimentos operacionais	44
3.1.4.1. Síntese dos catalisadores	44
3.1.4.2. Lavagem e filtração dos catalisadores	47
3.1.4.3. Preparação das amostras para a caracterização estrutural	47
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.2.1. Determinação da porcentagem de metal mediante análise termogravimétrica	48
3.2.2. Análise de difração de raios-X	49
3.2.3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão	52
3.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	56
4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES	58
4.1. EXPERIMENTAL	58
4.1.1. Instalações experimentais	58
4.1.1.1. Unidade de estudos eletroquímicos fundamentais em célula de vidro de três eletrodos	58
4.1.1.2. Unidade de estudo em célula unitária	59
4.1.2. Técnicas analíticas utilizadas	62
4.1.2.1. Voltametria cíclica e de varredura linear	62
4.1.2.2. Cronoamperometria	63
4.1.3. Produtos utilizados	64
4.1.3.1. Estudos fundamentais na célula de vidro de três eletrodos	64
4.1.3.2. Ensaio na célula unitária	64
4.1.4. Procedimentos operacionais	65
4.1.4.1. Estudos fundamentais na célula de vidro de três eletrodos	65
4.1.4.2. Estudos na célula unitária	66
4.2. Resultados e discussão	68
4.2.1. Medidas na célula de vidro de três eletrodos	68
4.2.2. Resultados na célula unitária	75

4.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	79
5. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	83
5.1. EXPERIMENTAL.....	83
5.1.1. Instalações experimentais.....	83
5.1.1.1. Cromatógrafo líquido de alta eficiência.....	83
5.1.2. Técnicas analíticas utilizadas.....	84
5.1.3. Produtos utilizados.....	84
5.1.4. Procedimento operacional.....	84
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.2.1. Curvas analíticas.....	85
5.2.2. Distribuição de produtos obtidos na célula unitária.....	86
5.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	90
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	93
7. RECOMENDAÇÕES.....	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas características dos principais tipos de células a combustível.....	18
Tabela 2: Força eletromotriz padrão das células a combustível em função do combustível utilizado.....	21
Tabela 3: Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt, Au e Pd suportados no carbono.....	43
Tabela 4: Produtos utilizados para a caracterização estrutural.....	44
Tabela 5: Volume de solução de precursor e massa de carbono utilizada na preparação dos catalisadores de Pt/C.....	45
Tabela 6: Volume de solução de precursor e massa de carbono utilizada na preparação dos catalisadores de Au/C.....	46
Tabela 7: Quantidades dosadas de cada componente para a preparação dos catalisadores de Pd/C.....	47
Tabela 8: Composição nominal e real dos catalisadores.....	49
Tabela 9: Tamanho médio dos cristalitos obtidos a partir da aplicação da equação de Scherrer ao pico (220) dos diferentes materiais.....	51
Tabela 10: Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.....	64
Tabela 11: Reagentes usados nos ensaios realizados na célula unitária.....	65
Tabela 12: Quantidades de catalisador e emulsão de Nafion [®] utilizadas na preparação dos catalisadores.....	67
Tabela 13: Principais parâmetros eletroquímicos obtidos das voltametrias cíclicas dos catalisadores.....	70
Tabela 14: Produtos usados na preparação das soluções padrões.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo global de energia desde 1980.....	6
Figura 2: a) Produção mundial de biocombustível e b) Produção mundial de biodiesel desde o ano 2000.....	7
Figura 3: Matriz energética brasileira em 2013.....	8
Figura 4: Evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	10
Figura 5: Representação do processo de transesterificação de um triglicerídeo....	11
Figura 6: a) Evolução da produção nacional de biodiesel na década de 2005-2014e b) Mapa de distribuição das usinas de biodiesel segundo dados da Empresa de Pesquisas Energéticas.....	12
Figura 7: Esquema de desenho das células a combustível: a) Bateria voltaica gasosa desenhada por Groove; b) Bateria voltaica gasosa desenhada por Mond e Langer; c) Sistema de pratos de areação de Alder Wright e Thompson e d) Evolução no desenho das células a combustível de carvão direto.....	15
Figura 8: Esquema básico de uma célula a combustível.....	18
Figura 9: Forma habitual das curvas de polarização (em vermelho) e de potência (pontilhada em verde) em células a combustível.....	20
Figura 10: Estrutura da célula proposta por Matsuoka <i>et al.</i>	26
Figura 11: Mecanismo do processo de eletroxidação proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper. (adaptado de (Kwon e Koper, 2010)).....	29
Figura 12: Componentes básicos de uma célula DGFC.....	29
Figura 13: a) Composição, e b) Estrutura aproximada das membranas de Nafion.	30
Figura 14: Mecanismos principais de transporte dos ânions hidroxila dentro das membranas poliméricas alcalinas.....	32
Figura 15: Estrutura da unidade de repetição do PBI.....	32
Figura 16: Representação esquemática da interação do PBI com o KOH.....	33
Figura 17: Representação esquemática da camada catalítica de um eletrodo de célula a combustível.....	36
Figura 18: Esquema da estrutura fundamental de um eletrodo de célula a combustível.....	37
Figura 19: Imagem de uma célula unitária com os blocos de grafite (placas monopolares).....	38
Figura 20: Exemplo de canais de placas monopolares para o acesso dos reagentes e a saída dos produtos.....	38

Figura 21: Termogramas (atmosfera de ar) dos diferentes catalisadores preparados: a) Pt/C, b) Au/C e c) Pd/C.....	49
Figura 22: Difratogramas dos diferentes catalisadores preparados: a) Pt/C, b) Au/C, e c) Pd/C (as linhas contínuas representam a posição padrão dos picos segundo dados bibliográficos para as estruturas fcc da Pt e do Au e Pd, as linhas pontilhadas representam picos anômalos encontrados nos difratogramas de Pd/C).....	50
Figura 23: Imagens MET dos diferentes catalisadores de Pt/C com diferentes percentagens de metal: a) 20%, b) 30%, c) 40% e d) 60%.....	52
Figura 24: Imagens MET dos diferentes catalisadores de Au/C com diferentes percentagens de metal: a) 10%, b) 20%, c) 30% e d) 40%.....	53
Figura 25: Imagens MET dos diferentes catalisadores de Pd/C com diferentes percentagens de metal: a) 20%, b) 30%, c) 40% e d) 60%.....	53
Figura 26: Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Pt/C.....	54
Figura 27: Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Au/C.....	55
Figura 28: Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Pd/C.....	55
Figura 29: Imagem de uma célula de vidro de três eletrodos utilizada para os estudos eletroquímicos fundamentais.....	59
Figura 30: Imagem do eletrodo de trabalho de carbono reticulado vítreo feito em Teflon.....	59
Figura 31: Desenho básico da geometria paralela para as placas monopolares de grafite.....	60
Figura 32: Imagem da célula unitária utilizada para realizar os ensaios.....	61
Figura 33: Esquema da instalação experimental utilizada para as medidas na célula unitária.....	61
Figura 34: Curva potencial-tempo, típica de uma voltametria de varredura linear e cíclica e de voltamograma obtido (resposta) após aplicação de um perfil de potencial de varredura linear e voltametria cíclica.....	63
Figura 35: Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico.....	64
Figura 36: Voltamogramas cíclicos correspondentes ao processo de oxidação do glicerol para os diferentes materiais: a) Pt/C, b) Au/C e c) Pd/C. As densidades de corrente foram normalizadas pela massa de metal nobre.....	69
Figura 37: Voltamograma cíclico das três percentagens dos três materiais.....	72

Figura 38: Cronoamperometrias dos melhores catalisadores apresentados nas voltametrias cíclicas (o gráfico inserido no canto superior direito possui as mesmas unidades que o principal).....	74
Figura 39: Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de platina (□: 20% Pt/C, ○: 30% Pt/C, △: 40% Pt/C, ▽: 60% Pt/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).....	76
Figura 40: Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de paládio (□: 20% Pd/C, ○: 30% Pd/C, △: 40% Pd/C, ▽: 60% Pd/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).....	77
Figura 41: Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de ouro (□: 10% Au/C, ○: 20% Au/C, △: 30% Au/C, ▽: 40% Au/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).....	78
Figura 42: Resultados na célula unitária comparando as porcentagens com os melhores rendimentos para cada material (□: 40% Pt/C, ○: 20% Pd/C, △: 20% Au/C) a 60 °C (curvas a) e 90 °C (curvas b).....	79
Figura 43: Cromatogramas (a: ácido mesoxálico, b: ácido oxálico, c: ácido tartrônico, d: ácido glicérico, e: ácido glicólico, f: ácido fórmico) obtidos na calibração dos diferentes possíveis produtos de oxidação do glicerol junto com as curvas de calibração (a': ácido mesoxálico, b': ácido oxálico, c': ácido tartrônico, d': ácido glicérico, e': ácido glicólico, f': ácido fórmico).....	86
Figura 44. Cromatogramas comparando os picos dos diferentes compostos.....	86
Figura 45. Exemplo de cromatograma obtido para o catalisador de 20% Au/C.....	87
Figura 46. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Pt/C (□: mesoxalato; ○: oxalato; △: tartronato; ▽: glicerato; ◇: glicolato; ◀: formato) a: a) 60°C e b) 90 °C.....	87
Figura 47. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Pd/C (□: mesoxalato; ○: oxalato; △: tartronato; ▽: glicerato; ◇: glicolato)a: a) 60 °C e b) 90 °C.....	89
Figura 48. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Au/C (□: mesoxalato; ○: oxalato; △: tartronato; ▽: glicerato) a: a) 60 °C e b) 90 °C.....	90
Figura 49. Representação esquemática do processo de eletroxidação do glicerol.....	91

CAPÍTULO 1
Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A política governamental no Brasil nos últimos anos tem promovido o desenvolvimento dos biocombustíveis com o intuito de reduzir a dependência de petróleo. Esta dependência tornou o Brasil menos vulnerável às crises energéticas derivadas de conflitos sócio-políticos acontecidos ciclicamente envolvendo tais países. Especialmente evidente é o caso do biodiesel, o qual vem experimentando um crescimento quase exponencial desde 2005 e prevê-se que este crescimento se mantenha em função das políticas de inserção deste na formulação do combustível diesel para automóveis.

O biodiesel é produzido mediante uma reação de transesterificação entre um óleo vegetal, geralmente procedente da soja, palma, mamona, girassol, algodão, etc. e um álcool (metanol, etanol, propanol ou butanol), gerando o éster do álcool e glicerol como subproduto. O crescimento considerável da indústria do biodiesel tem acarretado o ônus da geração de um grande volume de glicerol, o qual demanda um gerenciamento adequado para reaproveitamento e/ou valorização. Tradicionalmente o glicerol vinha sendo absorvido pelas indústrias agroalimentares, cosméticas e farmacêuticas. Porém, o crescimento da quantidade de glicerol experimentado desde 2005 até o presente não tem vindo acompanhado de um aumento na capacidade de absorção dessas indústrias, gerando-se, portanto, um resíduo que requer especial atenção da pertinente gestão. Este problema ainda se torna mais agudo na região Centro-Oeste do Brasil, por tratar-se da região com a maior produção de biodiesel do Brasil.

Uma alternativa para valorizar o glicerol é a transformação a compostos oxigenados de maior valor agregado (ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glicólico, dihidroxiacetona, gliceraldeído dentre outros). Os procedimentos convencionais se baseiam no uso de oxidantes fortes (permanganato, ácido nítrico, ácido crômico), os quais geram grandes quantidades de resíduos, ou processos biológicos que requerem longos tempos de operação. Uma alternativa a estes processos é a catálise heterogênea, em que são utilizados catalisadores sólidos, geralmente baseados em metais nobres (platina, ouro e paládio) na presença de oxigênio. Este último tratamento tem apresentado resultados satisfatórios em termos de conversão e seletividade. O bom desempenho dos catalisadores heterogêneos abriu a possibilidade de desenvolver as células a combustível de glicerol direto, nas

quais, além da oxidação do glicerol e a consequente geração dos produtos de oxidação, é produzida eletricidade.

Em palavras simples, uma célula a combustível é um reator eletroquímico em que a energia química de um combustível é transformada em eletricidade. Como tal, seus componentes fundamentais são os eletrodos onde ocorrem as reações eletroquímicas e o eletrólito que permite o transporte dos íons gerados ou consumidos nas reações. As características supracitadas das células a combustível de glicerol direto tem fomentado seu desenvolvimento, especialmente na última década, tal como se discute no seguinte capítulo da dissertação. Importantes avanços têm sido alcançados nos diferentes componentes das células, sejam eletrocatalisadores ou materiais poliméricos usados como eletrólito, especialmente em meio alcalino onde a cinética de oxidação do glicerol se mostra mais favorável.

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ) do Instituto de Química da Universidade de Brasília fixou como uma linha de trabalho fundamental a análise de vias de aproveitamento e valorização do glicerol, sendo uma delas as células a combustível de glicerol direto. Para isto, apostou-se pelo desenvolvimento tanto de eletrólitos poliméricos para a operação em meio alcalino, quanto pela síntese, caracterização e ensaios na célula de eletrocatalisadores em vista da contínua melhora do desempenho do sistema.

O projeto, cujos resultados são apresentados nesta dissertação de mestrado, é parte do primeiro trabalho (e ponto de partida) nesta linha do LDPQ. O objetivo geral foi o desenvolvimento de catalisadores monometálicos baseados em platina, ouro ou paládio suportados sobre carbono com diferentes porcentagens de metal, desde a síntese e caracterização estrutural dos materiais preparados até a performance na célula a combustível. É importante salientar que tais materiais já têm sido testados neste tipo de sistemas, entretanto, este trabalho apresenta como novidade a preparação e caracterização sistemática destes com as diferentes cargas propostas. Para atingir este objetivo geral, o trabalho foi desmembrado em uma série de objetivos parciais enumerados a seguir:

- Preparação de catalisadores monometálicos de Pt, Au ou Pd suportados em C com diferentes porcentagens de metal mediante processos de redução química.
- Caracterização estrutural dos catalisadores, permitindo obter os principais parâmetros que servem como suporte para a posterior discussão da performance eletroquímica.

- Análise do desempenho eletroquímico de todos os materiais para oxidação do glicerol.
- Acompanhamento dos produtos da oxidação do glicerol com a meta de estudar o mecanismo desta reação para os diferentes materiais.

Em função deste desmembramento, o trabalho foi dividido em capítulos que abrangeram a síntese de catalisadores e a caracterização estrutural (capítulo 3), o estudo do desempenho eletroquímico (capítulo 4) e o estudo dos produtos de oxidação e proposta simplificada de mecanismo de eletroxidação (capítulo 5). Cada um destes consta da descrição da parte experimental, a apresentação dos resultados, discussão e conclusões parciais. Estes capítulos se somam aos capítulos principais como este, a revisão bibliográfica (capítulo 2), as conclusões gerais (capítulo 6), recomendações para trabalhos futuros (capítulo 7) e as referências bibliográficas (capítulo 8).

Finalmente, para alcançar esses objetivos parciais, têm sido planejados os seguintes estudos que constituem o trabalho experimental do projeto de mestrado:

- Estabelecimento da rota de síntese de preparação dos catalisadores.
- Aplicação de técnicas de análise estrutural aos materiais preparados: difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e análise termogravimétrica.
- Ensaio na célula eletroquímica de vidro de três eletrodos para os estudos preliminares da cinética de eletroxidação do glicerol com os materiais preparados.
- Medidas na célula unitária para avaliação do desempenho real dos materiais em célula a combustível sob diferentes condições de operação.
- Análises cromatográficas da corrente de saída da célula a combustível para quantificação dos produtos derivados da eletroxidação catalítica do glicerol nos diferentes materiais.

CAPÍTULO 2
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BREVE RESENHA AO PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL

O crescimento continuado da população mundial junto com a melhora nas condições de vida apresentada com o avanço da tecnologia, em termos gerais, a nível mundial, tem trazido um importante aumento no consumo de energia tal como mostrado na Figura 1. Este aumento veio acompanhando de uma maior demanda de fontes de energia, cuja matriz, ao longo dos anos, vem fundamentalmente baseada nos combustíveis fósseis, cuja contribuição, segundo dados da Agência Internacional da Energia (Iea, 2014), chega a 86,5%. Tal cenário de dependência dos combustíveis fósseis gera inúmeros problemas tais como o risco de esgotamento, as nocivas mudanças da temperatura média global ocasionadas pela emissão desenfreada de gases de efeito estufa, além da poluição ambiental (Leite e Leal, 2007).

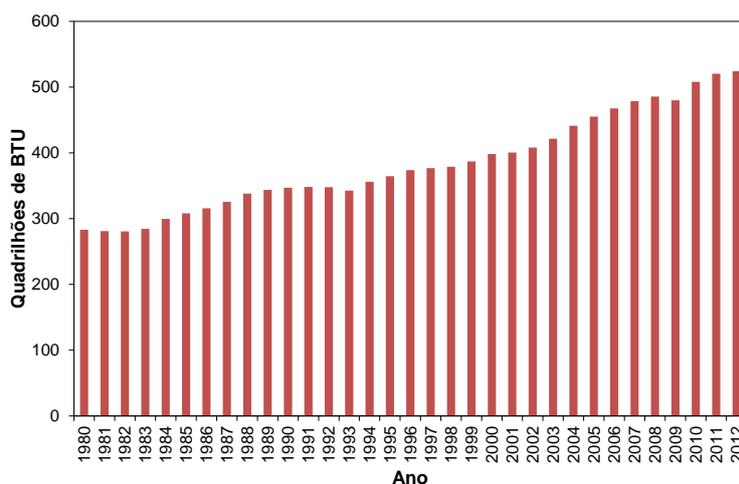


Figura 1. Consumo global de energia desde 1980 (Fonte: *US Energy Information Administration*)

Além dos problemas acima citados, existe outro ponto de elevada importância dentro da matriz energética mundial, associado ao elevado custo do barril de petróleo, atual mola propulsora da economia de muitos países (Difiglio, 2014), além da situação de constante instabilidade sociopolítica dos principais países produtores de petróleo situados no Oriente Médio. Com vistas a reduzir, em primeiro lugar, as emissões prejudiciais de gases de efeito estufa, foi promovido e firmado entre diversos países o protocolo de Kyoto, que estabeleceu metas ambiciosas na redução das emissões destes gases (Onu, 1998). Isto impulsionou o crescimento das energias renováveis, cuja geração desta foi triplicada desde 1980 até 2012, passando de aproximadamente

18.000 para 45.000 quadrilhões de BTU (Iea, 2014). A promoção destas é especialmente intensa nas regiões mais desenvolvidas, como a Europa e os Estados Unidos da América. Os biocombustíveis ocupam uma posição significativa no crescimento das energias renováveis. Entre os biocombustíveis encontra-se o etanol, procedente da fermentação da biomassa, e o biodiesel. Frente a esses resultados, é de suma importância o desenvolvimento destes combustíveis em virtude de tornar o país produtor menos vulnerável às eventuais mudanças no preço dos combustíveis derivados do petróleo, através da substituição da gasolina pelo etanol e do diesel do petróleo pelo biodiesel. A Figura 2 apresenta o crescimento da produção de biocombustíveis e, em especial, do biodiesel.

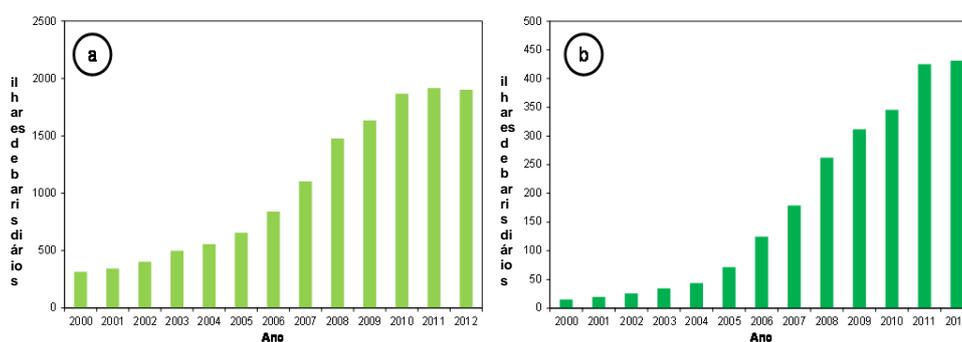


Figura 2. a) Produção mundial de biocombustível, e b) Produção mundial de biodiesel desde o ano 2000. Fonte: IEA, 2014

Como pode ser observado, houve um incremento significativo na produção de biocombustíveis, especialmente entre 2006 e 2010. A partir de 2010, muito provavelmente associado à crise econômica mundial, a produção dos biocombustíveis se desacelerou e permaneceu virtualmente estagnada entre 2010 e 2012. No caso do biodiesel, o comportamento foi parecido, se bem que o aumento na produção foi muito mais intenso pelas significativas melhoras na tecnologia de produção, o que levou a multiplicar mais de dez vezes a produção mundial. Desta forma, os biocombustíveis líquidos se posicionam como uma alternativa sólida ao uso dos combustíveis fósseis, especialmente no campo automotivo, e dentre deles, o biodiesel experimentou um aumento muito significativo, tendo sido introduzido, de fato, no mercado dos combustíveis na Europa, nos EUA e na América Latina.

2.2. PANORAMA ENERGÉTICO DO BRASIL

Se comparada à matriz energética mundial, a matriz brasileira (Figura 3) apresenta algumas particularidades que a tornam muito diferente. Entre essas diferenças se encontra a elevada participação das fontes renováveis, a qual, segundo

dados do Ministério de Minas e Energia, chegam a 41% em 2013. Destacam por sua participação a biomassa da cana, a energia hidrelétrica, lenha e carvão vegetal e lixívia e outras renováveis (fotovoltaica, eólica...). Já no caso das energias fósseis, a principal fonte foi o petróleo, com 39,3% de participação. Isto torna a matriz energética brasileira uma das mais sustentáveis do mundo, o que coloca o país em uma posição vantajosa frente a outros países desenvolvidos onde há uma forte dependência dos combustíveis fósseis.

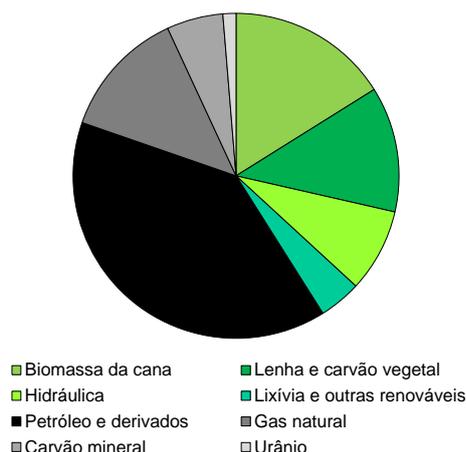


Figura 3. Matriz energética brasileira em 2013. Fonte: MME

A elevada porcentagem de participação das energias renováveis torna o país menos vulnerável às possíveis flutuações no preço dos combustíveis fósseis, especialmente o caso do petróleo, e o dota de “independência energética”. Desta forma, é muito importante analisar o consumo de energia, mais concretamente, a distribuição setorial deste. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME), o máximo consumidor de energia em 2013 foram as indústrias, com 33,9% do consumo total, seguido, de perto, pelo setor de transportes com 32%. A participação dos biocombustíveis neste último setor chegou a ser de 17%, promovido pela maior participação do etanol na formulação da gasolina e do biodiesel no diesel automotivo. Este valor, aparentemente pequeno, é fundamental na sustentabilidade da matriz energética do país, e se origina nas diferentes políticas estratégicas promovidas, desde o programa Pró-Álcool em 1975 até o progressivo aumento nas porcentagens de biodiesel e etanol anidro no diesel e na gasolina de automação, respectivamente. De fato, espera-se pelos diferentes planos decenais energéticos que as porcentagens de participação dos combustíveis renováveis continuem aumentando ao longo dos anos, com o conseguinte crescimento dos setores industriais (Plano Decenal de Expansão de Energia 2023 e Estudos da Demanda de Energia 2050 elaborados pela Empresa de Pesquisas Energéticas dependentes do MME).

2.2.1. Os Biocombustíveis

Tal como mencionado anteriormente, uma das alternativas mais promissoras de fontes renováveis é a produção de biocombustíveis a partir da biomassa. Os biocombustíveis já constituem 2% dentro do consumo mundial de combustível, sendo esperado que esta contribuição se quintuple até 2020 (Cgee, 2010), e sua principal função é a substituição parcial ou total dos combustíveis derivados do petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outros tipos de sistemas de geração de energia.

Os biocombustíveis mais usados na atualidade no Brasil são: o etanol obtido a partir da fermentação do caldo da cana-de-açúcar e o biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, adicionado em proporção crescente ao diesel do petróleo. Cabe salientar que o Brasil apresenta condições climáticas favoráveis à sustentabilidade destes combustíveis. No entanto, desde o ano 2006, o país se tornou autossuficiente no abastecimento do petróleo, de forma que a nova promoção experimentada por estes nos últimos anos é atribuída à discussão internacional sobre a mudança do clima e às tentativas do aumento da produção de energias renováveis com consequente diminuição de emissão de CO₂. A seguir, será brevemente discutida a situação particular de cada um deles. Sirvam como pontos de referência as metas apresentadas na Figura 4 e atingidas ao longo dos anos.

a) Etanol

O processo de obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar, grosso modo, começa com uma fermentação do caldo da cana, a partir do qual é possível obter a matéria-prima ainda com uma baixa concentração de álcool que será, a seguir, submetida a um processo de destilação fracionada até obter porcentagens de álcool acima de 90%, limitados pela presença do azeótropo etanol-água para uma composição aproximada de 95,5% de etanol. Este etanol é conhecido como o etanol hidratado, o qual já pode ser empregado como combustível nos automóveis. Para conseguir o álcool anidro, é necessário um processo final de destilação azeotrópica ou por destilação extrativa, sendo adicionado um terceiro componente que altere o azeótropo ou facilite a separação final entre a água e o etanol além deste (Walter *et al.*, 2014).

Historicamente, o momento crucial para o crescimento do etanol se produziu na década de 1970, conforme a figura 4, com a criação e desenvolvimento do programa Pró-Álcool, o qual visava a substituição da gasolina pelo etanol como combustível. O

programa se desenvolveu com força até os anos 90, quando ficou estagnado por causa das sucessivas quedas no preço do petróleo e pela competência existente com o mercado do açúcar comestível. Um novo incentivo para o uso de etanol veio com o surgimento do carro *flex*, que oferece a possibilidade de se utilizar um combustível misto, que renovou na década passada o interesse pela produção do etanol.

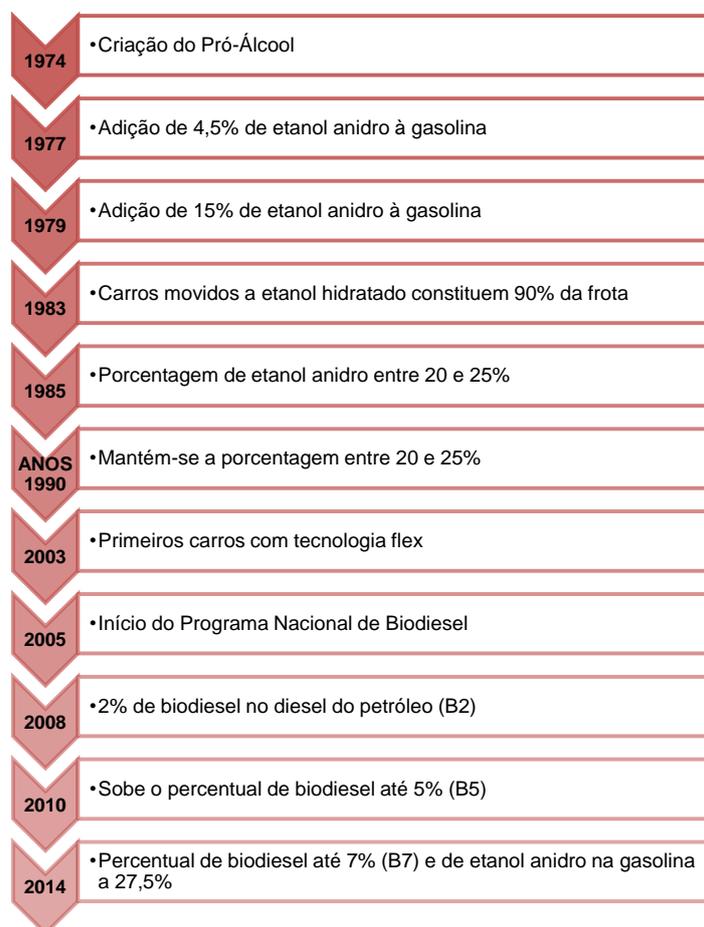


Figura 4: Evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: Agência Nacional do Petróleo

b) Biodiesel

Define-se como biodiesel os ésteres de ácidos graxos ou ésteres, em geral metílicos, de ácidos carboxílicos de cadeia longa. O processo de síntese do biodiesel consiste em um processo de esterificação do ácido carboxílico ou transesterificação do ácido graxo. Para favorecer a cinética do processo, é comum a presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, podendo a catálise ocorrer na presença de um ácido inorgânico forte ou de um álcali forte, sendo esta última opção a preferida na presença de NaOH ou KOH (Dupont *et al.*, 2009), embora, existem outros tipos de catalisadores alternativos, tais como os heterogêneos (metais ou óxidos suportados)

(Chouhan e Sarma, 2011), líquidos iônicos (Andreani e Rocha, 2012), ou com ajuda de microrganismos (Meng *et al.*, 2009). Inclusive existem linhas de trabalho visando a produção de biodiesel a partir do uso das algas (Gouveia, 2011).

A reação clássica de obtenção do biodiesel ocorre mediante o processo de transesterificação entre um triglicerídeo (óleos vegetais, como os de soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão manso, ou gorduras animais) com metanol, sendo obtidos os ésteres metílicos correspondentes e o glicerol como subproduto através do processo representado na Figura 5.

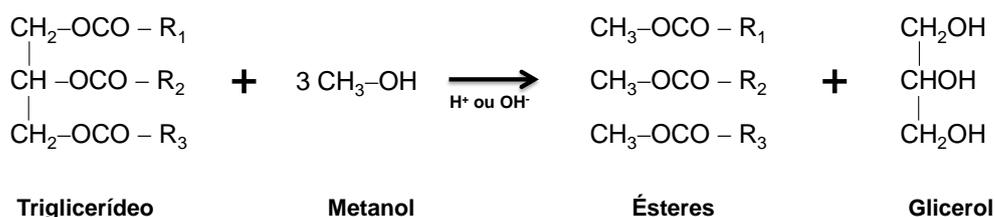


Figura 5. Representação do processo de transesterificação de um triglicerídeo

O ponto de inflexão na produção do biodiesel veio com a política de inclusão do biodiesel na formulação do diesel desde que, em 2008, se introduzisse 2% (B2) até o 7% (B7) quantidade atual imposta em novembro de 2014, como consequência da política implementada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Esta mistura B7 foi amplamente testada dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e tecnologia e contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Os resultados demonstraram não ser necessário nenhum tipo de ajuste ou alteração nos motores e veículos que a utilizem. Esta contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

Essas políticas de desenvolvimento do biodiesel posicionaram o Brasil entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual em 2013 de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o setor vem experimentando um crescimento continuado nos últimos 10 anos, tal como mostrado na Figura 6a onde é apresentada a capacidade de produção nacional nos últimos 10 anos. Isto está associado à grande expansão deste setor com a

consequente abertura de mais unidades produtoras no país. Contudo, as regiões Centro-Oeste e Sudeste se mostram como as principais regiões de produção de biodiesel tal como pode ser comprovado na Figura 6b.

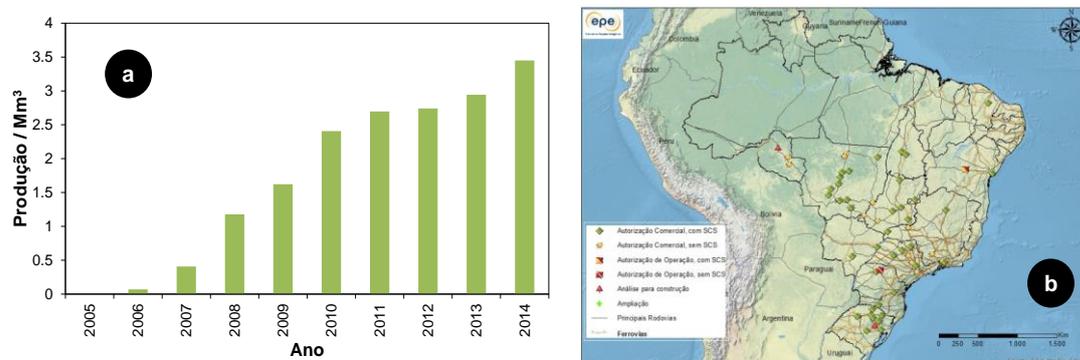


Figura 6. (a) Evolução da produção nacional de biodiesel na década 2005-2014 (fonte: Agência Nacional do Petróleo, ANP); (b) Mapa de distribuição das usinas de biodiesel segundo dados da Empresa de Pesquisas Energéticas (fonte: Plano Decenal de Expansão de Energia 2023, elaborado pelo MME em 2014)

2.4. A PROBLEMÁTICA DO GLICEROL E AS ALTERNATIVAS EXISTENTES

O significativo incremento experimentado pela indústria do biodiesel (ver Figura 6a) traz consigo também o aumento concomitante na quantidade do glicerol. Concretamente, é produzido 1 kg de glicerol por cada 10 kg de biodiesel (Kiss e Ignat, 2012), de forma que com esta regra de conversão, pode ser facilmente estimada a dimensão do aumento da geração de glicerol. Com isso, as indústrias convencionais que gerenciavam o glicerol obtido do processo de produção de biodiesel, as cosméticas, de higiene pessoal, alimentícias e farmacêuticas (Umpierre e Machado, 2013), não estão conseguindo absorver a grande quantidade de glicerol excedente (Albarelli *et al.*, 2011). É por isto que se tornou fundamental o desenvolvimento de rotas alternativas de aproveitamento do glicerol, surgindo, dentre elas, as oxidativas, tal como recentemente revisado (Amaral *et al.*, 2009; Katryniok *et al.*, 2011; Beltrán-Prieto *et al.*, 2013; Lin, 2013), a oxidação biocatalítica, catalítica heterogênea, catalítica homogênea e eletroquímica.

Dentro das diferentes rotas propostas, a via biológica consiste em processos fermentativos nos quais são produzidos produtos derivados da atividade biológica dos microrganismos. Dentre esses produtos, destaca-se o 1,3-propranodiol, matéria-prima para obtenção de bioplásticos (Sorona®) da Dupont (Berezina e Martelli, 2014). Outros

produtos obtidos pela via biológica são de interesse como o n-butanol, etanol, 2,3-butanodiol e ácidos orgânicos derivados da atividade fermentativa (ácido acético, propiônico, butírico, láctico, succínico, fórmico, entre outros). Dependendo do tipo de bactéria utilizada no processo, é possível obter outros tipos de compostos como surfactantes e ácido cítrico. Apesar da vantagem da rota biológica devido ao uso dos próprios microrganismos como catalisadores, a lentidão no processo e a necessidade de um controle estrito das condições de operação são as desvantagens desta rota.

A oxidação do glicerol permite a obtenção de produtos de maior valor agregado que este, tais como os ácidos tartrônico, glicérico, β -hidroxipirúvico, dihidroxiacetona, etc. Muitos destes compostos são matérias-primas para a fabricação de princípios ativos de produtos farmacêuticos. A oxidação pode ser feita de forma direta mediante a ação de oxidantes fortes, tais como o ácido cítrico, permanganato de potássio ou o ácido crômico. No entanto, o principal problema deste processo é o resíduo final gerado além da etapa de separação da mistura homogênea final (Zhou *et al.*, 2008). Existe a via da catálise homogênea para a obtenção destes produtos, mediante o uso fundamentalmente de compostos organometálicos de Pd, Pt, Fe, Cu, porfirinas, etc. (Albonetti *et al.*, 2015). Estes processos apresentam bons resultados quanto à conversão e a seletividade, mas como no caso anterior, é necessária uma etapa subsequente à oxidação que permita a recuperação do catalisador, o que limita a aplicabilidade do método (Janssen *et al.*, 2011).

Como alternativas a estes processos, foram propostos processos de oxidação catalítica na presença de oxigênio, usando-se materiais tais como platina, paládio e ouro, assim como catalisadores bi- e trimetálicos (PtPd, PtAu, PtBi, PtNi, AuPd, PtPdBi) (Kimura *et al.*, 1993; Demirel *et al.*, 2007; Villa *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; Clerici e Kholdeeva, 2013; Chen *et al.*, 2015; Villa *et al.*, 2015). Nesses estudos, observou-se uma grande influência das variáveis de operação sobre a atividade do catalisador e a conversão aos subsequentes produtos, como por exemplo, pH, proporção glicerol/catalisador, pressão parcial de O₂, etc. Também observou-se a influência das características do catalisador: tamanho das partículas, carga de catalisador, suporte, etc.

Em linhas gerais, é aceito que os ânions hidroxila e o O₂ têm uma função fundamental na oxidação do glicerol (Zope *et al.*, 2010). Os primeiros atuam em termos de promoção de atividade catalítica, principalmente pelos grupos oxigenados que são necessários na oxidação do glicerol para ácidos C₃ de interesse. O oxigênio

regenera os grupos -OH necessários para a oxidação na superfície do catalisador mediante um processo de redução.

Este resultado foi bastante importante, já que abriu a possibilidade de realizar esse processo oxidativo do glicerol em uma célula a combustível, onde além das variáveis anteriores, existe a possibilidade de polarizar o eletrodo, com as consequentes mudanças a acontecer na superfície do catalisador: oxidação da superfície e modificação das energias de adsorção das espécies (Pereira *et al.*, 2009). Além disso, a grande vantagem do desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto (em inglês, *Direct Glycerol Fuel Cells*, DGFC) é a combinação da obtenção de produtos de alto valor agregado para as indústrias farmacêuticas e cosméticas, junto com a produção de energia elétrica, tornando o processo mais eficiente (Zhang, Z., Xin, L., Wang, Z., *et al.*, 2012).

2.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Em palavras de Sir W. Grove, “uma célula a combustível pode ser definida como um dispositivo eletroquímico que converte a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica enquanto é fornecido combustível e comburente ao próprio dispositivo”. É com base nesta definição que se articulou toda a tecnologia das células a combustível, bem como as principais características que as definem, tal como será descrito nas próximas subseções, começando por um breve histórico desta tecnologia.

2.5.1 Breve histórico

A seguir, será descrita de forma breve a história das células a combustível (Hoogers, 2002).

A primeira célula a combustível remonta ao ano de 1839, quando Sir William R. Grove desenhou e montou a primeira célula a combustível, chamada na época de bateria voltaica gasosa (Figura 7a), Para tal foram utilizadas barras de platina como eletrodos e ácido sulfúrico como eletrólito. A parte superior dos eletrodos estava em contato com os gases reativos, oxigênio e hidrogênio. Com ajuda de um galvanômetro, Grove detectou corrente elétrica que depois usaria para produzir hidrogênio e oxigênio mediante a eletrólise da água. Contudo, foi Christian F. Schobein quem anteriormente tinha predito o fenômeno quando detectou uma diferença de potencial ao conectar dois compartimentos onde, com antecedência, tinham sido dissolvidos hidrogênio e oxigênio, o que não ocorreu quando usados fios de ouro ou prata.

Lord Rayleigh, em 1882, propôs o uso de malhas de platina com o intuito de aumentar a área superficial. Aliás, esta foi situada na interface líquido-gás, de forma que o eletrodo tivesse contato direto com o eletrólito e com os gases reativos. Rayleigh utilizou, além do hidrogênio como combustível, o gás de síntese, observando uma queda sensível no desempenho do sistema.

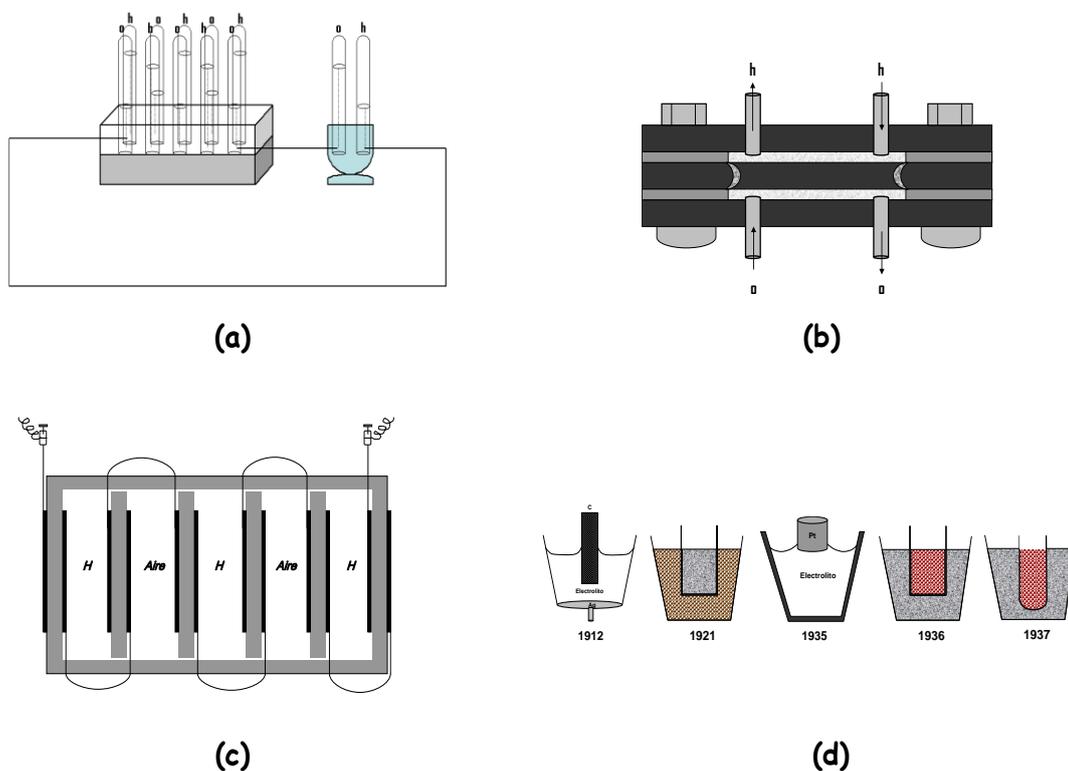


Figura 7. Esquema de desenho das células a combustível: a) bateria voltaica gasosa desenhada por Grove, b) bateria voltaica gasosa desenhada por Mond e Langer, c) sistema de pratos de aeração de Alder Wright e Thompson, e d) evolução no desenho das células a combustível de carvão direto

Um avanço importante foi obtido por Mond e Langer em 1889, mediante o desenho de um protótipo de célula onde em lugar do uso de um eletrólito líquido, foi utilizada uma matriz para reter o ácido sulfúrico. Para isto, sugeriram o uso de placas de materiais de alta condutividade (p. ex. chumbo) em contato com os eletrodos. Na Fig. 7b é apresentado um esquema do sistema. Alder Wright e Thompson, nesse mesmo ano, projetaram a célula mostrada na Fig. 7c, batizada com o nome de *placas de aeração*. Este nome foi devido ao uso de um material poroso de difusão de gases que foi impregnado com o eletrólito (ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio) sobre o que se depositavam os eletrodos. Além disto, evidenciaram pela primeira vez que qualquer material oxidável poderia ser utilizado como combustível.

Na época, as máquinas térmicas utilizadas para produzir eletricidade possuíam um rendimento máximo de 10 %. Para aumentar isto, Ostwald em 1894 propôs o uso da eletroquímica para transformar o combustível de forma direta em eletricidade sem necessidade de combustão direta. Entretanto, não teve êxito no desenho do sistema. William Jacques em 1896 conseguiu desenhar um sistema operando com carvão submerso em potassa fundida e saturada em oxigênio. O ânodo da célula foi o próprio carvão, enquanto como cátodo foi utilizado platina que reduzia o oxigênio dissolvido. A principal limitação do sistema era a carbonatação da potassa que precisava de renovação periódica do eletrólito. Haber e Bruner, em 1904, propuseram o uso de eletrodos de ferro na célula proposta por Ostwald. Eles observaram que o óxido de ferro produzido como consequência da oxidação superficial daqueles possuía uma atividade para redução de oxigênio comparável à platina. Além disto, descobriram que a atividade anódica se devia à decomposição do eletrodo de carvão na potassa fundida com a geração de hidrogênio, o que ainda tornava mais inviável a célula de Ostwald, junto com os altos custos associados ao uso e renovação da potassa.

Em 1912, Baur e Ehrenberg desenharam uma célula a combustível de carvão direto com prata fundida como cátodo, sendo estudado o efeito dos diferentes eletrólitos. Como ânodo foi utilizado o próprio carvão, ou metais tais como o ferro, o cobre no caso dos combustíveis gasosos. Os eletrodos usados foram álcalis fundidos aos que se adicionaram alguns sais tais como carbonatos, silicatos, criólitas (Na_3AlF_6), alumina e bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). A temperaturas de 1000 °C foram capazes de obter densidades energéticas de 1 A/m² a 1 V.

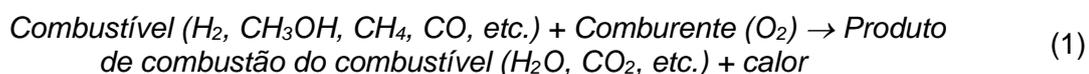
Em 1935 e 1937, Baur e Brunner centraram-se de novo no estudo das células de carvão direto, apesar dos problemas derivados das altas temperaturas nos estudos prévios. Focaram-se em eletrólitos que continham carbonatos de sódio, potássio, sal comum e bórax. Desenharam uma célula que usava o carvão como ânodo, platina como cátodo e os carbonatos fundidos como eletrólito. Observaram que o rendimento da célula era baixo, exceto quando alimentada com CO₂ no cátodo. O próprio eletrólito forma parte da reação eletroquímica no ânodo, convertendo-se a CO₂, que pode reconverter-se a carbonatos se devolvido ao cátodo. Posteriormente, estudaram o uso de cátodo de ferro e propuseram o desenho de uma nova célula. No entanto, o desenho de células propostas (Figura 7d) fracassou devido aos problemas associados a manter os eletrodos secos para evitar perdas de rendimento da célula. Finalmente, ambos os pesquisadores chegaram à conclusão de que a opção mais interessante era o uso de um sólido condutor.

Todo o descrito anteriormente constitui o que poderia denominar-se como a *Pré-história* das células a combustível. A abundância das fontes de energia primárias (petróleo, carvão e gás natural), junto com a ineficiência das células comparadas ao dínamo de Von Siemens (Sopian e Wan Daud, 2006), foram responsáveis pela falta de atividade pesquisadora neste campo até mediados do século XX.

2.5.2. Tecnologia das células a combustível

As células a combustível são definidas como um reator eletroquímico que transforma, de forma direta, a energia química contida em um combustível em eletricidade enquanto fornecido o combustível e comburente necessário. Esta última característica diferencia este tipo de células das pilhas convencionais, pois em ambas é gerada eletricidade, porém nestas últimas, uma vez esgotados os reagentes eletroquímicos, deixam de produzi-la (Winter e Brodd, 2004). Fazendo uma simples comparação, uma célula a combustível seria equivalente a mini usinas elétricas, enquanto as pilhas convencionais se equiparariam a simples acumuladores.

As reações que acontecem nas células a combustível são a oxidação do combustível, e a redução do comburente. Generalizando-se, a reação global do sistema poderia ser representada mediante a equação 1.



Separando-se a célula a combustível por compartimentos, no ânodo teria lugar a reação de oxidação do combustível (equação 2), e no cátodo, a reação de redução do comburente (equação 3).



Nas reações de oxidação do combustível e redução do comburente, além da geração e consumo de elétrons, existe um trânsito de cargas iônicas. O movimento das cargas eletrônicas é realizado através de um circuito externo, onde se encontrará o elemento demandante de energia. As cargas iônicas se movimentam através de um eletrólito que fecha o circuito elétrico e que, aliás, permite classificar as células. Em relação a este, existe cinco tipos de células a combustível: células a combustível de membrana polimérica (*Proton Exchange Membran Fuel Cell*, PEMFC em inglês), células a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC em inglês),

células a combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cell*, AFC em inglês), células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC em inglês) e células a combustível de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC em inglês). Na tabela 1 são listadas as principais características de cada tipo de células (Pérez-Herranz *et al.*, 1997; Carrette *et al.*, 2001; Handbook, 2004). Um esquema básico das células é apresentado na Figura 8.

Tabela 1. Algumas características dos principais tipos de células a combustível

Tipo de célula	Células de baixa temperatura			Células de alta temperatura	
	Alcalinas (AFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Membrana polimérica (PEMFC)	Carbonatos fundidos (MCFC)	Óxido sólido (SOFC)
Eletrólito	KOH reciclado ou imobilizado em uma matriz de amianto	Ácido fosfórico em matriz de SiC	Membrana de troca iônica	Carbonato fundido imobilizado em uma matriz de LiAlO ₂	Perovskitas (Cerâmicas)
Eletrodos	Metais de transição	Carbono	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Perovskitas e cermetsperovskitas/metal
Catalisador	Platina	Platina	Platina e ligas de platina	Níquel e óxido de níquel	Perovskitas e cermetsperovskitas/metal
Temperaturas de operação, °C	65-220	160-220	60-120 (200) [†]	600-800	600-1000
Íons transportados	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Aplicações	Transportes espaciais e militares, e sistemas de armazenamento de energia	Sistemas descentralizados de produção simultânea de eletricidade e calor	Transportes espaciais e militares, e sistemas de armazenamento de energia	Sistemas descentralizados de produção simultânea de eletricidade e calor e para transporte (trens, barcos,...)	

[†]geralmente estas células usam materiais poliméricos que não podem trabalhar acima de 120 °C. No entanto, existem materiais poliméricos que conseguem chegar até 200 °C

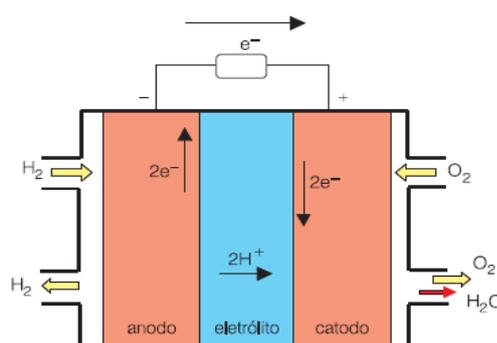


Figura 8. Esquema básico de uma célula a combustível (Ticianelli *et al.*, 2005)

Por sua vez, o tipo de eletrólito que se utiliza na célula, e mais concretamente as condições nas quais sua resistência se minimiza, fixam a temperatura de operação da célula, de forma que, dentro da classificação anterior, estas podem ser agrupadas em função da temperatura operacional, surgindo assim dois grandes grupos:

- Células que operam abaixo de 250 °C: consideradas de baixa temperatura, e que agrupa as células do tipo PEMFC, PAFC e AFC. Nestas células são utilizados eletrólitos “líquidos” que possuem uma pressão de vapor relativamente baixa.
- Células de alta temperatura. A temperatura de operação supera os 600 °C, utilizando-se como eletrólitos materiais que apenas conduzem íons a essa temperatura. Neste grupo, incluem-se as células SOFC e MCFC.

Existe uma terceira classificação realizada em função do tipo de combustível utilizado e que divide às células em quatro tipos:

- Hidrogênio. Este combustível é o mais utilizado, dado que o produto que se forma na reação é água e, portanto, é ambientalmente “amigável”. Pode ser utilizado pelos cinco tipos de células anteriores.
- Álcool. Dada a simplicidade, o álcool mais utilizado é o metanol, e a célula mais utilizada é a célula a combustível de metanol direto baseada no uso de membranas poliméricas (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC em inglês). Suas características, formas de operação e configuração são similares às PEMFC, com a exceção de usar diretamente o metanol como combustível em lugar do hidrogênio.
- Carvão. Nestas células se utiliza diretamente carvão como combustível no ânodo, e são denominadas genericamente células a combustível de carvão direto (*Direct Carbon Fuel Cell*, DCFC em inglês). Estão sendo desenvolvidas para acoplá-lo a células AFC, MCFC e SOFC, estas se encontram em fases preliminares de desenvolvimento (Munnings *et al.*, 2014).
- Outros. Qualquer composto susceptível de ser oxidado sobre uma superfície eletródica pode ser utilizado como combustível em uma célula. Assim, existem aplicações nas que se valorizam correntes residuais de sulfeto de hidrogênio em processos industriais mediante a utilização em uma célula a combustível (Kawase e Otaka, 2013; Kim e Han, 2015a; b). Neste sentido, têm especial importância, pela significação científica, as células a combustível microbiológicas, sendo que nestas pode ser utilizado como combustível qualquer composto orgânico susceptível de ser oxidado biologicamente (Kumar *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015).

2.5.3. Desempenho das células a combustível

Como todo dispositivo eletroquímico, as células a combustível são avaliadas pelo seu desempenho eletroquímico. Em geral este é avaliado a partir de curvas onde é plotada a voltagem e potência obtida da célula frente à densidade de corrente,

chamadas de curvas de polarização. A forma convencional das curvas de polarização é a apresentada na Figura 9.

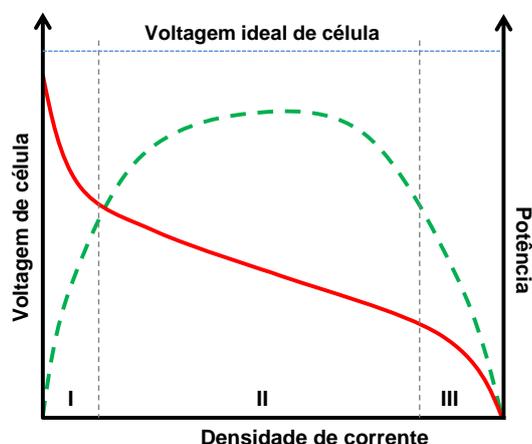


Figura 9. Forma habitual das curvas de polarização (em vermelho) e de potência (pontilhada em verde) em células a combustível

Como pode ser observado, existem várias contribuições que irão definir o desempenho do sistema (Carrette *et al.*, 2001; Larminie *et al.*, 2003; Barbir, 2012):

- Voltagem ideal de célula (E_{fem}): definido pelos pares redox envolvidos na DGFC através da equação 4.

$$E_{fem} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{produtos}]^p}{[\text{reagentes}]^r} \right) \quad (4)$$

Onde E^0 é a força eletromotriz em condições padrão definida pelas semi-reações, R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta do sistema, n o número de elétrons transferidos e F a constante de Faraday. A expressão entre parêntese é o quociente de reação definidos em função das atividades dos reagentes e produtos de reação. Na Tabela 2 são apresentados alguns valores de forças eletromotrizas em função das reações envolvidas na célula a combustível para os combustíveis mais comumente utilizados na célula (Demirci, 2007; Soloveichik, 2014).

De forma equivalente, a força eletromotriz da célula pode ser expressa em função da energia livre de Gibbs (ΔG) mediante a equação de Nernst (equação 5).

$$E_{fem} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (5)$$

Contudo, é observado como a voltagem da célula (E) se afasta do valor ideal ao aumentar a densidade de corrente (i), o que se quantifica por meio dos sobrepotenciais (η), definidos pela equação 6, e que podem ter as seguintes contribuições dominantes em função da região de densidade de corrente:

$$\eta = E_{\text{fem}} - E \quad (6)$$

Tabela 2. Força eletromotriz padrão das células a combustível em função do combustível utilizado

Combustível	Reações eletroquímicas	ϵ^\dagger / V
Hidrogênio	Ânodo: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ Cátodo: $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	1,23
Etanol C_2H_5OH	Ânodo: $C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^-$ Cátodo: $3 O_2 + 12 H^+ + 12 e^- \rightarrow 6 H_2O$	1,15
Etilenoglicol $C_2H_6O_2$	Ânodo: $C_2H_6O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 10 H^+ + 10 e^-$ Cátodo: $5/2 O_2 + 10 H^+ + 10 e^- \rightarrow 5 H_2O$	1,22
Ácido fórmico $HCOOH$	Ânodo: $HCOOH \rightarrow CO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ Cátodo: $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	1,40
Metanol CH_3OH	Ânodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$ Cátodo: $3/2 O_2 + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 3 H_2O$	1,21
Glicerol $CH_2OHCHOHCH_2OH$	Ânodo: $C_3H_8O_3 + 3 H_2O \rightarrow 3 CO_2 + 14 H^+ + 14 e^-$ Cátodo: $7/2 O_2 + 14 H^+ + 14 e^- \rightarrow 7 H_2O$	1,21

\dagger : voltagem de circuito aberto e força eletromotriz da célula

- Região I (cinética eletroquímica, sobrepotencial de ativação, η_{act}): a baixas densidades de corrente existe uma queda brusca na voltagem da célula com a densidade de corrente. Isto é devido à velocidade limitada das reações eletroquímicas, as quais se encontram na fase de ativação do catalisador. Geralmente esta região obedece bem à equação de Tafel (equação 7), a qual surge de uma simplificação da equação fundamental da cinética eletroquímica de Butler-Volmer para sobrepotenciais acima de 50-100 mV, e onde α é o coeficiente de transferência de carga para a reação considerada e i_0 é a densidade de corrente de troca, a qual representa o valor absoluto da densidade de corrente anódica e catódica no equilíbrio para a reação eletroquímica considerada, e diretamente correlacionada à constante de velocidade do processo eletroquímico no eletrodo.

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (7)$$

Em múltiplas ocasiões a equação 7 se simplifica à equação 8, onde o logaritmo é desenvolvido e agrupado em duas constantes, a, que depende da densidade de corrente de troca, e b, a inclinação de Tafel.

$$\eta_{act} = a + b \cdot \ln i \quad (8)$$

- Região II (resistência ôhmica, sobrepotencial ôhmico, η_{ohm}): aos valores intermediários de densidade de corrente as perdas observadas são vinculadas às resistências dos diferentes elementos da célula. Neste caso, existe uma relação linear entre a voltagem e a densidade de corrente obedecendo à lei de Ohm (equação 9), onde R representa a perda ôhmica total do sistema.

$$\eta_{ohm} = R \cdot i \quad (9)$$

- Região III (transferência de massa, sobrepotencial de concentração, η_{conc}). A densidades de correntes mais elevadas existe uma queda na voltagem associada à falta de reagente atingindo a superfície eletroativa, originando uma perda significativa no desempenho do sistema tal como evidenciado na Fig. 9. Nela pode ser observada a presença de uma densidade de corrente terminal chamada de densidade de corrente limite, i_L , a partir da qual é possível quantificar a contribuição da polarização por concentração mediante a equação 10.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (10)$$

Todos os sobrepotenciais anteriormente descritos são associados a cada uma das reações envolvidas na célula, de forma que estes podem ser divididos na contribuição procedente da reação anódica (equação 11, $\eta_{i,a}$ na forma de sobrepotencial ou $E_{ânodo}$ na forma de potencial do ânodo) e a correspondente à reação catódica (equação 12, $\eta_{i,c}$ na forma de sobrepotencial ou $E_{cátodo}$ na forma de potencial do cátodo), para junto com as perdas ôhmicas, completar a equação que representa a voltagem de célula em função da densidade de corrente (equação 13).

$$\eta_{ânodo} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (11)$$

$$\eta_{cátodo} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (12)$$

$$E = E_{cátodo} - E_{ânodo} = E_0 - |\eta_{ânodo}| - |\eta_{cátodo}| - i \cdot R \quad (13)$$

Associado às curvas E vs. i de polarização se encontram as curvas de potência (P). Estas correspondem ao produto entre a voltagem da célula e a densidade de corrente avaliada ($P = E \times i$). Um dos objetivos de uma célula a combustível é maximizar este parâmetro relacionado diretamente à quantidade de energia produzida no sistema por unidade de tempo.

2.5.4. Eficiência das células a combustível

Um parâmetro importante que caracteriza o desempenho de qualquer sistema de produção de energia eletroquímico é a eficiência. A definição convencional no caso das células a combustível compara a energia da reação química ($-\Delta H$) que será utilizada de fato para a produção de energia elétrica (W_e), a qual pode ser equiparada à energia livre de Gibbs ($-\Delta G$). A energia livre e a voltagem de célula se encontram correlacionadas mediante a equação de Nernst (eq. 5), de forma que a eficiência teórica (ϵ_t) do sistema pode ser expressa mediante a equação 15.

$$\epsilon_t = \frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{(-\Delta G)}{(-\Delta H)} = \frac{nFE_{fem}}{(-\Delta H)} \quad (15)$$

Porém, em condições de operação real, a voltagem da célula será inferior ao valor predito termodinamicamente, sendo quantificado isto mediante a eficiência eletroquímica (ϵ_v), quantificada mediante a equação 16.

$$\epsilon_v = \frac{E}{E_0} = 1 - \frac{(|\eta_a| + |\eta_c| + R \cdot i)}{E_0} \quad (16)$$

O produto de ambas as eficiências define a eficiência termodinâmica (ϵ_{td}) da célula eletroquímica (equação 17).

$$\epsilon_{td} = \epsilon_t \times \epsilon_v = \frac{nFE}{(-\Delta H)} \quad (17)$$

A eficiência global da conversão de energia química em trabalho foi melhorada até alcançar valores próximos a 35%. As células a combustível são muito mais eficientes na conversão em trabalho da energia liberada na reação de combustão, porque não são dispositivos térmicos. A energia total liberada em uma reação química e o trabalho útil máximo que pode ser obtido relacionam-se à variação da entalpia (ΔH) e à variação de energia de Gibbs da reação (ΔG). Em condições de operação, a eficiência de uma célula a combustível gira em torno de 50%. Embora a alta eficiência das células a combustível seja uma vantagem marcante em relação a outras formas de se transformar energia química em energia elétrica, é importante salientar outros

aspectos positivos das células a combustível, como a obtenção de água como produto principal de reação se o hidrogênio for usado como combustível. Pelo fato das células a combustível serem altamente eficientes e essencialmente não poluentes, elas podem ser instaladas sem prejuízo ambiental em regiões com alta densidade populacional, evitando-se o alto custo com a instalação de redes de transmissão em longas distâncias (Ticianelli *et al.*, 2005).

Apesar das vantagens enumeradas, as tecnologias de células a combustível apresentam alguns pontos susceptíveis de melhoras (Kirubakaran *et al.*, 2009; Mekhilef *et al.*, 2012) tais como as dificuldades de entrada no mercado energético devido ao ainda alto custo que apresentam estes sistemas, a não corroborada durabilidade e confiabilidade das unidades que operam a altas temperaturas (> 800 °C) e a inexistência das infraestruturas adequadas para o pleno desenvolvimento da tecnologia, sistemas de distribuição de hidrogênio combustível, etc., limitando a expansão da comercialização das células a combustível.

2.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL DIRETO

2.6.1. Introdução

Como definido acima, as células a combustível de glicerol direto se baseiam no uso do glicerol como combustível. Isto as inclui no grupo geral de células chamadas de álcoois direto (*Direct Alcohols Fuel Cells* em inglês, DAFC) em que o hidrogênio é substituído por álcoois de baixo peso molecular. Em geral, o manuseio e a armazenagem destes é mais simples, e sua distribuição pela rede já existente de distribuição de hidrocarbonetos seria mais acessível, já que requereria menos adaptações que na substituição por hidrogênio. Aliás, o uso direto do álcool na célula seria vantajoso frente à possibilidade de usar sistemas de reformas deste para produzir o hidrogênio alimento à célula. Este último necessitaria da adição de um reformador ao sistema, além de um sistema de limpeza do veneno monóxido de carbono gerado na reforma (Feroldi e Basualdo, 2012). Além disto, alguns desses álcoois possuem uma origem virtualmente inócua do ponto de vista ambiental e podem ser produzidos por um grande número de matérias - primas.

O uso do glicerol (propano-1,2,3-triol) como possível combustível em uma célula apresenta algumas vantagens interessantes frente a outros álcoois, tais como o elevado ponto de ebulição (290 °C), o que reduz significativamente sua periculosidade frente aos álcoois mais leves, uma densidade energética elevada, até 5 kWh/kg, sua

baixa toxicidade e a presença de grupos hidroxila em cada um dos carbonos da cadeia abre a possibilidade de oxidação parcial de cada um deles, podendo ser obtido 10 dos 14 elétrons disponíveis na molécula, o que corresponderia a uma eficiência faradaica de 71,5 %, significativamente maior que no caso da eletroxidação do etanol (Simões *et al.*, 2011).

2.6.2. Breve histórico

A primeira proposta do uso do glicerol em uma célula a combustível foi realizada em 1964 por Grimes e Seibold (Grimes e Seibold, 1964) por meio de uma patente em que os autores propuseram o uso da glicerina em um sistema constituído por banhos separados por placas bipolares em que a cada lado delas havia um catalisador para oxidação do álcool e outro para redução, neste caso, da água oxigenada usada como comburente. O eletrólito proposto no sistema foi carbonato de potássio, de forma que o pH do sistema foi alcalino, o que já foi um prelúdio do meio preferido para oxidar eletroquimicamente o glicerol.

O trabalho seguinte voltado à análise do processo de oxidação anódico do glicerol foi realizado em 1983 por Eggert e Heitbaum (Eggert e Heitbaum, 1983) em que analisaram o processo de oxidação deste álcool em soluções de hidróxido de potássio e estudaram os processos de desativação do catalisador associados à formação de óxidos na superfície do catalisador. O seguinte estudo do processo de oxidação eletroquímica do glicerol foi realizado em 1992 por Hamelin *et al.* (Hamelin *et al.*, 1992). Os autores analisaram a atividade de diferentes facetas cristalinas de superfícies de ouro em meio ácido (0,1 mol/L HClO₄), chegando a conclusão de que a orientação das mesmas afetava de forma considerável à atividade eletrocatalítica de oxidação do glicerol (além de outros álcoois poli-hídricos). O grupo de pesquisa do Prof. Lamy realizou o primeiro estudo detalhado dos efeitos do pH e do potencial aplicado ao sistema não apenas sobre o desempenho eletroquímico, senão sobre a distribuição de produtos do processo de eletroxidação do glicerol sobre platina (Roquet *et al.*, 1994). Yildiz e Kadirgan (Yildiz e Kadirgan, 1994) analisaram o processo de eletroxidação de glicerol em meio alcalino sobre um catalisador de paládio, propondo o mecanismo de oxidação do glicerol. Como resultado interessante, estes pesquisadores observaram a influência da transferência de massa na etapa limitante de velocidade do processo. Avramov-Ivić (Avramov-Ivić *et al.*, 1997) estudaram o processo de eletroxidação de vários álcoois em meio alcalino sobre prata ou um eletrodo de carbono reticulado vítreo modificado com prata, observando que o melhor desempenho eletroquímico era obtido com o álcool glicerol. Kalcheva e Iotov

propuseram pela primeira vez o uso de catalisadores bimetálicos de PtAu em presença de mediadores redox para promover a eletroxidação do glicerol (Kalcheva e Iotov, 1999). Finalmente, Xu e Shen propuseram o uso de óxido de cério para promover a atividade da platina frente à eletroxidação de glicerol em meio alcalino. (Xu e Shen, 2004).

Todos estes trabalhos criaram uma base sólida para a aplicação do glicerol como combustível em uma célula a combustível após a primeira tentativa preliminar de 1964. Assim, em 2005, Matsuoka *et al.* (Matsuoka *et al.*, 2005) desenvolveram uma célula a combustível em que o glicerol, entre outros álcoois, foi testado como combustível. Estes pesquisadores utilizaram uma célula unitária de 5 cm² (na seção seguinte serão descritos os diferentes componentes deste tipo de célula). Foram utilizados catalisadores comerciais de Pt/C (platina depositada sobre carbono) ou Ag/C no cátodo, enquanto no ânodo foi utilizado um catalisador de Pt/C (ver Figura 10). Para uma temperatura de operação da célula de 50 °C, os autores reportaram um máximo de potência para a operação com glicerol de $\approx 6,5$ mW/cm².

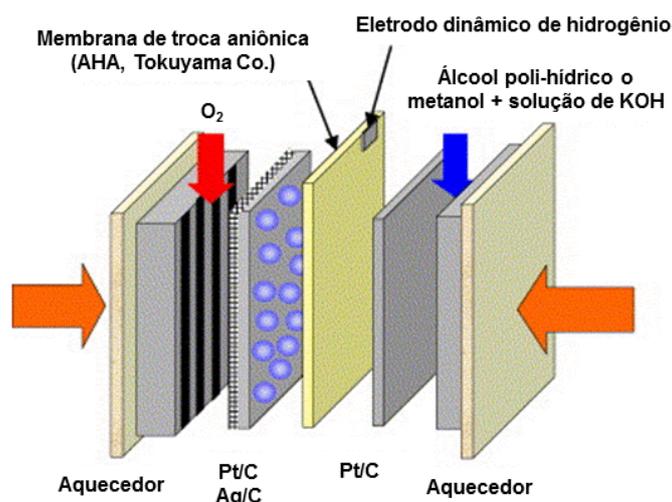


Figura 10. Estrutura da célula proposta por Matsuoka *et al.*

Ragsdale e Ashfield continuaram o trabalho de desenvolvimento das células DGFC (Ragsdale e Ashfield, 2008). Os autores testaram diferentes membranas de troca aniônica (eVionyx, Tokuyama e Asahi Glass Co.), compararam os resultados da célula a combustível em meio alcalino com metanol e glicerol, reportando o melhor desempenho eletroquímico deste último. O resultado mais importante foi a utilização direta, pela primeira vez, do glicerol procedente do processo de síntese do biodiesel sem registrar uma queda importante no desempenho da célula. Neste trabalho foi utilizado um ânodo de PtRu/C (catalisador bimetálico de platina e rutênio em proporção equiatômica suportado sobre carbono) e Pt/C no cátodo.

Bambagioni *et al.* (Bambagioni *et al.*, 2009) prepararam dois tipos de materiais suportados sobre nanotubos multi-parede de carbono, Pd e PtRu. Estes materiais foram caracterizados estruturalmente em ensaios eletroquímicos fundamentais, além do teste final na célula a combustível (célula unitária). Os autores demonstraram que o paládio apresenta uma atividade eletroquímica elevada para a eletroxidação de glicerol, superior à observada para o catalisador bimetálico PtRu. Os autores propuseram o fornecimento do comburente (oxigênio do ar) por convecção natural, chegando a obter um máximo de potência com esta configuração de $7,5 \text{ mWcm}^{-2}$ a temperatura ambiente. Já quando o sistema foi testado com oxigênio puro a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, o desempenho do sistema chegou a atingir um valor de aproximadamente 80 mWcm^{-2} . Os autores também fizeram uma análise da rota eletroquímica de oxidação do glicerol mediante análise por ressonância magnética nuclear $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ (Bianchini e Shen, 2009), propondo um mecanismo para este processo.

Ilie *et al.* (Ilie *et al.*, 2011) realizaram o primeiro estudo em que foi analisada a influência das variáveis de operação no desempenho de uma DGFC. Para isto, utilizaram uma célula unitária de 5 cm^2 , e estudaram, em primeiro lugar, a composição do combustível, chegando à conclusão da vantagem de usar concentrações de glicerol sempre abaixo de 2 mol/L para evitar grandes quedas no desempenho eletroquímico associadas a limitações de transferência de massa, assim como o uso de uma concentração elevada de álcali (KOH) para favorecer a cinética do processo eletroxidativo. Da mesma forma, chegaram a um ótimo na vazão do oxigênio comburente utilizado na célula, e realizaram um estudo muito interessante das possíveis membranas de troca aniônica comerciais (Fumatech e ADP®-Morgane) candidatas, observando um desempenho melhor da primeira opção. Finalmente, os autores testaram diferentes catalisadores anódicos Pt, PtBi, Pd e PdBi, chegando à conclusão de que a combinação PtBi rendeu o melhor desempenho na célula unitária.

Os seguintes trabalhos que marcaram um ponto de ruptura no desenvolvimento das DGFC foram realizados pelo grupo do Prof. Wenzhen Li (Zhang, Z., Xin, L. e Li, W., 2012; Zhang, Zhiyong *et al.*, 2012; Zhang, Z. *et al.*, 2013; Zhang, Zhiyong *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2014). Nestes trabalhos, demonstraram a possibilidade de obter ótimos desempenhos eletroquímicos, acima de álcoois convencionais como o metanol e etanol usados nas DAFC através da otimização do catalisador anódico no que faz referência a sua composição, testando materiais desde Pt/C, Au/C, Pd/C e alguns materiais bimetálicos. Os autores também analisaram a influência das variáveis operacionais e realizaram ensaios de durabilidade do sistema. Além disto, os autores focaram os estudos na análise da distribuição dos produtos de oxidação, e como as

variáveis operacionais lhes afetam, chegando a estabelecer as condições mais favoráveis para maximizar a seletividade com relação a um produto específico. Para complementar as medidas experimentais, Han *et al.*, 2014 desenvolveram um modelo matemático que permitiu reproduzir com boa aproximação os resultados experimentais considerando todos os processos envolvidos na célula (cinética, resistência ôhmica e processos de transferência de massa).

Outros trabalhos experimentais mais recentes voltados à análise do desempenho da célula unitária alimentada com glicerol direto têm sido realizados por outros grupos de pesquisa (Caliman *et al.*, 2013; Marchionni *et al.*, 2013; Frota *et al.*, 2014; Geraldés *et al.*, 2014; Nascimento e Linares, 2014; Couto e Linares, 2015), com o intuito de maximizar o desempenho eletroquímico em termos de produção de energia elétrica, sendo analisados neste trabalho diferentes materiais anódicos e condições operacionais.

Finalmente, é importante salientar os estudos mais fundamentais desenvolvidos nos últimos anos voltados ao conhecimento mais aprofundado do mecanismo de eletroxidação do glicerol, tanto em meio ácido como em meio alcalino. Neste sentido, são de especial transcendência os resultados apresentados pelo grupo do Prof. Tremiliosi-Filho (Gomes e Tremiliosi-Filho, 2011; Gomes, Gasparotto, *et al.*, 2013; Gomes, Martins, *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2013b; Bott-Neto *et al.*, 2014; Gomes *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2014), como os feitos pelo grupo do Prof. Mark Koper (Kwon e Koper, 2010; Kwon *et al.*, 2011), nos quais foi proposto um mecanismo amplamente aceito de eletroxidação do glicerol em meio alcalino, tanto para a platina quanto para o ouro (ver Figura 11). Finalmente, o grupo de pesquisa do Prof. Câmara (Jeffery e Camara, 2010; Martins *et al.*, 2011; Fernández, Ferreira, *et al.*, 2013; Fernández, Martins, *et al.*, 2013; Ferreira Jr *et al.*, 2013) também desenvolveu uma atividade intensa de elucidação do mecanismo de oxidação do glicerol, tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino, chegando a conclusões similares às obtidas pelos Profs. Koper e Tremiliosi-Filho e colaboradores.

2.6.3. Tecnologia das células a combustível de glicerol direto

Através da sequência descrita de trabalhos ao longo dos últimos anos, foi perfilando-se a tecnologia das células DGFC no que se refere aos diferentes elementos que as compõem:

- Membrana de troca iônica.
- Eletrocatalisadores e camada catalítica.

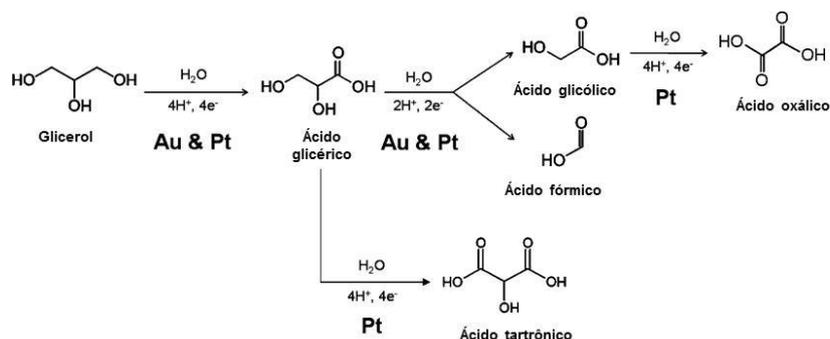


Figura 11. Mecanismo do processo de eletrooxidação proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper (adaptado de (Kwon e Koper, 2010)).

- Camada difusora.
- Placas monopolares.

Na Figura 12, apresenta-se de modo esquemático a distribuição de todos os componentes da célula que serão, a seguir, descritos.

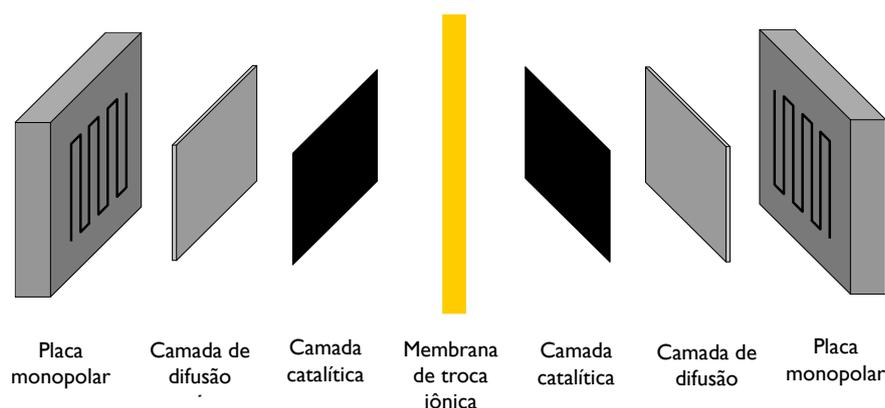


Figura 12. Componentes básicos de uma célula DGFC

a) Membrana de troca iônica

Pela própria natureza das células a combustível, em que são desenvolvidas reações eletroquímicas, é imprescindível a presença de um meio trocador de íons que realizará o papel de eletrólito. Pondo ênfase nas membranas poliméricas, existem dois tipos fundamentais, as trocadoras catiônicas e aniônicas, nomes que já definem as espécies transportadas nelas. Dentre as membranas catiônicas, as mais importantes são as trocadoras de prótons, cujo principal representante são as membranas comerciais Nafion[®], compostas por um esqueleto perfluorosulfonado com cadeias laterais contendo grupos funcionais sulfônicos, os quais permitem o transporte dos

íons hidrônio através delas. A Figura 13 apresenta de forma esquemática a composição e estrutura das membranas Nafion.

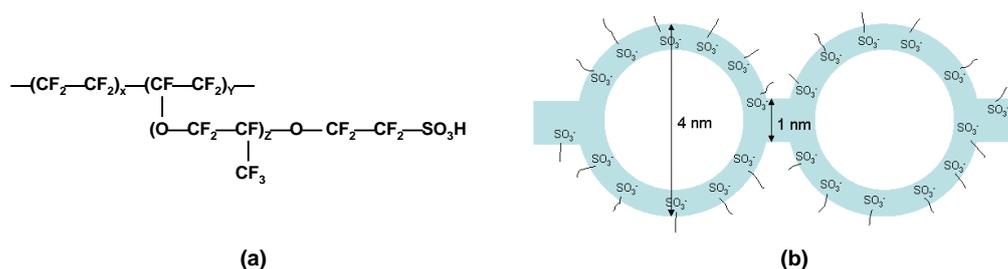


Figura 13. a) Composição, e b) Estrutura aproximada das membranas Nafion®

No caso das DGFC, tal como descrito na seção anterior, impõe-se a operação em condições alcalinas, já que esta resulta especialmente mais favorável para a cinética de oxidação do glicerol. É por isto que aparece o segundo grupo, as membranas de troca aniônica. No entanto, as pesquisas para a aplicação de materiais desta natureza em células a combustível de membrana alcalina passou por um período de inércia devido a uma das principais limitações, a baixa estabilidade química que possuem a temperaturas acima de 60 °C, limitando sua aplicação a dessalinização, recuperação de íons metálicos de águas residuais, eletrodialise e processos de separação biológica dentre outros (Varcoe e Slade, 2005). No entanto, nos últimos 15 anos, desde a primeira aplicação pelo grupo do Prof. Savadogo de uma membrana de polibenzimidazol impregnada com KOH (Xing e Savadogo, 2000), tem-se desenvolvido uma intensa atividade pesquisadora para melhorar as propriedades das membranas poliméricas de troca aniônica com o objetivo de maximizar a condutividade aniônica, a estabilidade mecânica e, especialmente, a estabilidade termoquímica.

As membranas de troca aniônica com aplicação nas células a combustível podem ser classificadas seguindo os critérios marcados por Merle e col. (Merle *et al.*, 2011):

- Membranas heterogêneas: nelas, um material de troca aniônica é embebido em um componente inerte. Este grupo, por sua vez, é dividido em função da natureza deste: se o composto for um sal, seria um polímero de solvatação iônico, porém, se um fragmento inorgânico for inserido à estrutura do polímero, denomina-se membrana híbrida.
- Blendas poliméricas: em que dois polímeros são combinados formando uma rede. Em geral eles são formados por um polímero hidrofóbico que possui uma excelente resistência mecânica, térmica e química e um polímero condutor de

ânions hidroxila. É característica comum destes materiais a combinação de uma boa condutividade iônica e resistência, devido às interações existentes entre os dois blocos poliméricos.

- Membranas homogêneas: formadas exclusivamente por um polímero trocador iônico em uma única fase. Os grupos trocadores aniônicos se encontram unidos à cadeia polimérica principal. Estes grupos trocadores são, em geral, aminas quaternárias (em menor grau, grupos sulfônios e fosfônios). Existem várias formas de obtenção destes materiais (Xu, 2005):
 - Polimerização com um monômero que já possui um grupo trocador de ânions, podendo ser co-polimerizado com outros monômeros funcionalizados ou não funcionalizados até formar a membrana.
 - Processo de funcionalização de uma estrutura polimérica pela ação de radiação γ , por exemplo.
 - Modificação de um esqueleto polimérico mediante modificação química, seguido da dissolução do polímero e subsequente preparação da membrana baseada no polímero funcionalizado.

Os mecanismos básicos de transporte de ânions OH^- dentro das membranas de troca aniônica foram também discutidos e apresentados por Merle e colaboradores na revisão de 2011. Os quatro tipos básicos são apresentados na Figura 14.

Os quatro tipos básicos de transporte obedecem a: 1) salto dos íons OH^- entre os grupos realmente trocadores de ânions ($-\text{NR}_3^+$); 2) mecanismo do tipo *Grotthuss*, baseado na mobilidade que apresentam os hidrogênios dentro das moléculas de água sob a ação de um campo elétrico. Este mecanismo exige um rearranjo das moléculas de água para permitir o salto dos prótons de uma molécula de água para a outra (movimento líquido em sentido inverso dos grupos OH^-); 3) difusão dos ânions hidroxila devido ao surgimento de um gradiente deste entre o cátodo, onde são gerados, e o ânodo, onde são consumidos; e 4) convecção, associado ao transporte em conjunto com moléculas de água por efeito do fluxo eletro-osmótico. Consideram-se como os mecanismos mais importantes os do tipo 2) e 4) para um efetivo trânsito de ânions OH^- .

O material utilizado neste trabalho como eletrólito polimérico é o polibenzimidazol impregnado com KOH (KOH-PBI). Este pertence ao grupo de membranas heterogêneas de troca aniônica. A estrutura da unidade de repetição do PBI é mostrada na Figura 15. Como pode ser observado, esta consta de dois grupos benzimidazóis com um benzeno no meio de ambos. O anel imidazólico possui dois

nitrogênios, sendo que um deles possui um hidrogênio e o outro, um par de elétrons isolados. Isto confere ao PBI certo caráter básico (pK_a 7,2) (Wang e Chung, 2006; Li *et al.*, 2009). Algumas das vantagens do PBI são a excelente estabilidade térmica e química junto com uma boa resistência mecânica.

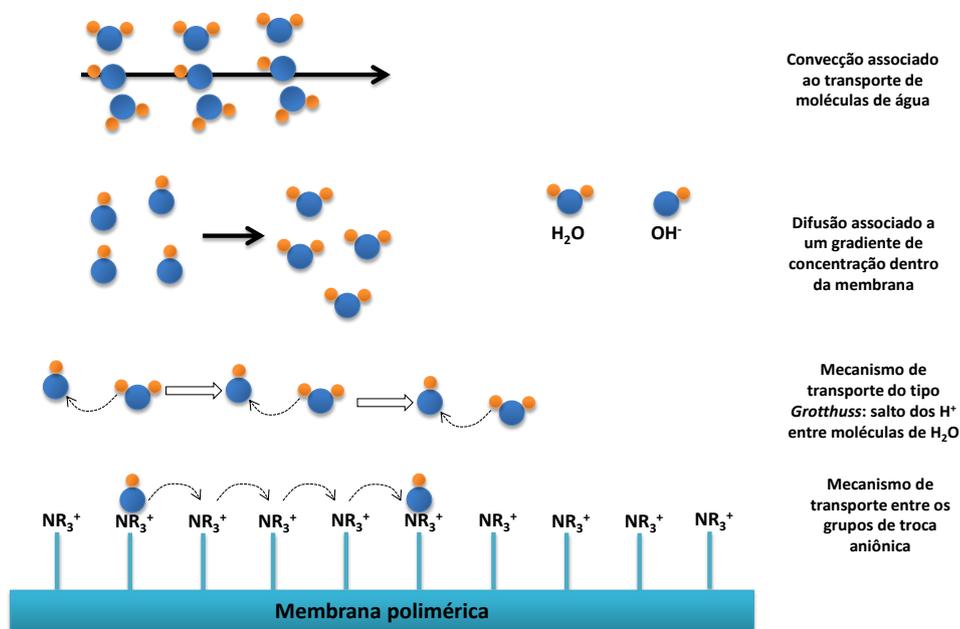


Figura 14. Mecanismos principais de transporte dos ânions hidroxila dentro das membranas poliméricas alcalinas

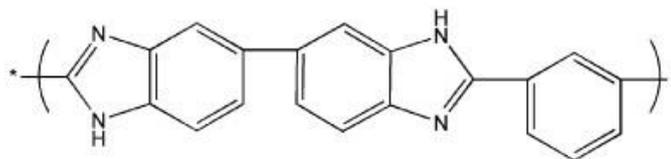


Figura 15. Estrutura da unidade de repetição do PBI

Para dotar o PBI de condutividade aniônica, é necessário em primeiro lugar realizar a impregnação deste com KOH durante, pelo menos, uma semana (Couto e Linares, 2015). Esta impregnação acarreta, em primeiro lugar, a substituição dos H ácidos nos dois anéis benzimidazólicos através da reação destes com os ânions hidroxila, e a troca do hidrogênio ácido por potássio, sendo gerada água como subproduto da neutralização. Os dois nitrogênios com par isolado podem interagir com as moléculas do álcali através de pontes de hidrogênio, tal como reportado por Hou e col. (Hou, Sun, He, Wu, *et al.*, 2008), no chamado de KOH livre. Este KOH é interessante, pois é o que participa de forma ativa no transporte dos ânions hidroxila nas membranas de PBI. Couto e Linares observaram que as primeiras moléculas de

KOH que interagem com o PBI são as que sofrem a reação de neutralização para, a seguir, entrar as moléculas de KOH livre (entre 0,5 e 0,8 moléculas de KOH livres por unidade de repetição). Na Figura 16 é apresentado um esquema das diferentes formas de interação do KOH com o PBI.

Alguns trabalhos de referência do PBI impregnado com KOH na área de oxidação dos álcoois têm sido apresentados pelo grupo da Prof^a. Ronghuam He (Hou, Sun, He, Sun, *et al.*, 2008; Hou, Sun, He, Wu, *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2011), apresentando resultados de células de metanol e etanol direto em meio alcalino. Modestov e col. (Modestov *et al.*, 2009), propuseram o uso de uma porfirina de cobalto como catalisador catódico. Outro resultado interessante foi recentemente apresentado por Zarrin e col. (Zarrin *et al.*, 2014), em que foi utilizada a estratégia de fabricação de membranas porosas mediante a adição de um “gerador de poro”, o que praticamente quadruplicou a condutividade iônica das membranas de PBI. Finalmente, o grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos na área de eletroquímica tem apresentado alguns avanços na caracterização das membranas de PBI impregnadas com KOH e sua implementação em DGFC (Caliman *et al.*, 2013; De Paula *et al.*, 2014; Linares, 2014; Couto e Linares, 2015; De Paula *et al.*, 2015; Garcia *et al.*, 2015).

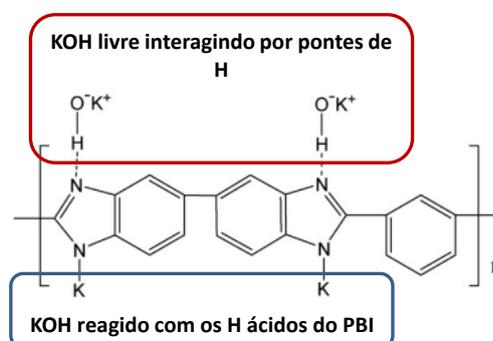


Figura 16. Representação esquemática da interação do PBI com o KOH

b) Eletrocatalisadores e camada catalítica

O complexo processo de eletroxidação do glicerol exige indispensavelmente o uso de um eletrocatalisador que consiga promover a velocidade de eletroxidação deste a valores aceitáveis do ponto de vista da produção de eletricidade. Os catalisadores de referência para a eletroxidação do glicerol em meio alcalino são a platina, o ouro e o paládio. No entanto, em meio ácido, apenas a platina se mostra como um material eficiente (Gomes *et al.*, 2014). Tanto a Pt quanto o Au se encontram no mesmo período da tabela periódica, com apenas um diferença de um elétron na

banda 5d ($5d^9$ para Pt e $5d^{10}$ para o Au). Isto torna a platina ativa para interagir com os hidrogênios, grupos oxigenados e eventuais radicais/ânions formados durante o processo de eletroxidação do glicerol, permitindo que seja ativa tanto em meio ácido, quanto em meio alcalino. Já no caso do Au, a ausência de vacâncias na banda 5d o torna inerte para interagir com as espécies recém mencionadas. No entanto, no meio alcalino, acima do ponto isoelétrico, a superfície do Au fica recoberta com grupos hidroxila – OH, os quais, por meio da formação de pontes de hidrogênio, conseguem interagir com as moléculas dos álcoois e proceder à oxidação destas. Também, o pH alcalino favorece a desprotonação do glicerol, formando glicerolato, espécie muito mais ativa que o glicerol (Zhang, Z., Xin, L. e Li, W., 2012). O caso do paládio é similar ao do ouro, apresentando, neste caso, a banda 4d preenchida, o que o torna apenas ativo no meio alcalino (Bianchini e Shen, 2009; Simões *et al.*, 2011; Geraldles *et al.*, 2014). Seguindo a mesma linha de ativação de materiais alternativos à platina em meio alcalino, aparece a possibilidade de operação com materiais não nobres, tais como o níquel, o qual se mostrou ativo para a eletroxidação do glicerol em meio alcalino (Oliveira *et al.*, 2013a; 2014), porém com desempenho muito limitado na célula unitária.

Existe também a alternativa dos catalisadores bimetálicos, geralmente formados por alguns destes metais anteriores e outro metal, geralmente menos nobre, tal como o Ru, Sn, Rh, Co, Ni e Bi. (Geraldles e col. demonstraram a boa atividade eletrocatalítica para a eletroxidação do glicerol em materiais PdAu; Simões e col. combinaram PtPd). O fenômeno promotor da atividade eletrocatalítica dos segundos metais se baseia em dois mecanismos: i) efeito eletrônico, pela doação ou retirada de densidade de carga eletrônica por parte do segundo metal, o que provoca uma modificação nas energias de adsorção que podem facilitar o processo eletroxidativo (reduzindo, por exemplo, a energia de ativação); ou ii) mecanismo bifuncional, em que um átomo vizinho diferente da Pt, Pd ou Au, que se encontra “oxidado” (M-OH) doa um grupo –OH a estes, facilitando a eletroxidação de possíveis intermediários fortemente adsorvidos (Ye, 2008). Em geral, os dois mecanismos aparecem combinados promovendo a atividade eletrocatalítica do metal base (Pt, Pd ou Au). É de interesse o efeito que o bismuto possui na Pt e no Pd, não tanto pela atividade eletroquímica, mas pela seletividade que este proporciona, fazendo com que o glicerol seja oxidado majoritariamente a dihidroxiacetona (Kwon *et al.*, 2012).

Além do próprio catalisador metálico, o suporte utilizado para dispersar o metal possui um papel chave no desempenho eletroquímico e na durabilidade do material em termos de resistência à corrosão. O material mais corriqueiramente utilizado é o

negro de carbono (geralmente Vulcan XC-72R), devido à disponibilidade e baixo preço, combinado com um valor razoável da área superficial (ao redor de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), suficientemente grande para garantir uma boa dispersão das nanopartículas metálicas na superfície (Antolini, 2009; Soboleva *et al.*, 2010). No entanto, estes materiais apresentam duas limitações importantes, por um lado, há uma participação significativa dos microporos ($< 2 \text{ nm}$) na área superficial, fazendo com que parte das nanopartículas metálicas se deposite dentro destes, o que dificulta o acesso dos reagentes gerando dificuldades de transferência de massa. Além disto, estes materiais apresentam uma resistência à corrosão limitada, o que se torna crítico para tempos de operação mais longos. Isto tem potencializado a busca por suportes de carbono alternativos, entre os que se encontram os carbonos mesoporosos, aerogéis, nanotubos de carbono, nanofibras, e recentemente, suportes baseados em grafeno têm demonstrado avanços importantes em termos de melhora no desempenho eletroquímico, utilização do catalisador e resistência à corrosão (Yaldagard *et al.*, 2013).

O último elemento que possui um papel fundamental na atividade da camada catalítica é o eletrólito polimérico, necessário para permitir o transporte das cargas iônicas geradas nas reações eletroquímicas. Este eletrólito colocado na camada catalítica geralmente consiste em uma dispersão de um polímero condutor de íons. Na operação em meio ácido, são comumente utilizadas as dispersões de Nafion[®], que, além de permitir o transporte das cargas iônicas, atua como adesivo das partículas de catalisador. Já no meio alcalino, o cenário muda devido à ausência de um eletrólito polimérico definido e ao uso, em geral, como alimento de uma solução que já contém ânions hidroxila, o que tira parte do rol fundamental desempenhado pelo eletrólito polimérico no que se refere ao trânsito de cargas. Entretanto, o desenvolvimento de emulsões de polímeros trocadores aniônicos nos últimos anos (ionômero I2 da empresa Acta Spa, Itália, ou ionômero AS-4 da empresa Tokuyama, Japão) tem levado ao uso destes dentro da camada catalítica com melhoras significativas no desempenho das células a combustível alcalinas, entre elas, as alimentadas com glicerol diretamente (Zhang, Zhiyong *et al.*, 2013).

Os três componentes descritos são fundamentais para maximizar o desempenho do sistema. Porém, ainda a sua presença não garante a extração do máximo de energia elétrica do sistema. O catalisador, ionômero e suporte devem encontrar-se distribuídos especialmente de forma a maximizar o contato entre eles, permitindo o acesso dos reagentes envolvidos na reação redox, a saída dos produtos e o transporte de cargas iônicas e eletrônicas. Neste caso, o processo de preparação da camada

catalítica influencia significativamente sobre a arquitetura final que apresentará o eletrodo (Lobato *et al.*, 2006). Uma representação esquemática desta distribuição é apresentada na Figura 17.

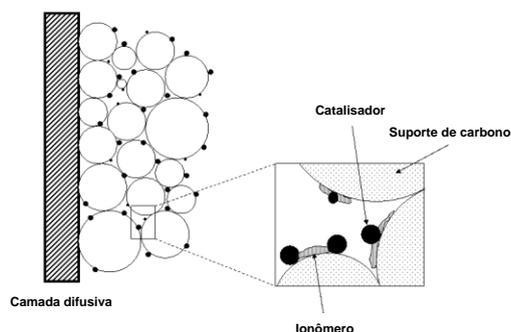


Figura 17. Representação esquemática da camada catalítica em um eletrodo de célula a combustível

c) Camada difusora

A camada difusora se situa entre a camada catalítica e as placas monopares na célula unitária. Pode estar apenas composta de um suporte de carbono (papel de carbono, tecido ou outros tipos de materiais, rígidos, porosos e condutores) (Mathias *et al.*, 2010). As características básicas desta camada são: boas propriedades de transporte com o intuito de distribuir homogeneamente os reagentes ao longo da superfície do eletrodo e, ao mesmo tempo, permitir a saída eficiente dos produtos de reação, elevada condutividade eletrônica para permitir o transporte dos elétrons desde a camada catalítica até as placas monopares de grafite, além de possuírem boas e duradouras propriedades mecânicas, já que esta camada dá suporte à camada catalítica. Em ocasiões, coloca-se uma segunda camada protetora de carbono com o intuito de favorecer uma distribuição mais homogênea dos gases e evitar a penetração da camada catalítica dentro do suporte carbono macroporoso, que recebe o nome de camada microporosa. Para favorecer a adesão das partículas de carbono, é necessária a adição de certa quantidade de um adesivo polimérico, geralmente Teflon pela natureza inerte deste e a resistência às condições mais agressivas das células (p. ex. soluções alcalinas concentradas, voltagens de célula elevadas, etc.). Na Figura 18 é apresentado um esquema geral do eletrodo incluindo o uso do suporte, a camada microporosa e a camada catalítica.

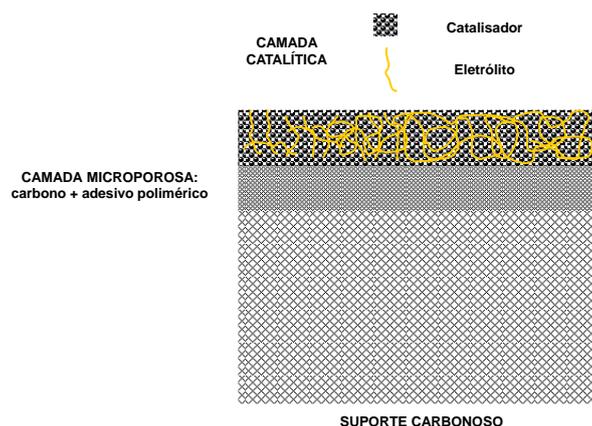


Figura 18. Esquema da estrutura fundamental de um eletrodo de célula a combustível

Uma boa escolha desta camada difusora é fundamental no desempenho eletroquímico das células a combustível de glicerol direto (Nascimento e Linares, 2014). Isto é devido à viscosidade relativamente elevada que apresentam as soluções de combustível que alimentam a célula, uma mistura de glicerol com KOH concentrado, o que desfavorece os processos de transferência de massa até o ponto de se tornarem limitadores às densidades de corrente mais elevadas.

d) Placas monopolares

Em sistemas simples para análises em laboratório são geralmente utilizadas células unitárias que consistem em unidades simples tal como mostrado na Figura 19. As placas monopolares correspondem aos blocos centrais de grafite, que proporcionam o suporte mecânico a todos os elementos anteriormente citados. Também permitem o acesso dos reagentes e a saída dos produtos mediante os canais usinados (Figura 20) e a medida da voltagem de célula mediante os sensores.

O material mais habitual de trabalho nos ensaios em laboratório é o grafite devido a sua estabilidade química e alta condutividade térmica e química. No entanto, sua fragilidade, difícil usinagem e alto custo o tornam inviável para as aplicações reais em maior escala. Neste caso, têm sido propostos materiais tais como o aço inoxidável AISI 316, titânio, ou níquel, muito resistente ao meio alcalino. Para evitar a formação de camadas de passivação não condutoras na superfície destes materiais, recomenda-se a aplicação de uma camada protetora de um metal nobre, tais como a platina, o ouro ou a prata. Outros materiais propostos têm sido os polímeros condutores ou compósitos entre estes, e grafite, se bem que estes não têm demonstrado a mesma confiabilidade que o grafite ou os materiais metálicos (Antunes *et al.*, 2011; Karimi *et al.*, 2012).

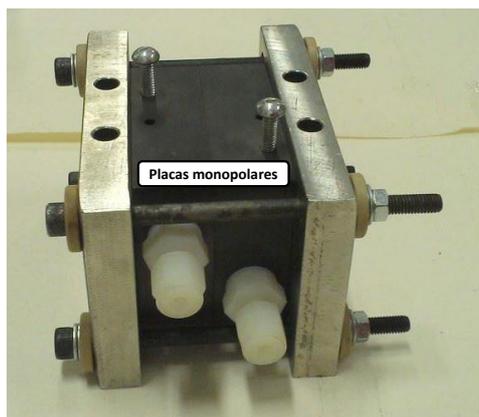


Figura 19. Imagem de uma célula unitária com os blocos de grafite (placas monopolares)

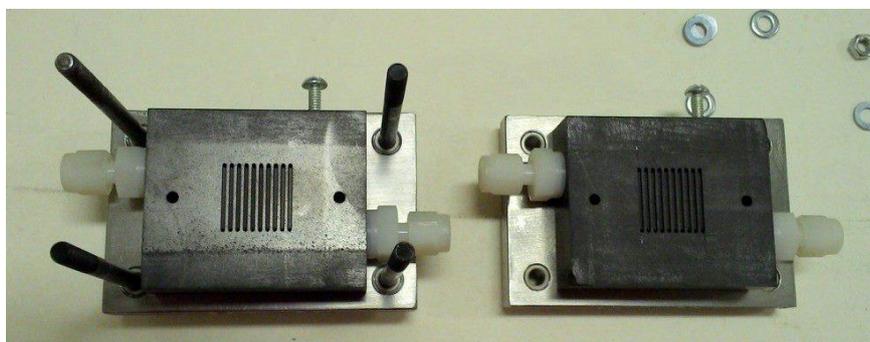


Figura 20. Exemplo de canais de placas monopolares para o acesso dos reagentes e a saída dos produtos

CAPÍTULO 3
Síntese e caracterização estrutural dos catalisadores

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

Este capítulo apresenta a metodologia e os principais resultados, incluindo a síntese e caracterização estrutural dos catalisadores de platina, ouro e paládio suportados em carbono com diferentes porcentagens de metal:

- Platina e paládio: 20, 30, 40 e 60% de metal sobre o carbono.
- Ouro: 10, 20, 30 e 40% de metal sobre o carbono.

3.1. EXPERIMENTAL

A seguir serão descritas as instalações experimentais, técnicas analíticas, produtos utilizados e procedimentos operacionais utilizados durante a realização desta parte do trabalho.

3.1.1. Instalações experimentais

3.1.1.1. Unidade de síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi realizada mediante processos em batelada de redução química em reatores com configuração diferente em função dos materiais preparados:

- a) Catalisador de Pt/C. Para a preparação deste catalisador foi utilizado um reator cilíndrico de vidro encamisado de 200 mL. Para fornecer a agitação necessária foi utilizado um agitador magnético (Arec). O aquecimento necessário para a realização da síntese proveio da conexão da camisa do reator a um banho termostaticado com controle de temperatura (Polyscience).
- b) Catalisador de Au/C. A síntese deste catalisador foi realizada de forma similar ao de Pt/C com a exceção do volume do reator de 2 litros segundo sugerido em bibliografia (Rodrigues De Oliveira, 2012) sem a necessidade de controle de temperatura.
- c) Para o catalisador de Pd/C foi utilizado um reator cilíndrico de 100 mL de volume tal como sugerido em literatura para a quantidade preparada (Cheng *et al.*, 2010).
- d) Sistema de filtração e lavagem: para filtrar e posteriormente lavar os catalisadores preparados, foi utilizado um sistema de filtração padrão consistente em um balão Kitasato de um litro, um filtro de vidro sinterizado e

um recipiente com capacidade para 400 mL de suspensão a filtrar. A unidade conta com uma bomba de vácuo e um trap lavador de gases para evitar a passagem de vapores à bomba.

3.1.2. Técnicas analíticas

3.1.2.1. Difração de Raios-X

Realizaram-se análises de difração de raios-X dos catalisadores preparados no presente trabalho de mestrado. Esta técnica permite obter informação acerca de (Smith, 1999):

- Grau de cristalinidade de uma amostra.
- Orientação dos cristais, sempre que a amostra seja cristalina.
- Fases presentes na amostra.
- Tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra.

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram realizados com um difratômetro D8 Focus da Rigaku Corporation (Japão), sendo realizadas varreduras entre ângulos 2θ de 10° a 90° (passos de $0,05^\circ$ a uma velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$). A radiação incidente correspondeu à transição K_α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.1.2.2. Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica que permite avaliar, dentre outras características dos materiais, a estabilidade térmica de uma amostra. Para isto, podem ser realizados dois tipos de análises básicas:

- Mudança em rampa, onde a amostra é aquecida progressivamente em uma atmosfera inerte ou reativa até chegar a uma temperatura prefixada.
- Mudanças em degrau, onde a amostra é mantida em condições isotérmicas (temperatura constante) durante certo intervalo de tempo.

Em ambos os casos, a análise termogravimétrica registra as mudanças que se produzem no peso da amostra. Para avaliar a estabilidade térmica do material é preferível utilizar a primeira medida, onde qualquer alteração é associada a um processo físico (dessorção, evaporação), ou químico (reação química) na amostra, e ademais, informará sobre a temperatura em que o processo começa.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador Shimadzu DTG60 da Shimadzu Corporation (Japão), sendo utilizadas panelas de alumina. Os

catalisadores foram aquecidos entre 25 e 900 °C em atmosfera de ar a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Para certificar que o teor de metal presente em cada porcentagem de catalisador preparado possuía a quantidade idealizada, foram utilizados os termogramas, considerando a massa inicial e a massa final após o processo de aquecimento, considerando que a massa remanescente apenas corresponde ao metal.

No caso específico dos catalisadores de Pd, devido à formação de PdO, a porcentagem metálica presente em cada catalisador foi obtida a partir da diferença entre a massa do filtro antes e depois do processo de filtração, fornecendo valores próximos aos esperados.

3.1.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) se baseia nos fenômenos físico-atômicos que se produzem quando um feixe de elétrons suficientemente acelerado colide com uma amostra delgada convenientemente preparada. Quando os elétrons colidem com a amostra, em função da grossura e do tipo de átomos que formam esta amostra, parte dos elétrons são dispersos seletivamente enquanto outros a atravessam. São estes últimos os que permitem obter uma imagem aproximada da amostra em função da composição desta. A principal característica da MET é que esta permite aumentar as imagens até níveis praticamente atômicos, o que é devido ao baixo comprimento de onda dos elétrons (Mclaren, 2005). Os principais componentes deste tipo de microscópios são:

- Fonte de elétrons, que emitem os elétrons que colidem ou atravessam a amostra criando a imagem aumentada.
- Lentes magnéticas, que criam campos que dirigem e focam o feixe de elétrons.
- Sistema de vácuo, fundamental para evitar que os elétrons sejam desviados pelo impacto com moléculas de ar.
- Tela fluorescente, colocada atrás do objeto a visualizar para registrar a imagem aumentada.
- Sistema de registro, que traduz a imagem que produzem os elétrons e a apresenta geralmente em um software computadorizado.

Esta técnica é útil para a caracterização de catalisadores suportados para observar a dispersão do material sobre o suporte, e conseqüentemente, obter a distribuição de tamanho das nanopartículas de catalisador, fornecendo o tamanho médio destas.

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de diferentes catalisadores foram obtidas em um microscópio JEOL 1011, operando a 100 kV, sendo realizadas as medidas no Instituto de Biologia da Universidade de Brasília. As amostras foram preparadas sobre grade de Cu de tamanho 400 mesh (38,5 μm) da empresa Electron Microscopy Sciences (EUA).

Os histogramas referentes a cada uma das porcentagens metálicas utilizadas, bem como aos três diferentes materiais, foram obtidos a partir da contagem e medição manual dos diâmetros aproximados das nanopartículas presentes (sendo estas consideradas esferas) nas imagens obtidas a partir da MET. Após esse processo, foram obtidas distribuições normais de tamanho para cada uma das porcentagens metálicas.

3.1.3. Produtos utilizados

A seguir, enumeram-se os produtos utilizados nos principais processos realizados nesta parte do trabalho. Todavia os procedimentos operacionais serão descritos na seguinte seção, neste apanhado será descrita função que cada um dos produtos desempenha.

3.1.3.1. Síntese dos catalisadores

Na Tabela 3 são apresentados os produtos utilizados na síntese dos catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C utilizados neste trabalho.

Tabela 3. Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt, Au e Pd suportados no carbono.

Produto	Função	Origem	Pureza
Ácido hexacloroplatínicohexahidratado	Precursor de Pt	Sigma-Aldrich	37,5 % em Pt
Cloreto de ouro (III)	Precursor de Au	Synth	P.A.
Cloreto de paládio (II)	Precursor de Pd	Alfa Aesar	99,9% (59 % em Pd)
Ácido fórmico	Agente redutor do precursor de Pt	Dinâmica	85 % P.A.
Borohidreto de sódio	Agente redutor dos precursores de Au e Pd	Vetec	95%
Citrato de sódio dihidratado	Agente estabilizante das nanopartículas de Au formadas na síntese	Dinâmica	P.A.
Hidróxido de amônio	Agente estabilizante das	Synth	Min. 24%

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

nanopartículas de Pd formadas na síntese			
Negro de carbono Vulcan XC-72R	Suporte dos catalisadores	Cabot Corporation	Puro
Água ultrapura	Solvente	Sistema de produção água ultrapura da Millipore	
Álcool isopropílico	Agente umectante do carbono no água	Synth	P.A.
Filtro de acetato de celulose	Filtro para lavagem dos catalisadores	Sartorius	-

3.1.3.2. Caracterização estrutural dos catalisadores

Para a caracterização estrutural, foi necessário o uso dos produtos listados na Tabela 4.

Tabela 4. Produtos utilizados para a caracterização estrutural

Produto	Função	Origem	Pureza
Álcool isopropílico	Agente de dispersão dos catalisadores suportados para preparação das amostras de MET	Synth	P.A.
Ar sintético	Atmosfera para realização das análises termogravimétricas	White-Martins	99,999 %

3.1.4. Procedimentos operacionais

A seguir são descritos os procedimentos operacionais utilizados na caracterização estrutural dos catalisadores.

3.1.4.1. Síntese dos catalisadores

a) Síntese dos catalisadores de Pt/C (Pinheiro *et al.*, 2003)

Para a preparação de 100 mg de catalisador de 20% Pt suportado em carbono, foram, em primeiro lugar, pesados 80 mg de carbono Vulcan XC-72R na balança analítica (modelo AY220 da marca Marte®). Em seguida, adiciona-se uma solução de precursor com uma concentração de 50 g L⁻¹ preparada previamente, dada a natureza higroscópica que apresenta o sal de platina. Para conseguir os 20 mg desejados, foi necessário recolher um volume de 1,1 mL da solução estoque.

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

O meio reacional consistiu em 100 mL de uma solução de ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹, vertida ao reator. A seguir foram adicionados os 80 mg de carbono e levados ao banho de ultrassom para permitir a dispersão do suporte na solução. Completada esta etapa, o reator é colocado em uma placa de agitação magnética a uma velocidade aproximada de 600 rpm e conectada a um banho térmico, cuja temperatura foi fixada em 80 °C. Após a estabilização desta, começou-se a dosar o precursor, sendo realizado este processo gota a gota em três bateladas de volumes equivalentes a intervalos de tempo de 5 minutos com ajuda de pipeta Pasteur. Completadas essas adições, o sistema foi deixado durante uma hora àquela temperatura. A agitação foi mantida por mais 12 horas enquanto o sistema esfriava até a temperatura ambiente. Transcorridas estas horas, esperou-se pela sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem dos catalisadores.

Para a preparação de catalisadores com outras cargas metálicas, apenas foi corrigida a quantidade de carbono e de precursor metálico necessário, sendo mantido constante o volume e concentração da solução de ácido fórmico. A tabela 5 apresenta as quantidades de solução de precursor e de carbono utilizada na síntese dos diferentes materiais.

Tabela 5. Volume de solução de precursor e massa de carbono utilizada na preparação dos catalisadores de Pt/C.

Carga de catalisador de Pt / %	Quantidade de solução de precursor/ mL	Quantidade de carbono / mg
20	1,1	80
30	1,6	70
40	2,1	60
60	3,2	40

b) Síntese dos catalisadores de Au/C (Rodrigues De Oliveira, 2012)

Para a preparação de 100 mg de catalisador 20% Au/C foram inicialmente pesados 80 mg de carbono Vulcan XC-72R em balança analítica. Esta quantidade foi adicionada a um béquer de 250 mL com 100 mL de água ultrapura e 5 gotas de álcool isopropílico com o intuito de permitir a umectação daquele. Esta mistura foi levada a ultrassom por 15 minutos.

Por outro lado, em um béquer de 2 L, foram colocados 1,6 L de água ultrapura junto com 0,2 g de citrato de sódio e levado a agitação por 10 minutos. A seguir, foi adicionado à mistura o volume necessário de precursor de ouro (2,1 mL) a partir de

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

uma solução estoque de 20 g L⁻¹ de AuCl₃ preparada para evitar a hidratação do sal de ouro dado seu caráter higroscópico.

Paralelamente a isto, preparou-se uma solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de borohidreto de sódio, a qual foi adicionada rapidamente ao béquer de 1,6 L previamente colocado em agitação sobre manta agitadora. Após este procedimento, a solução preparada contendo o carbono Vulcan foi também adicionada, sendo deixado o sistema sob agitação por 48 horas, após as quais iniciou-se o processo de filtração e lavagem do material.

Seguindo este procedimento foram preparados catalisadores com porcentagens metálicas de 10, 20, 30 e 40%. A tabela 6 recolhe o volume de precursor e as quantidades de cada um dos compostos utilizados nas respectivas sínteses.

Tabela 6. Volume de solução de precursor e massa de carbono utilizada na preparação dos catalisadores de Au/C.

Carga de catalisador de Au / %	Quantidade de solução de precursor/ mL	Quantidade de carbono / mg	Quantidade de citrato de sódio / g	Quantidade de borohidreto de sódio / g
10	1,0	90	0,2	0,06
20	2,1	80	0,2	0,06
30	3,1	70	0,4	0,12
40	4,2	60	0,6	0,18

c) Síntese dos catalisadores de Pd/C (Cheng *et al.*, 2010)

Para preparar 100 mg de catalisador 20% de Pd suportado sobre carbono foram pesados 33,3 mg de cloreto de paládio que foram dissolvidos em 25 mL de água ultrapura com a adição de 0,5 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico a temperatura ambiente. A seguir, o sistema foi colocado em agitação por 20 minutos, após o qual foi adicionado hidróxido de amônio com o intuito de formar um complexo amoniacal com paládio. A formação deste foi confirmada pelo desaparecimento da turbidez inicial de cor rosa fraca, para a qual a mistura reacional foi aquecida. O pH da solução foi ajustado a 10 com ajuda de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, após isso, foram colocados os 80 g de carbono suporte, deixando o sistema sob agitação por 2 horas. Passado este período, foram preparados 10 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de NaBH₄ e adicionado apenas 1 mL com pipeta graduada, gota a gota, à mistura reacional para reduzir o Pd²⁺ a Pd⁰. Completada a redução, o sistema foi deixado em agitação constante por mais 4 horas, em seguida, iniciou-se o processo de filtração e lavagem.

Os catalisadores de Pd suportado em carbono foram preparados nas cargas de 20%, 30%, 40% e 60% de metal. A Tabela 7 apresenta as quantidades de carbono, cloreto de paládio, água ultrapura, ácido clorídrico, cloreto de amônio e borohidreto de sódio utilizados para cada porcentagem.

3.1.4.2. Lavagem e filtração dos catalisadores

Antes de iniciar o processo de filtração, o filtro de acetato de celulose (tamanho de poro de 0,45 μm) foi lavado com água ultrapura e colocado na estufa a 100 °C para eliminar a umidade adsorvida e determinar o peso exato. Transcorrido este tempo, o filtro foi pesado e colocado no funil de filtração a vácuo. A seguir, adicionou-se o catalisador preparado e realizou-se a primeira filtração das águas de reação. Ao sobrenadante coletado se aplicou uma pequena quantidade de borohidreto de sódio com o intuito de comprovar que não restou metal sem reduzir. Foram feitas três lavagens com água ultrapura a quente de 100 mL e outras três lavagens aplicando o mesmo volume com água ultrapura a temperatura natural.

Tabela 7. Quantidades dosadas de cada componente para a preparação dos catalisadores de Pd/C.

Carga do catalisador	PdCl ₂ / mg	Carbono / mg	Água ultrapura / mL	HCl / mL	NH ₄ OH / mL	NaBH ₄ 1 mol L ⁻¹ / mL
20%	33	80	17	0,4	0,4	0,8
30%	50	70	25	0,5	0,5	1,0
40%	68	60	34	0,6	0,6	1,4
60%	100	40	50	1,0	1,0	1,5

Ao finalizar essas etapas de lavagem e filtração dos catalisadores, o filtro contendo todo o material é levado novamente à estufa por 1 hora à temperatura de 80 °C para eliminar a umidade. Após isso, este filtro foi retirado da estufa cuidadosamente e pesado novamente com o intuito de comprovar a discrepância entre a massa final esperada e a massa obtida.

3.1.4.3. Preparação das amostras para a caracterização estrutural

Para a preparação das amostras para difração de raios-X, foi colocada a quantidade necessária de catalisador no porta-amostras e realizadas as medidas correspondentes. Para as análises termogravimétricas, uma quantidade aproximada de 5 mg de catalisador foi colocada no porta-amostra de alumina e pesada, após o qual se deu início às medidas. Finalmente, para obter as imagens de microscópio

eletrônico, as amostras foram preparadas mediante dispersão de 0,5 mg de catalisador em 5 mL de álcool isopropílico com ajuda do tratamento com ultrassom. Após completar a preparação desta, a grade suporte do MET foi impregnada com uma gota de dispersão e deixada até a completa secagem do solvente.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Determinação da porcentagem de metal mediante análise termogravimétrica

Com o intuito de determinar a carga de metal real depositada no suporte de carbono, foram realizadas análises termogravimétricas aos diferentes catalisadores, cujos termogramas são apresentados na Figura 21 e as cargas de metal recolhidas na Tabela 8.

A análise dos termogramas mostra uma queda considerável na massa do material que se inicia entre 150 e 450 °C para a Pt e, entre 300-450 °C para o Au. Este processo é associado à combustão do suporte de carbono na atmosfera de ar, remanescendo apenas o metal no cadinho. Isto permite estimar as porcentagens atuais de metal no catalisador, as quais, como pode ser observado na Tabela 8, encontram-se bem próxima aos valores nominais, podendo concluir que em termos de redução do metal e ancoragem no suporte, os métodos de síntese propostos foram satisfatórios.

No caso dos catalisadores de Pd/C, observou-se um comportamento anômalo devido à formação de PdO, o qual decompõe subitamente a temperaturas acima de 600 °C (Peuckert, 1985). Por isso não foram feitas as curvas TGA das amostras com Pd. Desta forma, no caso do Pd/C, a carga metálica foi apenas avaliada pela massa final de catalisador em comparação com a massa esperada se todo o metal tivesse sido depositado.

Todos os materiais foram preparados para terem uma massa final de 100 mg. Como podem ser observados na Tabela 8, os valores reais da porcentagem de Pd no catalisador são razoavelmente próximos aos nominais, confirmando a deposição do metal sobre o suporte de carbono (Lipkowski e Ross, 1998). Apesar das leves diferenças entre os valores nominais e os reais, os catalisadores continuarão sendo nomeados pela porcentagem nominal ao longo do trabalho.

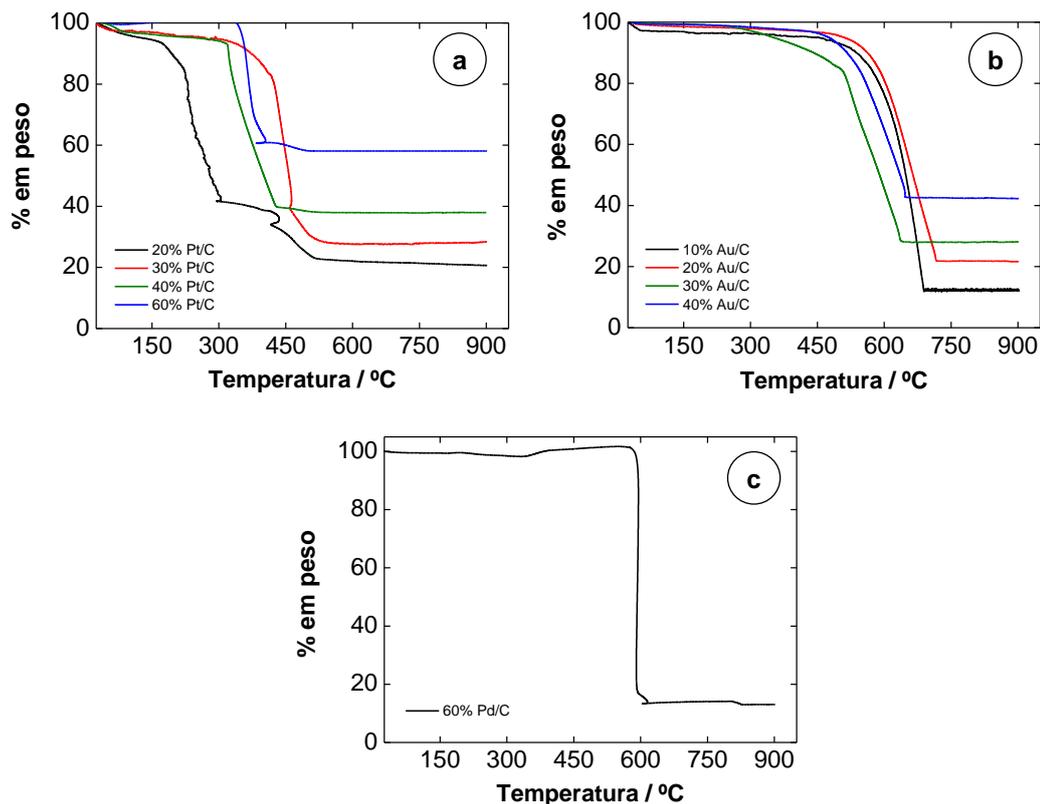


Figura 21. Termogramas (atmosfera de ar) dos diferentes catalisadores preparados: a) Pt/C, b) Au/C, e c) Pd/C.

Tabela 8. Composição nominal e real dos catalisadores

Catalisador	Composição nominal	Composição real
Pt/C	20	20,6
	30	29,4
	40	38,0
	60	58,1
Au/C	10	11,1
	20	21,8
	30	28,1
	40	42,3
Pd/C [†]	20	18,5
	30	29,2
	40	38,4
	60	57,4

[†]A estimativa da porcentagem final de metal foi realizada através do peso da amostra e comparado ao previsto

3.2.2. Análise de difração de raios-X

As análises de difração de raios – X foram feitas com o intuito de verificar a cristalinidade dos catalisadores preparados e extrair informação sobre o tamanho dos

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

crystalitos formados. A Figura 22 apresenta os difratogramas dos diferentes catalisadores preparados.

Os difratogramas dos catalisadores de Pt/C e Au/C apresentam os picos típicos associados à estrutura cúbica centrada na face (fcc) (a informação sobre a posição padrão dos picos dos diferentes metais foi obtida da base de dados do Portal da Pesquisa da CAPES) (111), (200) e (220). O pico que parece para ângulos maiores, apenas visualizado com mais clareza para o Au/C corresponde ao sinal de difração para o plano cristalino (311). No caso do catalisador de paládio, além dos picos associados ao ordenamento cristalino fcc, observou-se um pico alheio muito intenso em $2\theta = 40,5^\circ$. Embora a identificação deste pico não seja clara, na literatura tem sido reportada a formação de carbeto de paládio durante a preparação de catalisadores de Pd/C (Krishnankutty e Vannice, 1994). Tampouco pode ser descartada a possibilidade de formação de paládio com arranjo cristalino na forma hexagonal (hcp), especialmente se houver formação de uma pequena quantidade de PdH_x . A formação do hidreto poderia ser produzida durante o processo de redução com borohidreto devido à geração de hidrogênio proveniente da hidrólise deste (Lipkowski e Ross, 1998).

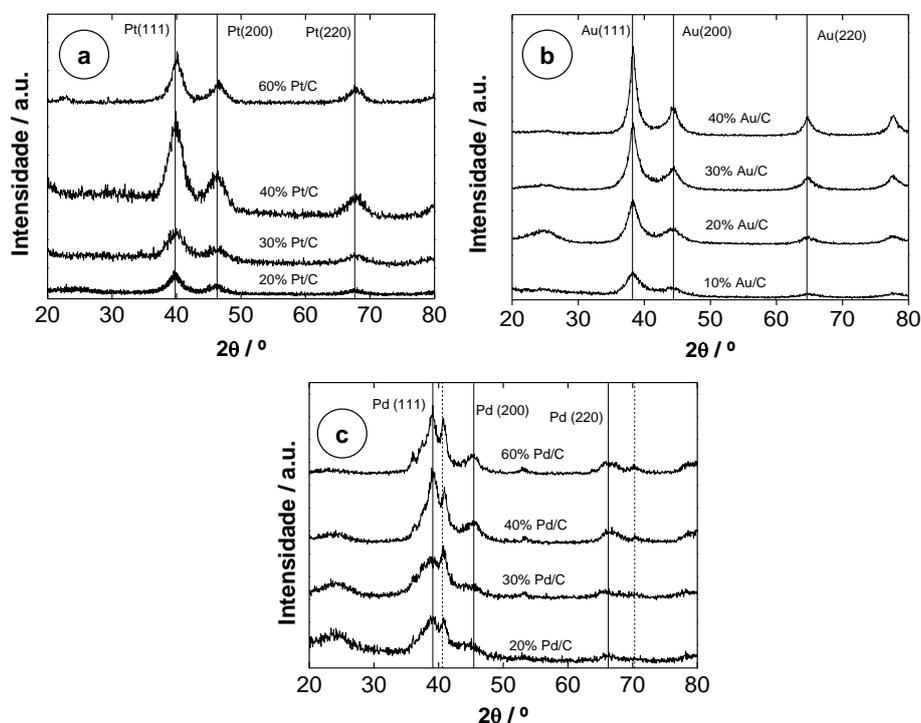


Figura 22. Difratogramas dos diferentes catalisadores preparados: a) Pt/C, b) Au/C, e c) Pd/C (as linhas contínuas representam a posição padrão dos picos segundo dados bibliográficos para as estruturas fcc da Pt e do Au e Pd, as linhas pontilhadas representam picos anômalos encontrados nos difratogramas de Pd/C).

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

Além da informação dos diferentes planos obtidos nos catalisadores a partir das análises de DRX, com o auxílio da equação de Scherrer, também é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos formados (Falase *et al.*, 2012) a partir da largura dos picos de difração à meia altura. Para cristalitos com forma esférica, a equação de Scherrer toma a forma recolhida na equação 18.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \theta} \quad (18)$$

Onde d é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante que depende da forma geométrica do cristal (0,9 para cristais esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (K_{α} do cobre, cuja energia se corresponde a um valor de λ de 0,154 nm), $\beta_{(2\theta)}$ é a largura do pico à meia altura em radianos, e θ é o ângulo de difração correspondente. Devido a possíveis interferências do sinal do suporte de carbono sobre os picos das nanopartículas metálicas, a equação de Scherrer apenas foi aplicada ao pico (220) cuja posição se encontra entre 65 e 68°. Os valores correspondentes dos tamanhos médios dos cristalitos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos obtidos a partir da aplicação da equação de Scherrer ao pico (220) dos diferentes materiais.

Catalisador de Pt/C	d / nm	Catalisador de Au/C	d / nm
20 % Pt/C	3,4	10 % Au/C	2,7
30 % Pt/C	3,1	20 % Au/C	3,3
40 % Pt/C	3,3	30 % Au/C	4,6
60 % Pt/C	3,9	40 % Au/C	5,9

Antes da análise dos resultados, cabe salientar que no caso do Pd não foi realizado este tratamento por cautela devido à possibilidade da interferência de picos alheios ao arranjo cristalino fcc do Pd, de forma que a análise dos tamanhos se realizará exclusivamente através das imagens do microscópio eletrónico.

Os resultados listados na Tabela 9 mostram como, em termos gerais, com o aumento da carga de metal no catalisador há um aumento do tamanho dos cristalitos. A menor disponibilidade de área de suporte combinado com a maior quantidade de metal desfavorece a dispersão deste último sobre o carbono conduzindo a formação de cristalitos de maior tamanho (Roquet *et al.*, 1994), com a exceção do catalisador de 20 % Pt/C. Apesar do valor ligeiramente superior deste catalisador, os tamanhos médios de cristalito obtidos se encontram em uma faixa estreita de cristalitos dentre 3

e 4nm, o que demonstra que o método de redução com ácido fórmico é eficiente para obter tamanhos médios dos cristais relativamente uniformes.

Já no caso do Au/C, existem diferenças mais apreciáveis o que pode ser associado à mais rápida formação dos nanocristais de Au no mais forte redutor borohidreto de sódio (Padayachee *et al.*, 2014) comparado ao ácido fórmico, o que torna mais influente a disponibilidade de suporte de carbono para dispersar os nanocristais metálicos.

3.2.3. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os diferentes catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C são apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25 respectivamente.

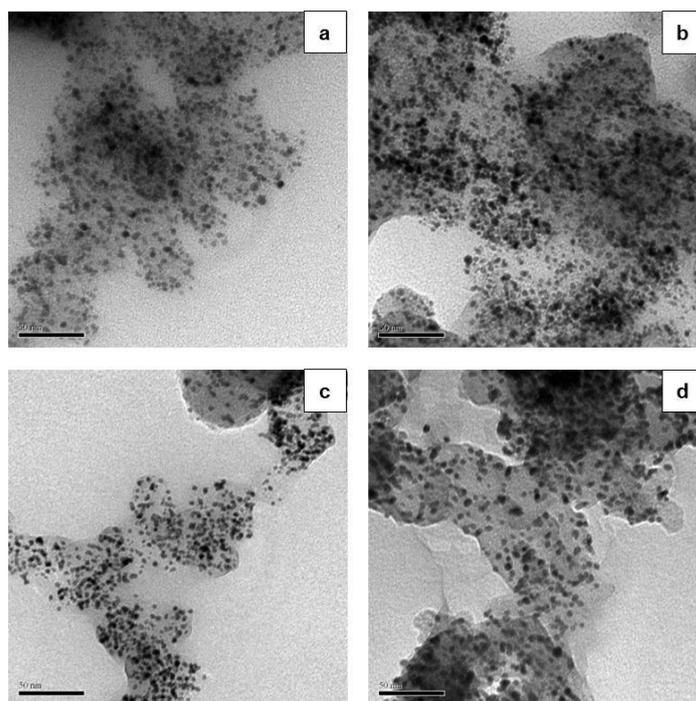


Figura 23. Imagens MET dos diferentes catalisadores de Pt/C com diferentes percentagens de metal: a) 20%, b) 30%, c) 40%, e d) 60%.

A primeira observação a partir das imagens de MET dos três tipos de materiais é a formação, de fato, de nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono. Além disso, pode ser observada a tendência à aglomeração e/ou a formação de partículas maiores para as maiores porcentagens de metal. Também pode ser observada uma melhor dispersão das nanopartículas de platina sobre a superfície do catalisador comparado aos catalisadores de Au/C e Pd/C. Partículas especialmente maiores

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

podem ser observadas para as porcentagens metálicas maiores para estes materiais. Informações mais apreciáveis podem ser obtidas dos histogramas das nanopartículas, cujos resultados são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28.

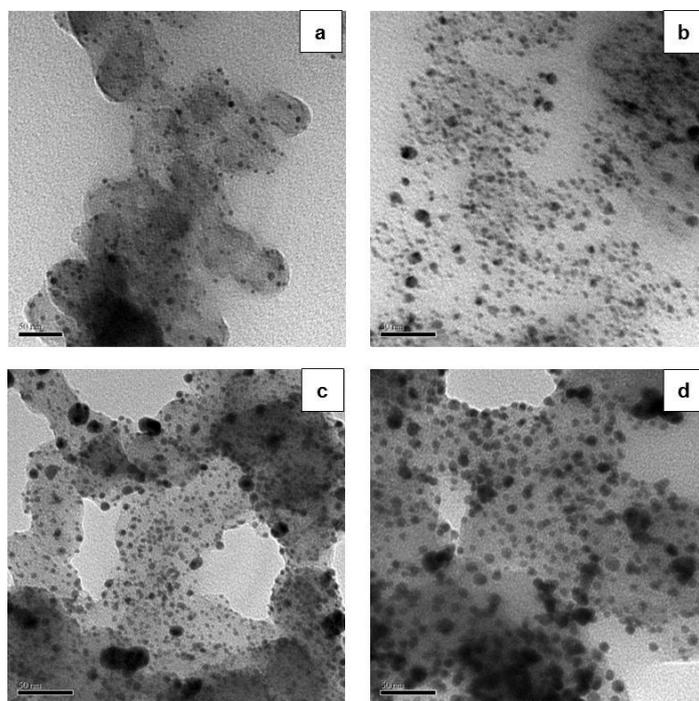


Figura 24. Imagens MET dos diferentes catalisadores de Au/C com diferentes porcentagens de metal: a) 10%, b) 20%, c) 30%, e d) 40%.

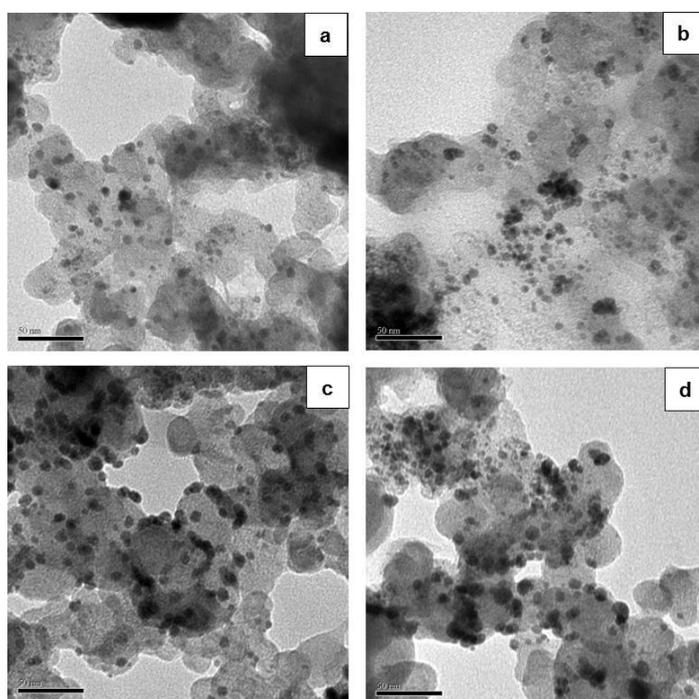


Figura 25. Imagens MET dos diferentes catalisadores de Pd/C com diferentes porcentagens de metal: a) 20%, b) 30%, c) 40%, e d) 60%.

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

Tal como evidenciam os histogramas dos catalisadores, o Pt/C apresenta uma distribuição de tamanhos mais estreita e, portanto, uma dispersão mais homogênea sobre o suporte catalítico, tal como é esperado da ação redutora mais suave do ácido fórmico que permite uma distribuição mais uniforme das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono (Pinheiro *et al.*, 2003). Por outro lado, como esperado, uma porcentagem maior de platina no catalisador aumenta o tamanho médio da partícula como resultado da maior concentração de precursor no meio redutor. Já o ouro e o paládio apresentam uma distribuição de tamanho das nanopartículas menos homogênea, especialmente no caso das porcentagens metálicas maiores. Isto é devido à ação mais energética e rápida do redutor borohidreto de sódio, o que leva à formação de muitos núcleos rapidamente com crescimento muito heterogêneo, dando lugar a uma distribuição mais larga de tamanhos. Finalmente, em termos de tamanho médio, é observado o aumento deste com a porcentagem de metal no catalisador, tal como no caso da Pt/C. Os resultados do tamanho médio do cristalito e distribuição de tamanho são muito importantes para o melhor entendimento dos resultados eletroquímicos discutidos no seguinte capítulo.

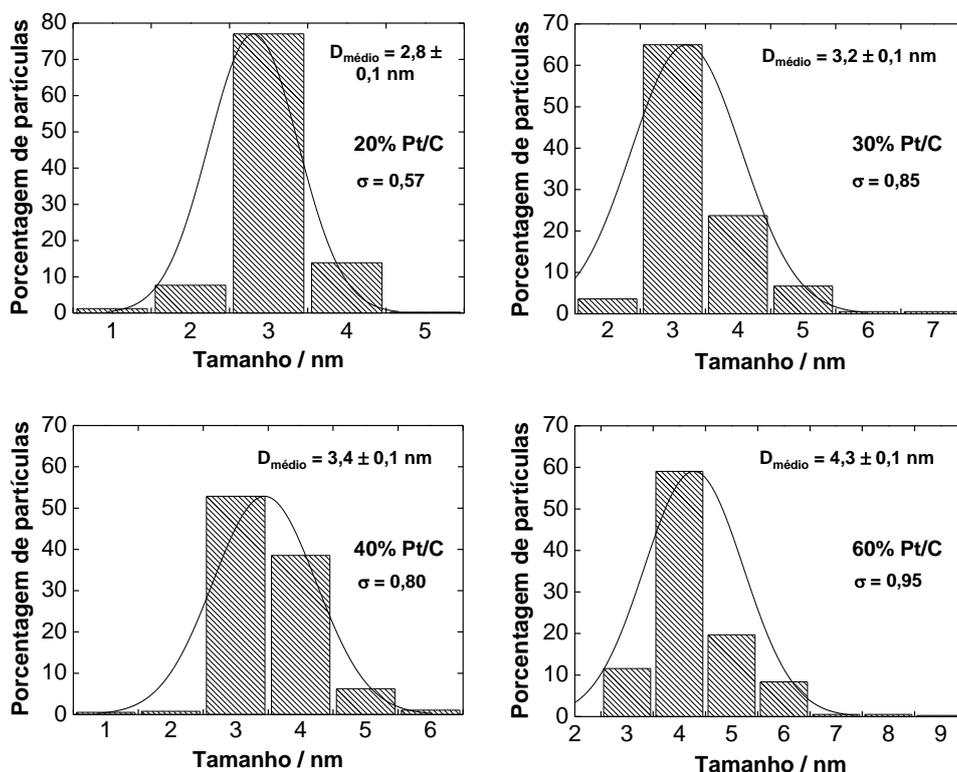


Figura 26. Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Pt/C.

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

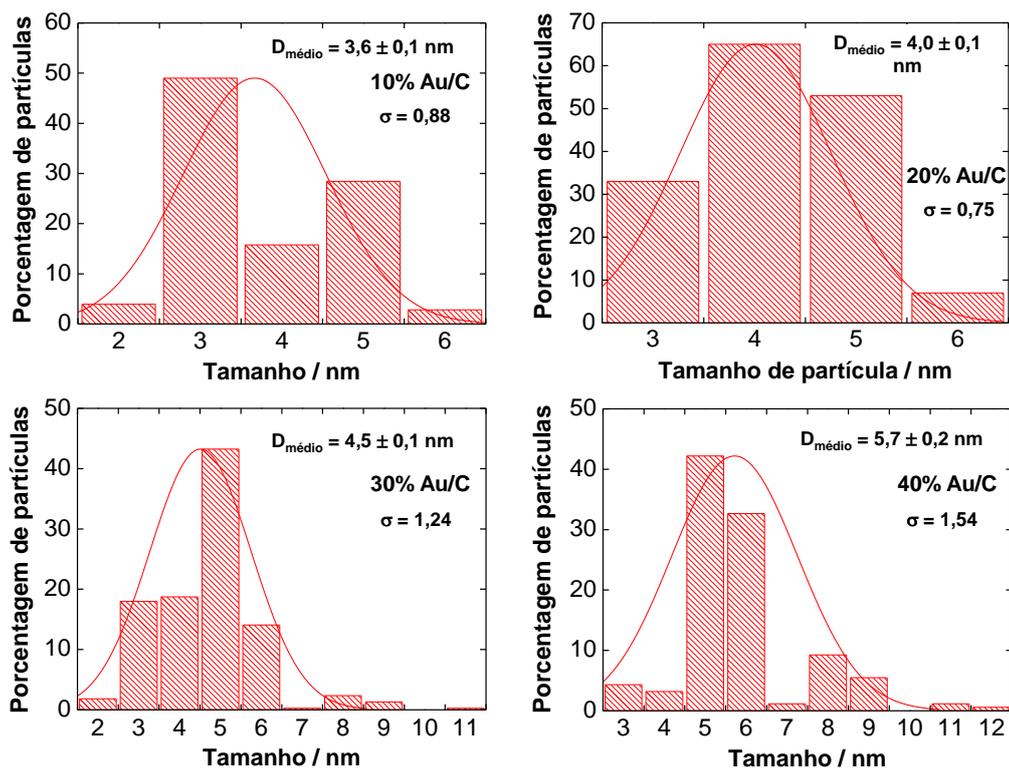


Figura 27. Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Au/C.

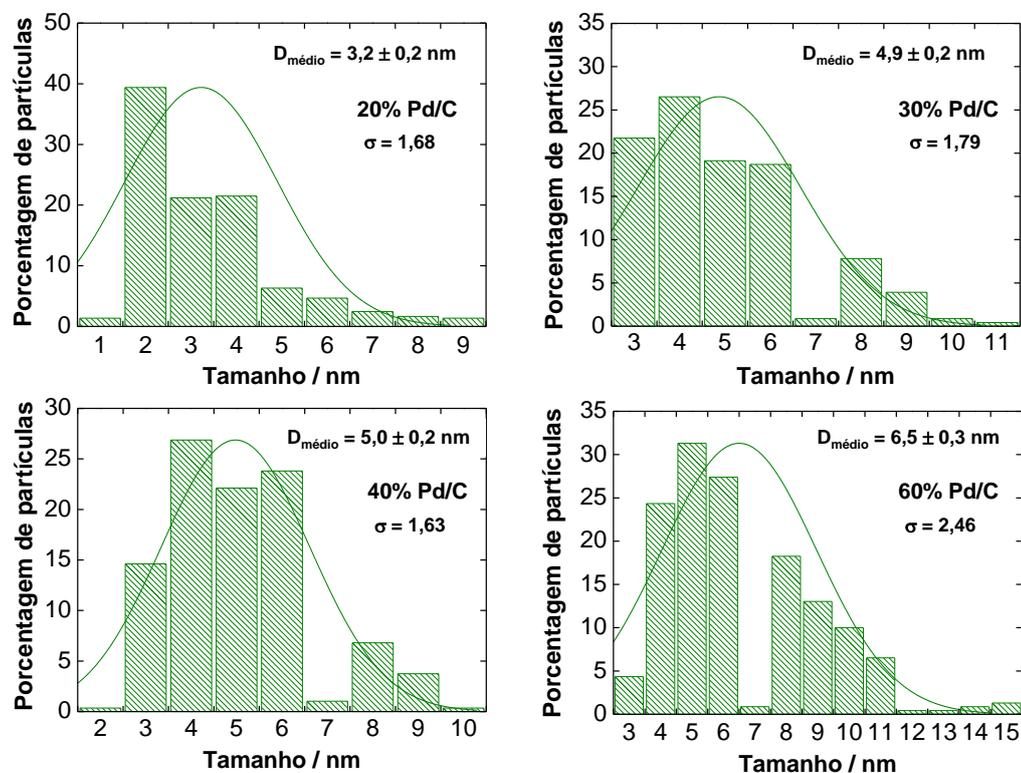


Figura 28. Histogramas de tamanho de partículas dos diferentes catalisadores de Pd/C.

3.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados neste capítulo mostram como foi possível preparar catalisadores nanoparticulados de Pt/C, Au/C e Pd/C com porcentagens metálicas variando de 10 a 60% por métodos de redução química simples. As partículas nanocristalinas se distribuem com relativa homogeneidade sobre a superfície do suporte de carbono, especialmente com o redutor mais suave ácido fórmico. No caso dos catalisadores de Pt/C e Au/C foi observado apenas a formação de estrutura fcc, enquanto que para o Pd/C foi observado, além da estrutura fcc, alguns picos adicionais que podem ser relacionados ao PdH_x, PdC (carbeto de paládio) ou até mesmo ao Pd na forma hcp.

Os valores médios do tamanho das partículas oscilaram entre 3 e 7 nm, suficientemente pequenos para fornecer uma grande área superficial para as reações eletrocatalíticas acontecerem, além de favorecerem as reações de transferência de carga.

CAPÍTULO 4
Desempenho eletroquímico dos catalisadores

4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

Este capítulo aborda os estudos eletroquímicos realizados aos três materiais diferentes utilizados como eletrocatalisadores com diferentes percentagens metálicas. O primeiro bloco de resultados corresponde às análises em célula de vidro de três eletrodos com o intuito de ter o primeiro contato com os materiais preparados e poder estudar com um enfoque mais fundamental a atividade dos materiais para a eletroxidação de glicerol, através de ensaios de voltametria cíclica e estudos cronoamperométricos. O segundo bloco de medidas, mais importante do ponto de vista aplicado, foca-se no desempenho dos diferentes eletrocatalisadores como ânodos em células a combustível de glicerol direto, em termos de curvas de polarização e de potência. Os resultados são, em todo momento, associados às características estruturais dos materiais apresentados no capítulo 3.

4.1. EXPERIMENTAL

4.1.1. Instalações experimentais

4.1.1.1. Unidade de estudos eletroquímicos fundamentais em célula de vidro de três eletrodos

Para a realização das medidas eletroquímicas fundamentais foi utilizada uma célula de vidro de três eletrodos de 70 mL apresentada na Figura 29. Os componentes principais desta são os eletrodos, cumprindo cada um deles uma função. O eletrodo de interesse é o eletrodo de trabalho, construído em Teflon com uma ponta de carbono reticulado vítreo (Figura 30), sobre o qual se depositará o catalisador em estudo. O segundo eletrodo é o contra-eletrodo, cuja função é o fechamento do circuito elétrico estabelecido dentro da célula. Para minimizar interferências de reações secundárias e limitações provenientes deste eletrodo, foi utilizada uma grade de platina submetida a um processo de platinização eletroquímica. O último eletrodo é o de referência, cuja função é quantificar de forma precisa o potencial do eletrodo de trabalho. Para o trabalho em meio alcalino, é sugerido o uso do eletrodo de Hg/HgO (Thacker, 1968), cujo potencial quando preparado com NaOH 1 mol L⁻¹ é de 0,140 V vs. eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Com o intuito de minimizar as perdas ôhmicas entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a célula possui um capilar de Luggin que minimiza a distância entre os dois eletrodos. Finalmente, os eletrodos são conectados ao potenciostato/galvanostato mediante fiação de cobre.

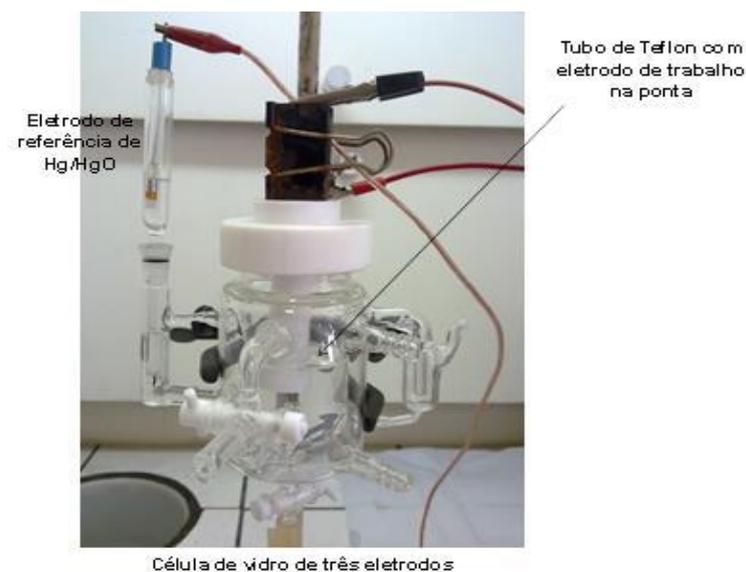


Figura 29. Imagem da célula de vidro de três eletrodos utilizada para os estudos eletroquímicos fundamentais.



Figura 30. Imagem do eletrodo de trabalho de carbono reticulado vítreo feito em Teflon.

4.1.1.2. Unidade de estudo em célula unitária

Para realizar os ensaios em célula unitária, usou-se uma monocélula de 4 cm² de desenho próprio, fabricada em grafite impregnada com resina fenólica (com o intuito de remover a porosidade do carbono) (Mersen do Brasil, Carbono Lorena). O desenho básico da célula unitária é apresentado na Figura 31. A geometria dos canais utilizada é paralela. Para permitir o acesso e a saída das correntes foram utilizadas conexões de Nylon 66 da Swagelok®. A medida de temperatura foi realizada com ajuda de um termopar do tipo K acoplado na célula. O controle desta variável se realizou por meio de um controlador de temperatura NOVUS N1020 (Novus

4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

Automoção, Brasil), que regulava a potência aplicada a uns cartuchos calefadores incrustados na célula. Para a selagem desta foram utilizados espaçadores de Teflon reforçados com fibra de vidro de 0,35 mm de espessura, aplicando sobre a célula um torque de 3N.m. Para o isolamento elétrico foram utilizadas umas peças em poli(eteretercetona) (PEEK) reforçadas com fibra de vidro, material rígido capaz de suportar até temperaturas de 260 °C. Para o fechamento da célula, utilizou-se uma placa de aço inoxidável 304, cujo objetivo é garantir uma selagem uniforme das placas monopolares de grafite. A disposição final da célula é apresentada na Figura 32 (na figura lateral à direita se mostram a disposição real dos canais nas placas monopolares).

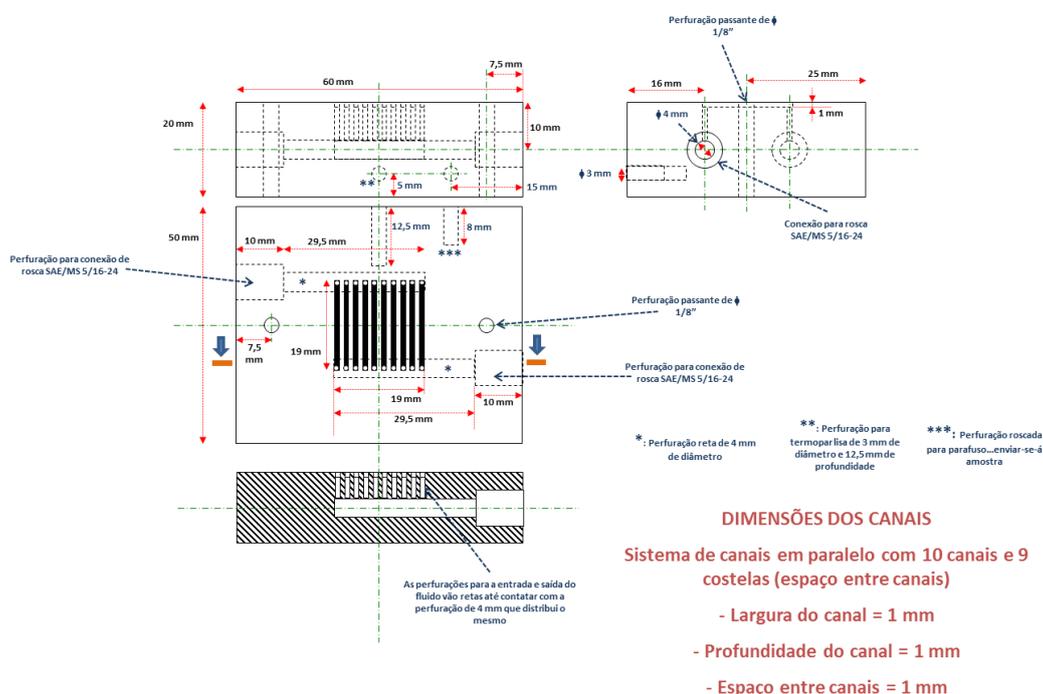


Figura 31. Desenho básico da geometria paralela para as placas monopolares de grafite.

Além da célula, existem outros elementos que complementam a instalação experimental. Para conter a solução alimento do combustível, foi utilizado um recipiente de plástico de 250 mL. A corrente líquida é impulsionada com ajuda de uma bomba peristáltica (Milan BP-200, Brasil) que permite a regulagem da vazão de alimentação. As mangueiras utilizadas foram de silicone, com um diâmetro interno de 1,5 mm e diâmetro externo de 2,5 mm aproximadamente. A corrente de combustível eliminada da célula foi recolhida em outro recipiente diferente do de alimentação. A linha de comburente (oxigênio) procedeu diretamente de um cilindro container de oxigênio com capacidade de 10 N.m³ de gás (pressão de armazenagem máxima de

4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

200 bar). Para a regulagem da vazão de comburente, usou-se um rotâmetro (Dwyer, faixa de medida de 30 a 300 cm em condições normais). A linha de saída de comburente da célula é lançada diretamente à atmosfera. Um esquema da instalação experimental completa é apresentado na Figura 33.

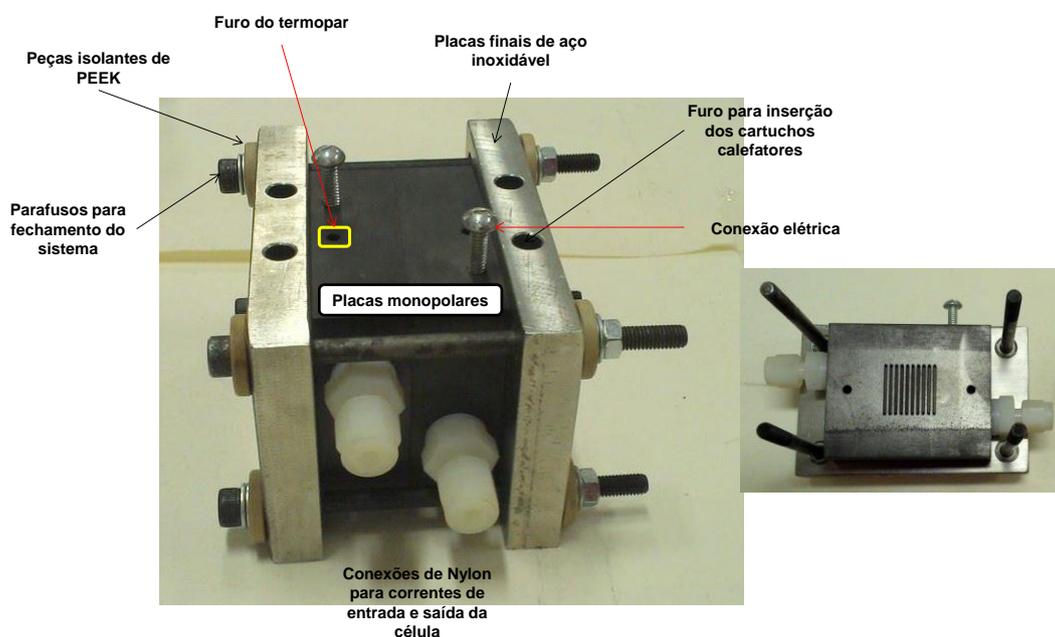


Figura 32. Imagem da célula unitária utilizada para realizar os ensaios.

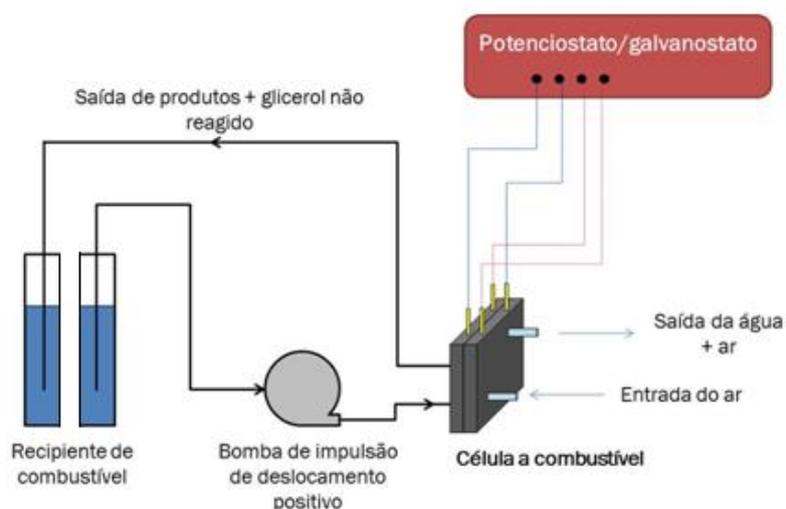


Figura 33. Esquema da instalação experimental utilizada para as medidas na célula unitária.

4.1.2. Técnicas analíticas utilizadas

As técnicas analíticas utilizadas nesta parte do trabalho se restringem à voltametria cíclica e cronoamperometrias nos estudos fundamentais em célula de vidro, e à voltametria de varredura linear nos ensaios na célula unitária.

4.1.2.1. Voltametria cíclica e de varredura linear

A voltametria cíclica e de varredura linear serão descritas simultaneamente já que os fundamentos de ambas são similares. Trata-se de técnicas potencio-dinâmicas em que o potencial de um eletrodo de trabalho varia de forma linear com relação a um eletrodo de referência tal como é apresentado na Figura 34 desde um valor inicial E_0 até um valor final E_f . A inclinação da variação do potencial com o tempo é chamada velocidade de varredura, geralmente constante ao longo do experimento. No caso da voltametria de varredura linear, esta pode ser realizada em qualquer sentido, tanto para potenciais maiores (anódicos) quanto inferiores (catódicos), podendo ser repetida tantas vezes quanto necessário. Na voltametria cíclica, as varreduras são realizadas e repetidas ciclicamente em ambos os sentidos. Durante este processo é monitorada a corrente elétrica frente a um contra-eletrodo cuja função é fechar o circuito elétrico. O resultado final é um voltamograma (corrente vs. potencial eletrodo-referência) tal como os apresentados na Fig. 34. Os processos de oxirredução são detectados pelo aumento da corrente ou aparição de picos nos voltamogramas. Aliás, a corrente pode ser relacionada à velocidade das reações eletroquímicas, e inclusive a aparição de limitações de transporte de matéria pelo surgimento de correntes limites.

Uma forma alternativa de realizar este tipo de medida é a modificação e monitoramento das variáveis invertidas, ou seja, controlar a variação da corrente monitorando o potencial frente ao eletrodo de referência. Neste caso, a corrente é variada de forma controlada seguindo um perfil similar ao apresentado na Fig. 34b no caso do potencial. Como acima mencionado, a corrente é variada entre o eletrodo de trabalho e, neste caso, o contra-eletrodo. É utilizada para elucidar mecanismos adsorptivos (Heineman e Kissinger, 1996). Finalmente, foi também utilizada a técnica de cronopotenciometria de corrente constante, a mais habitual de todas, consistente em fixar a corrente em um valor determinado e monitorar a evolução com o tempo do potencial do sistema frente a um eletrodo de referência. Estes estudos são muito utilizados nas células a combustível microbiológicas para avaliar a estabilidade (Zhao *et al.*, 2009). O equipamento utilizado para realizar todas as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB III (Metrohm Autolab BV, Holanda).

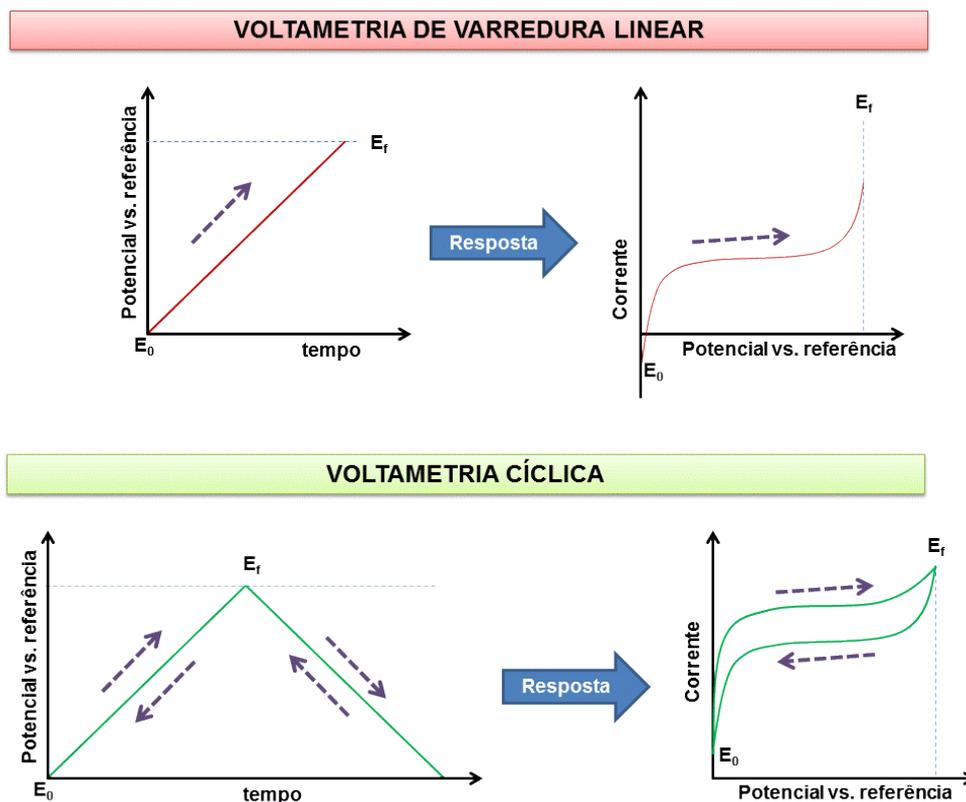


Figura 34. Curva potencial-tempo típico de uma voltametria de varredura linear e cíclica e de voltamograma obtido (resposta) após aplicação de um perfil de potencial de varredura linear e voltametria cíclica.

4.1.2.2. Cronoamperometria

A cronoamperometria consiste no monitoramento da corrente elétrica com o tempo após aplicar uma mudança no potencial. Esta técnica é corriqueiramente utilizada para determinar os coeficientes de difusão de espécies eletroativas no meio reacional até a superfície do eletrodo através do seguimento da evolução temporal da corrente (Inzelt, 2010). No entanto, na eletrocatalise, esta técnica pode ser de utilidade para avaliar a estabilidade do material com o tempo, avaliando a queda de atividade ou envenenamento dos eletrocatalisadores com o tempo (Lipkowski e Ross, 1998). É importante salientar que uma vez que é implementada a mudança no potencial, este permanece constante ao longo da corrida. Na Figura 35 se mostra uma representação esquemática das medidas cronoamperométricas.

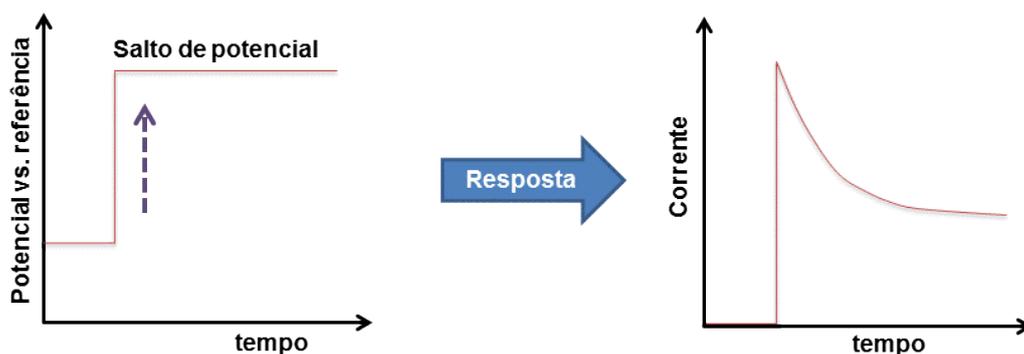


Figura 35: Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico.

4.1.3. Produtos utilizados

A seguir são listados os produtos utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos com os eletrocatalisadores preparados, tanto na célula de vidro de três eletrodos, quanto na célula unitária.

4.1.3.1. Estudos fundamentais na célula de vidro de três eletrodos

Na Tabela 10 são apresentados os produtos utilizados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Tabela 10. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C	Eletrocatalisadores	-	-
Álcool isopropílico	Dispersante dos catalisadores	Synth	P.A.
Glicerol	Combustível	Dinâmica	Bidestilada P.A.
Hidróxido de potássio	Eletrólito	Synth	P.A.
Eletrodo de Hg/HgO/KOH	Eletrodo de referência	Metrohm	-
Grade de platina	Contra-eletrodo	Alfa Aesar	-

4.1.3.2. Ensaios na célula unitária

Para a realização dos ensaios na célula unitária foi necessário usar os produtos que se listam a seguir, na Tabela 11.

Tabela 11. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula unitária.

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C	Eletrocatalisadores	-	-
Álcool isopropílico	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica catódica	Synth	P.A.
Glicerol	Combustível	Dinâmica	Bidestilada P.A.
Hidróxido de potássio	Eletrólito para impregnar as membranas de PBI	Synth	P.A.
Tecido de carbono	Camada difusora do ânodo	BASF FuelCells	-
Tecido de carbono com camada microporosa	Camada difusora do cátodo	Novocell	
Água ultrapura	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica anódica		
Emulsão de Nafion®	Aglutinante do catalisador na preparação dos eletrodos	Ion Power	5% em uma mistura de álcoois alifáticos
Membrana de polibenzimidazol	Membrana polimérica utilizada na célula unitária	Danish Power System	-

4.1.4. Procedimentos operacionais

A seguir são descritos os procedimentos operacionais utilizados nas medidas realizadas na célula de vidro de três eletrodos e na célula unitária.

4.1.4.1. Estudos fundamentais na célula de vidro de três eletrodos

Para a realização dos estudos fundamentais na célula de vidro de três eletrodos é necessária a preparação, por um lado, do eletrodo de trabalho, assim como da solução de combustível e, por outro lado, da sequência de medidas eletroquímicas.

Para a preparação do eletrodo de trabalho, pesa-se 1 mg de catalisador, o qual se dispersa em 1 mL de álcool isopropílico, sendo a mistura colocada em banho de ultrassom por 10 minutos. A seguir, com ajuda de uma seringa cromatográfica, colocam-se de forma cuidadosa 40 μ L de dispersão sobre o eletrodo de carbono reticulado vítreo em quatro sequências consecutivas de 10 μ L, esperando, em cada uma delas, pela completa secagem do volume depositado sobre o eletrodo.

Completado este processo, a seguinte etapa é a preparação da solução de combustível a ser utilizada na célula. Todas as medidas foram realizadas em uma solução de glicerol e KOH 1 mol L^{-1} , sendo colocado um volume aproximado de 70 mL de glicerol na célula de vidro de 3 eletrodos. A seguir, o sistema é montado, sendo colocados os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo, junto com o eletrodo de referência de Hg/HgO dentro do compartimento do capilar de Luggin.

As medidas eletroquímicas foram realizadas na seguinte sequência na temperatura ambiente. Em primeiro lugar, foram realizadas as medidas de voltametria cíclica no glicerol, sendo varrido o potencial do eletrodo desde -0,8 até 0,3 vs. Hg/HgO/KOH (1 mol L^{-1} KOH). As medidas foram repetidas sucessivamente até obter voltamogramas reprodutíveis. A seguir, foram realizados os ensaios cronoamperométricos, para o qual o eletrodo de trabalho foi polarizado a um potencial de -0,2 V vs. Hg/HgO por um período de 12 horas. Esta sequência de medidas foi seguida rigorosamente com todos os catalisadores.

4.1.4.2. Estudos na célula unitária

Para se realizar os estudos na célula unitária, foram necessárias as seguintes sequências de operação: preparação do eletrodo, montagem da célula e protocolo de medidas eletroquímicas. Para a preparação dos eletrodos, em primeiro lugar cortaram-se dois quadrados de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de camada difusora, sobre os quais foi depositada, com ajuda de um pincel, a camada catalítica. No caso do ânodo, preparou-se anteriormente uma tinta de consistência viscosa constituída pela quantidade necessária de catalisador para uma carga de metal final de 2 mg cm^{-2} , ao qual se adicionou a quantidade necessária de emulsão de Nafion® (proporção de 10% em peso frente à massa total de carbono no catalisador). Na Tabela 12 são apresentadas as quantidades de catalisador e emulsão de Nafion® utilizadas para cada porcentagem metálica. Feito isto, foi adicionado aproximadamente 0,2 mL de água para dar a consistência desejada à tinta catalítica. A seguir, a mistura foi colocada no ultrassom por 10 minutos. O processo de deposição se realizou sobre uma placa de aquecimento ligada a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ para permitir a evaporação da água solvente. Este é feito em várias bateladas até colocar toda a tinta catalítica. No caso do cátodo, o procedimento é similar, com exceção ao uso de uma camada difusora contendo camada microporosa e o uso de álcool isopropílico como solvente de dispersão da tinta. A utilização deste solvente permite preparar o eletrodo sem necessidade de aquecimento. A carga metálica utilizada no cátodo foi de 1 mg cm^{-2} .

Tabela 12. Quantidades de catalisador e emulsão de Nafion[®] utilizadas na preparação dos catalisadores.

Eletrodo	Porcentagem de metal	Quantidade de catalisador / mg	Quantidade de emulsão de Nafion ^{®†} / mg
Ânodo	10 (Au/C)	80	160
	20 (Pt/C, Au/C e Pd/C)	40	71
	30 (Pt/C, Au/C e Pd/C)	27	41
	40 (Pt/C, Au/C e Pd/C)	20	27
	60 (Pt/C e Pd/C)	13,5	12
Cátodo	20% Pt/C	20	35,5

[†]Quantidade de emulsão já normalizada em função da concentração desta (5% de Nafion[®])

Uma vez completado o processo de deposição da tinta catalítica sobre os eletrodos, estes foram secados em forno a 80 °C durante 2 horas para garantir a completa evaporação dos solventes.

Preparados os eletrodos, procede-se à montagem da célula. Em primeiro lugar, corta-se um pedaço de membrana de PBI previamente impregnada em KOH 4 mol L⁻¹ por, pelo menos, 1 semana, de um tamanho ligeiramente maior que os eletrodos (aprox. 2,5 x 2,5 cm²) e esta se situa entre os eletrodos (as camadas catalíticas do lado da membrana) para formar um “sanduíche” (união membrana-eletrodo UME). Para ajudar na montagem da UME, usam-se as próprias placas de grafite junto com uns bastões de cobre que servem de guia. A sequência de colocação é a seguinte: primeiramente é colocado o primeiro espaçador de Teflon, seguidamente um eletrodo, a membrana, o segundo espaçador, e, finalmente, o último eletrodo. Sobre a UME é colocada a segunda placa monopolar de grafite e fechada a célula com ajuda de um torquímetro, sendo aplicado o torque de 3 N·m.

A célula unitária é então situada na instalação experimental, conectando-se as mangueiras, a bomba peristáltica com regulação de vazão (1 mL min⁻¹) junto com o recipiente de combustível. Do lado do cátodo, conectam-se da mesma forma as mangueiras, sendo regulada a vazão (30 mL min⁻¹). Finalmente são colocadas as conexões elétricas. As sondas de voltagem são colocadas nas placas de grafite, enquanto os coletores de corrente são colocados nas placas finais de aço.

As medidas na célula a combustível foram realizadas com ajuda do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N cuja corrente máxima de operação é 2 A. As medidas foram realizadas em modo de voltametria de varredura linear desde a voltagem de circuito aberto da célula até 0,1 V, repetidas em três ocasiões. As medidas foram realizadas a 60 e 90 °C. Completadas as voltametrias de

varredura linear, realiza-se um ensaio cronoamperométrico de 30 minutos com o intuito de coletar as amostras para as medidas cromatográficas. As amostras foram coletadas na entrada e saída da célula. Como no caso das medidas de voltametria de varredura linear, foram realizados ensaios às duas temperaturas de operação, 60 e 90 °C. O volume de amostra coletado foi aproximadamente 2 mL.

4.2. Resultados e discussão

4.2.1. Medidas na célula de vidro de três eletrodos

A primeira sequência de medidas eletroquímicas realizada com os diferentes catalisadores foram os ensaios de voltametrias cíclicas na presença de uma solução de combustível (1 mol L⁻¹ glicerol + 1 mol L⁻¹ de KOH). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 36 agrupados por catalisadores.

Com o intuito de facilitar a comparação entre os diferentes catalisadores e cargas metálicas, foram utilizados como parâmetros de referência o potencial de partida do processo de oxidação do glicerol. Este potencial é definido como o potencial que, na varredura anódica, se atinge 10% do valor “densidade de corrente mássica máxima – densidade de corrente base” junto com o máximo de corrente tanto na varredura anódica ($i_{máxima}$ sentido potencial positivo) como na catódica ($i_{máxima}$ sentido potencial negativo), e a relação, quando aplicável, entre as duas densidades de corrente máxima. Os resultados são apresentados na Tabela 13 para cada um dos catalisadores. Os resultados apresentados foram normalizados frente à massa de catalisador utilizada.

Antes de discutir os resultados obtidos em termos do metal utilizado e as porcentagens metálicas, torna-se interessante analisar a forma dos voltamogramas. Em geral, com exceção dos voltamogramas com o Au, na varredura para potenciais maiores, estes apresentam uma subida inicial até atingir um máximo após o qual a corrente diminui. Este aumento é associado com a disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície dos metais necessárias para realizar a oxidação do glicerol (Zhang, Zhiyong *et al.*, 2013), até o ponto de haver um excesso de espécies oxidadas na superfície, o que resulta no envenenamento da superfície e a queda consequente na corrente. Na varredura de volta (a potenciais menores), a recuperação da superfície ativa pela diminuição no recobrimento das espécies oxigenadas permite observar um novo máximo na corrente. No caso do ouro, este comportamento não é observado em decorrência da superfície ainda não ter sido completamente recoberta com os grupos

hidroxila ($M-OH_{ads}$), de forma que seria possível inclusive estender o voltamograma a potenciais mais positivos (Shi *et al.*, 2015).

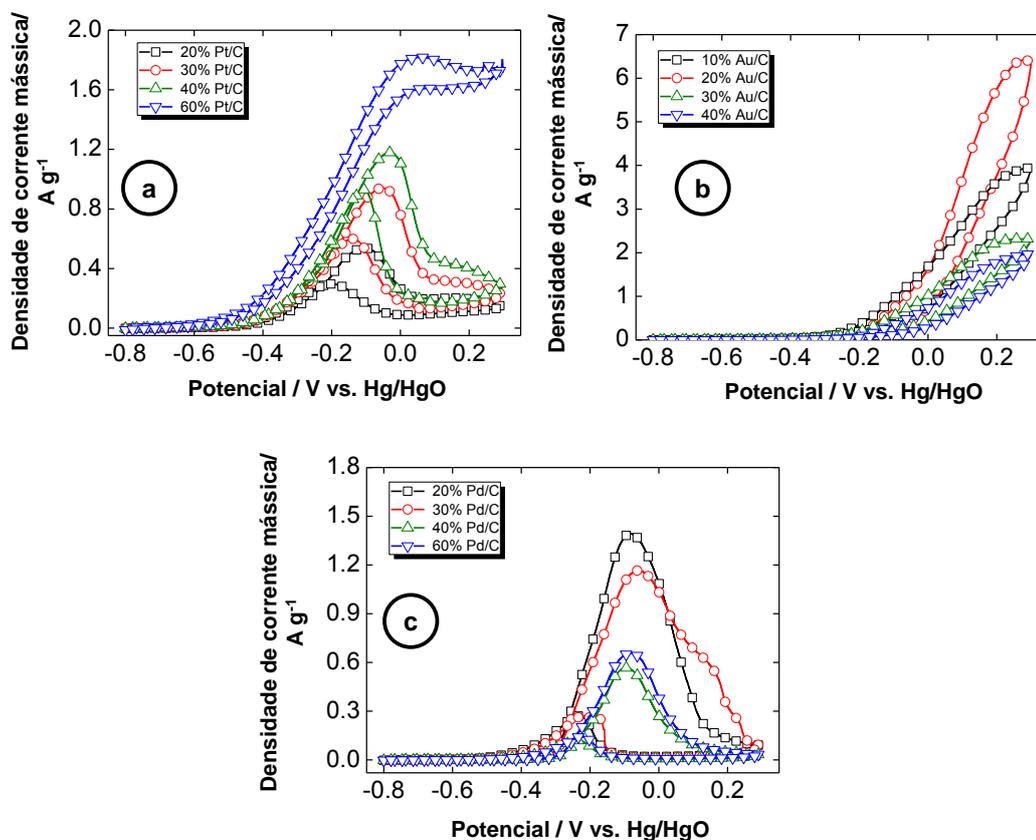


Figura 36. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao processo de oxidação do glicerol para os diferentes materiais: a) Pt/C, b) Au/C e c) Pd/C. As densidades de corrente foram normalizadas pela massa de metal nobre.

Uma primeira análise é derivada da influência da porcentagem metálica sobre o comportamento voltamperométrico para a eletroxidação de glicerol dos catalisadores. Na Fig. 36 pode ser observado como existe um efeito benéfico do aumento da porcentagem de platina sobre este processo, derivado tanto do menor potencial de partida do processo de eletroxidação quanto da maior densidade de corrente anódica de oxidação junto com o menor valor da razão entre os máximos das varreduras anódicas e catódicas, especialmente no caso do catalisador 60 % Pt/C. Para analisar os resultados devem ser considerados três aspectos:

- Quanto maior é o teor de platina no catalisador, maiores são as nanopartículas depositadas. Isto tem um efeito negativo em termos de redução na área superficial. Por outro lado, é conhecido o efeito do aumento da tendência ao recobrimento da superfície de Pt por espécies $-OH$ adsorvida (OH_{ads}) quanto menor for o tamanho

4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

da partícula (Frelink *et al.*, 1995; Bergamaski *et al.*, 2006; Lamy* e Coutanceau, 2012). Isto aparentemente levaria a um tamanho de partícula ótimo diretamente relacionado à porcentagem de metal no catalisador.

Tabela 13. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos das voltametrias cíclicas dos catalisadores.

Eletrodo	% metal	Potencial de partida / mVvs Hg/HgO	$i_{\text{máxima}}$ varredura anódica / A g^{-1}	$i_{\text{máxima}}$ varredura catódica / A g^{-1}	Razão $i_{\text{máximas}}$ entre varredura anódica/catódica
Pt/C	20	-426	0,533	0,294	1,81
	30	-419	0,941	0,599	1,57
	40	-404	1,173	0,993	1,18
	60	-475	1,814	1,609	1,13
Au/C	10	-245	3,941	Não se aplica [†]	
	20	-161	6,415		
	30	-234	2,316		
	40	-192	1,973		
Pd/C	20	-300	1,389	0,263	5,281
	30	-300	1,167	0,269	4,338
	40	-286	0,565	0,118	4,788
	60	-289	0,656	0,144	4,556

[†]devido ao fato dos voltamogramas apresentarem uma forma diferente ao caso dos catalisadores de Pt/C e Pd/C, apenas se recolhem os valores dos máximos de corrente.

- Quanto maior é o teor de platina, menor é a distribuição que esta apresenta sobre a superfície do catalisador devido à menor quantidade de suporte de carbono. Este, por sua vez, é responsável pelo volume da camada catalítica. Isto leva a uma camada catalítica mais fina onde o acesso do glicerol e a saída dos produtos são favorecidos. Por outro lado, a maior quantidade de centros ativos sobre o suporte pode favorecer a oxidação mais eficiente do glicerol e, portanto, a obtenção de maiores correntes, tal como já tem sido observado para o Au (Marshall *et al.*, 2015). Este aspecto será discutido no próximo capítulo.

No caso dos catalisadores de Pt/C, a melhora no desempenho com o aumento da carga de platina no catalisador parece evidenciar que a atividade propriamente dita do catalisador é dominante frente ao efeito da redução da área superficial. A isto também deve unir-se a redução na espessura da camada catalítica com o conseguinte efeito benéfico sobre o transporte das espécies envolvidas. É bastante interessante o fato da curva do catalisador 60 % Pt/C não apresentar uma queda de corrente tão

importante quanto às outras porcentagens para os potenciais mais altos (acima de 0,0 V vs. Hg/HgO/KOH (1 mol L⁻¹), o que demonstra que a superfície de platina não se torna criticamente envenenada comparada aos outros catalisadores de Pt/C. Isto se deve ao fato da menor energia de ligação Pt-OH_{ads} e ao aumento do tamanho das nanopartículas de Pt, o que torna a superfície mais ativa pela diminuição do recobrimento da superfície da platina com espécies -OH_{ads}, melhorando assim o desempenho para os potenciais mais altos onde, para as outras porcentagens, o rendimento decresce significativamente. Corroborando isto se encontra o valor da razão entre as correntes máximas nas varreduras anódicas e catódicas próximas a unidade, o que evidencia uma superfície de platina muito ativa com independência do potencial aplicado. Além disto, a menor espessura da camada catalítica pode favorecer o transporte tanto do glicerol quanto das espécies eletrogeradas, o que favorece também a atividade catalítica.

Os resultados para os catalisadores de Au/C (Fig. 36b) apresentam algumas tendências interessantes. Em primeiro lugar, cabe discutir a inexistência da queda de corrente comparado com os catalisadores de Pt/C e Pd/C (discutido a seguir). Em termos gerais, a existência dessa queda de corrente é associada ao recobrimento da superfície dos catalisadores por grupos -OH_{ads}/_{-O}_{ads} a elevados potenciais, além da possível adsorção intensa de intermediários gerados no processo de eletroxidação do glicerol (Roquet *et al.*, 1994; Falase *et al.*, 2012; Zhang, Z. *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2015). Aparentemente no caso do Au, o potencial máximo de 0,3 V vs. Hg/HgO/KOH(1 mol L⁻¹) não é suficiente para o recobrimento massivo da superfície do Au comparado com a Pt e com Pd, o que leva a não existência de um máximo de corrente absoluto. Já em termos da influência da carga metálica, é observado um desempenho ótimo do catalisador para uma porcentagem metálica de 20%. É para essa porcentagem que é obtido o menor potencial de partida do processo de oxidação eletroquímica do glicerol, bem como a máxima densidade de corrente (apenas calculada para a varredura anódica em função da inexistência da queda de corrente). No caso da porcentagem de Au/C menor que 10 % é possível que o uso de uma camada catalítica excessivamente grossa dificulte o acesso do glicerol e a saída dos produtos de oxidação, tornando o eletrocatalisador mais inativo em comparação ao 20% Au/C (Marshall *et al.*, 2015). Neste caso, a menor espessura da camada catalítica junto com a maior dispersão do catalisador sobre o suporte conduz à camada catalítica mais ativa, refletindo no menor potencial de partida para a eletroxidação de glicerol e a maior densidade de corrente mássica. Já no caso dos catalisadores 30 e 40 % Au/C, a menor dispersão das nanopartículas junto com a própria presença de partículas com tamanhos maiores, as

quais são menos ativas para a eletroxidação de glicerol (Padayachee *et al.*, 2014), desenham uma superfície electrocatalítica menos ativa.

Finalmente, os resultados para os catalisadores de Pd/C são apresentados na Fig. 36c. Como pode ser observado, a forma que apresentam os voltamogramas, grosso modo, é igual ao caso da Pt, com um incremento na densidade especialmente importante após atingir o potencial de partida onde começam a aparecer espécies de Pd-OH_{ads} que auxiliam na eletroxidação do glicerol até o ponto em que o recobrimento destas espécies começa a ser excessivo e a superfície do catalisador se torna inativa, além do acúmulo de intermediários gerados na complexa eletroxidação do glicerol (Lam *et al.*, 2015). Já na varredura de volta, a recuperação da superfície permite que o processo eletroxidativo seja retomado. Pode ser observado como os melhores resultados em termos de menor potencial de partida do processo de eletroxidação junto com as maiores densidades de corrente são obtidos para o material 20 % Pd/C. Semelhante ao caso do Au/C, a maior dispersão do catalisador parece ser um fator favorável à maior atividade catalítica em contraposição ao catalisador de Pt/C. No caso do Pd, o aumento na porcentagem deste metal sobre a superfície do catalisador leva a um aumento importante do tamanho das nanopartículas, o que se traduz em uma redução da área ativa e, conseqüentemente, da atividade catalítica dos materiais.

A título de comparação dos três materiais, a Figura 37 apresenta os voltamogramas para as três melhores porcentagens dos três materiais

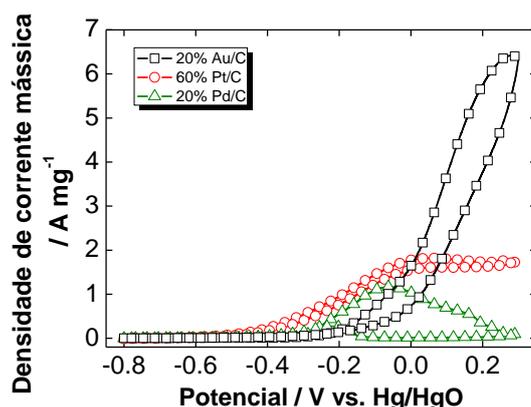


Figura 37. Voltamograma das três melhores porcentagens dos três materiais.

A Fig. 37 põe em evidência as características de cada um dos materiais. A curva obtida para a Pt/C, apesar de não apresentar as maiores densidades de corrente, possui o menor potencial de partida do processo eletroxidativo comparado aos outros dois materiais. Isto porque em potenciais mais baixos há o aparecimento das espécies

Pt-OH_{ads} (Angelucci *et al.*, 2013) necessárias no processo de eletroxidação do glicerol, além da própria atividade intrínseca da Pt para poder começar o processo eletroxidativo a potenciais menores aos da formação das espécies oxigenadas superficiais através de etapas de desidrogenação (Gomes *et al.*, 2014). Já no caso do Au/C, o potencial de partida é o maior de todos, devido à necessidade de formação de uma camada de Au-OH_{ads} na qual o glicerolato (alcóxido derivado do glicerol) consegue adsorver-se sobre a superfície do Au e interagir para ser oxidado. Por outro lado, o Au/C apresenta as maiores densidades de corrente, o que pode ser entendido em função da menor energia de ativação que apresenta o processo de oxidação do glicerolato adsorvido na superfície das nanopartículas de Au (Zhang, Zhiyong *et al.*, 2012).

Finalmente, o Pd apresenta um desempenho intermediário comparado com a Pt e o Au em termos de potencial de partida, devido à formação de Pd-OH_{ads} a um potencial inferior ao Au-OH_{ads}, o que junto com a menor atividade eletrocatalítica intrínseca (não associada à formação de Pd-OH_{ads}) leva a potenciais de partida intermediários. Em termos de densidade de corrente, o Pd mostra as menores densidades de corrente mássica. Comparado ao Au, o Pd apresenta uma energia de ativação maior (Habibi e Razmi, 2012; Zhao *et al.*, 2014). Quando comparado à Pt, o efeito pode estar mais associado à uma camada catalítica mais fina formada pelo Pd que facilita o trânsito das espécies envolvidas no processo. De fato, na literatura tem sido mostrado como em termos de parâmetros eletrocinéticos o Pd/C apresenta menores valores da inclinação de Tafel e menores energias de ativação (Habibi e Razmi, 2012; Zhang, Z. *et al.*, 2013), de forma que caberia esperar um melhor desempenho do Pd frente à Pt. Isto, de fato, corrobora-se quando se comparam os catalisadores de 20 e 30 % de carga metálica, com maior densidade de corrente máxima para o Pd. No entanto, quando se comparam as cargas maiores, enquanto a Pt mantém um tamanho de partícula controlado, o Pd experimenta um considerável aumento que reduz o desempenho eletroquímico em decorrência do redutor utilizado na síntese do catalisador.

Para estudar o comportamento do sistema para tempos de operação mais longos, a Figura 38 apresenta os resultados correspondentes a um ensaio cronoamperométrico realizado com as porcentagens de cada material que apresentaram o maior desempenho na voltametria cíclica. O potencial do eletrodo de trabalho selecionado foi de -0,2 V vs. Hg/HgO/KOH (1 mol L⁻¹ KOH), correspondente a um valor com relação ao eletrodo normal de hidrogênio de 0,726 V. O valor do potencial não foi escolhido arbitrariamente, senão levando em consideração que os

catalisadores já se encontram ativos (acima dos potenciais de partida) e que não sejam tão excessivamente altos para sair da janela prática de operação na célula a combustível. A Figura 38 apresenta os perfis cronoamperométricos para os três melhores catalisadores apresentados na Fig. 37.

Como pode ser observado, para um potencial de $-0,2$ V, o catalisador que apresenta o melhor desempenho é a Pt/C, significativamente acima dos outros materiais. Isto pode entender-se pelo fato do Au e o Pd, apesar de ter tomado o devido cuidado de realizar as medidas acima do potencial de partida (escolhido arbitrariamente) é provável que ainda o recobrimento de espécies oxigenadas $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$ e $\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$ seja insuficiente levando a um rápido envenenamento da superfície do catalisador e a densidades de corrente mássica pequenas (Gomes e Tremilios-Filho, 2011; Gomes *et al.*, 2014; Lam *et al.*, 2015). No caso da platina, é evidente que o desempenho é melhor comparado aos outros materiais. De fato, no potencial utilizado, a platina já se encontra dentro da região de formação das espécies oxidadas na superfície que auxiliam na eletroxidação do glicerol, o que acarreta um melhor desempenho eletroquímico (Simões *et al.*, 2011; Angelucci *et al.*, 2013; Zhang, Zhiyong *et al.*, 2013). Estes resultados aparentemente caracterizam o catalisador de Pt/C como o mais interessante do ponto de vista aplicado (mais ajustado à realidade da célula onde a janela eletroquímica é limitada pela reação de redução de oxigênio, cujo potencial padrão cai de $1,229$ a pH 0 até $0,401$ a pH 14 vs. o eletrodo padrão de hidrogênio, o pH utilizado nos experimentos (corresponde a um potencial corrigido de $1,327$ V em condições padrão) na célula de vidro de três eletrodos.

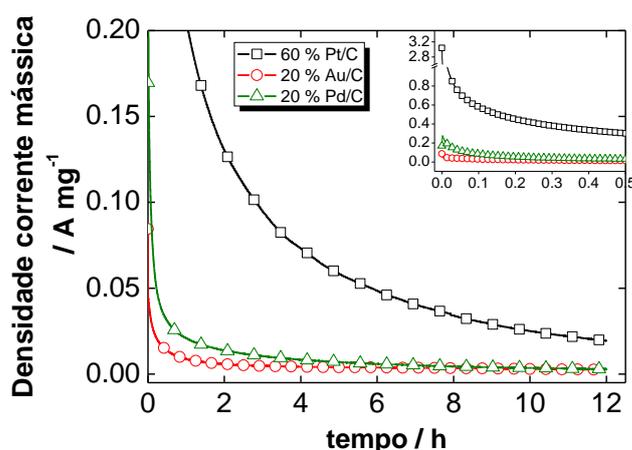


Figura 38. Cronoamperometrias dos melhores catalisadores apresentados nas voltametrias cíclicas (o gráfico inserido no canto superior direito possui as mesmas unidades que o gráfico principal).

4.2.2. Resultados na célula unitária

Os resultados na célula de vidro de três eletrodos serviram para ter uma ideia aproximada do comportamento esperado na célula unitária. A Figura 39 apresenta as curvas de polarização para os catalisadores de Pt/C estudados no presente trabalho.

Como pode ser observado, a porcentagem de platina no catalisador influencia no desempenho eletroquímico. A Fig. 39a apresenta as curvas de polarização para as diferentes porcentagens de platina a 60 °C, enquanto a Fig. 39b apresenta as curvas de potência à mesma temperatura. Na transição dos catalisadores desde uma porcentagem de platina de 20% até 40%, existe uma melhora nas curvas de polarização, especialmente na região de mais alta densidade de corrente. Isto pode ser explicado facilmente pelo fato de diminuir a espessura da camada catalítica conforme se aumenta a porcentagem de platina no catalisador. De fato, os processos de transferência de massa são importantes para as células a combustível de glicerol direto (Nascimento e Linares, 2014), dado que a solução alimento na célula (1 mol L^{-1} glicerol e 4 mol L^{-1} KOH) apresenta uma viscosidade relativamente elevada. No caso do catalisador 60% Pt/C, apesar de ser a camada catalítica mais fina, este apresenta o menor rendimento. Neste caso, este fato pode se tornar contraprodutivo por promover o processo de cruzamento de glicerol ao cátodo da célula com o sucessivo envenenamento deste, despolarização e perda de desempenho e eficiência. A Fig. 39c e d apresentam as curvas de polarização e de potência a 90 °C. Em primeiro lugar pode ser observado uma melhora evidente no desempenho eletroquímico, sendo atingido um máximo de potência que chega até os 58 mW cm^{-2} para o catalisador de 40% Pt/C frente aos $27,5 \text{ mW cm}^{-2}$ atingidos para o catalisador de 30% Pt/C a 60 °C. Isto pode ser atribuído à melhora na cinética das reações eletroquímicas, ao aumento da condutividade do eletrólito e também, à melhora dos processos de transferência de massa. Em segundo lugar, de acordo com os resultados para as diferentes porcentagens de platina, torna-se evidente que a porcentagem de 40% de platina é a mais adequada em termos de desempenho eletroquímico, combinando atividade eletroquímica com um bom transporte das espécies envolvidas no processo de eletroxidação de glicerol. De forma semelhante à temperatura de 60 °C, o catalisador de 60% Pt/C pode favorecer o cruzamento de glicerol até o cátodo, reduzindo, desta forma, o rendimento da célula. Particularmente a esta temperatura, este fenômeno torna-se mais evidente pela menor voltagem de circuito aberto da célula.

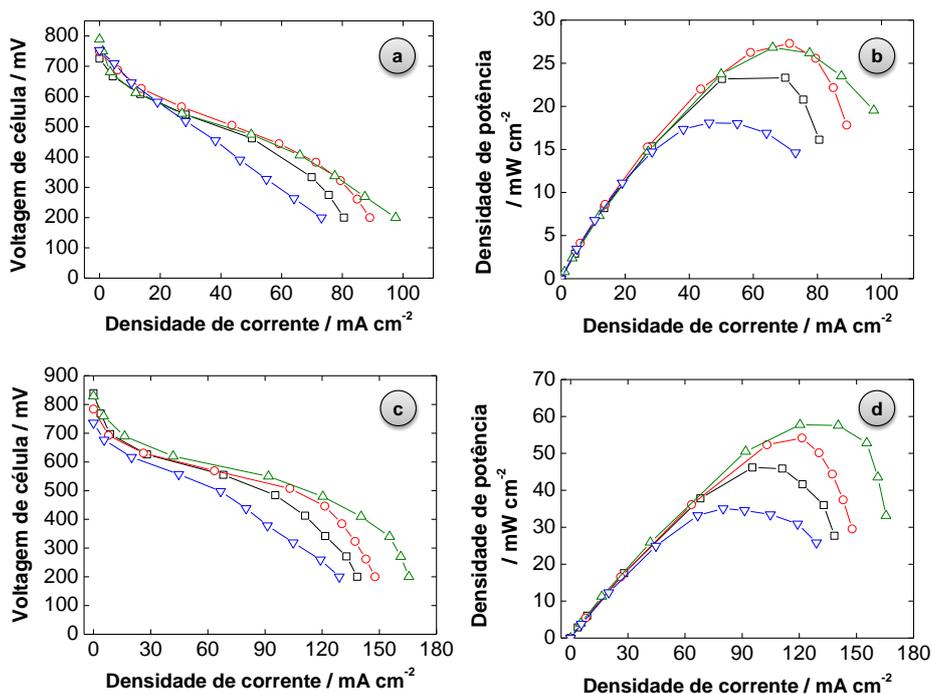


Figura 39. Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de platina (\square : 20% Pt/C, \circ : 30% Pt/C, \triangle : 40% Pt/C, ∇ : 60% Pt/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).

Finalmente, a combinação de todos os resultados apresentados na Fig. 39 evidencia que, a diferença dos resultados apresentados na célula de vidro, na operação real da célula a combustível não é tão vantajoso o uso de uma camada catalítica tão fina, senão com porcentagens intermediárias (30-40% Pt/C) que, mantendo uma boa dispersão do catalisador e atividade catalítica, permitem o transporte de todas as espécies envolvidas no processo eletroxidativo do glicerol sem um cruzamento excessivo de combustível ao cátodo.

A Figura 40 apresenta os resultados para os catalisadores de Pd/C. Como pode ser observado, para uma temperatura de 60 °C existe uma forte influência da porcentagem de paládio no catalisador sobre o desempenho eletroquímico. Diferente do observado com a Pt/C, o melhor desempenho é obtido para o catalisador que apresenta a menor porcentagem de metal. Este catalisador é o que apresenta o menor tamanho de partícula e, portanto, a melhor dispersão do metal sobre o suporte, apesar de ser a camada catalítica mais grossa. Assim, para o caso do paládio, é dado que conforme aumenta a porcentagem de paládio no catalisador existe um incremento maior no tamanho médio das partículas comparado à Pt/C, a melhora na atividade catalítica parece ser predominante frente ao efeito de melhora dos processos de

transporte. Apesar disso, é interessante observar que nos eletrodos com maior porcentagem metálica a queda no desempenho das curvas de polarização (Figs. 40a e c) é menos abrupta, o que pode ser atribuído à melhora nos processos de transporte de massa. Semelhantemente no caso da Pt/C, a temperatura apresenta um efeito benéfico aumentando a potência máxima desde 27,5 mW cm⁻² a 60 °C para o catalisador de 20% Pd/C até 52 mW cm⁻² a 90° C.

A Figura 41 apresenta as curvas de polarização e de potência para os diferentes catalisadores de Au/C às diferentes temperaturas estudadas no presente trabalho. O primeiro detalhe significativo das curvas de polarização na operação com ouro é a queda abrupta que se produz na voltagem da célula até obter densidades de corrente significativas. Este fato está diretamente relacionado ao maior potencial de partida dos catalisadores de Au comparados aos outros dois metais, tal como evidenciado na Tabela 13. De fato, estas tendências têm sido observadas em outros trabalhos em que o Au foi utilizado como catalisador na célula unitária (Zhang, Zhiyong *et al.*, 2012; Zhang, Z. *et al.*, 2013).

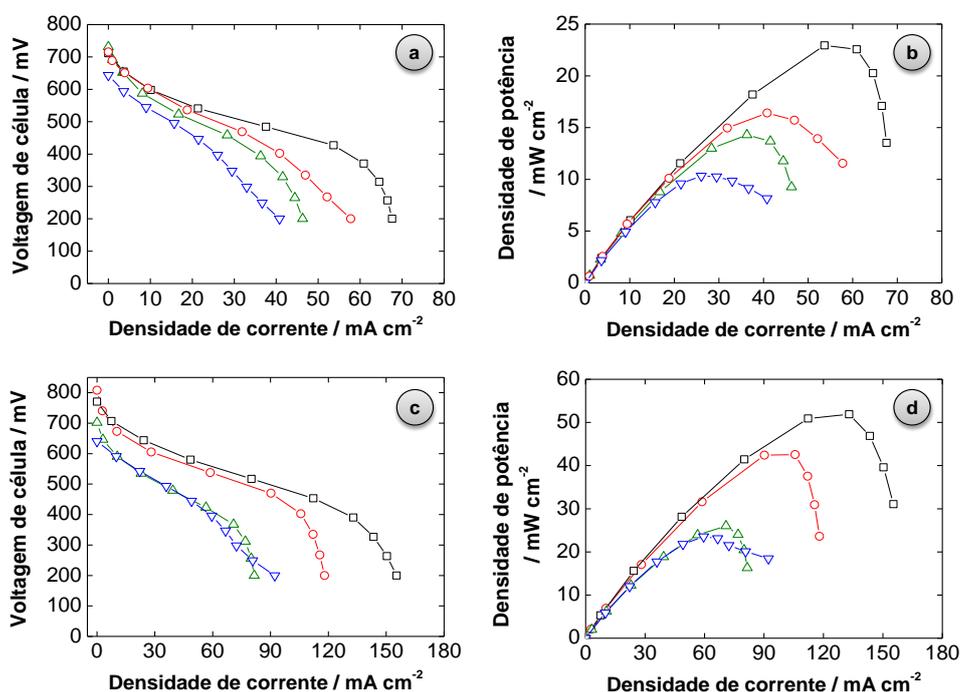


Figura 40. Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de paládio (□: 20% Pd/C, ○: 30% Pd/C, △: 40% Pd/C, ▽: 60% Pd/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).

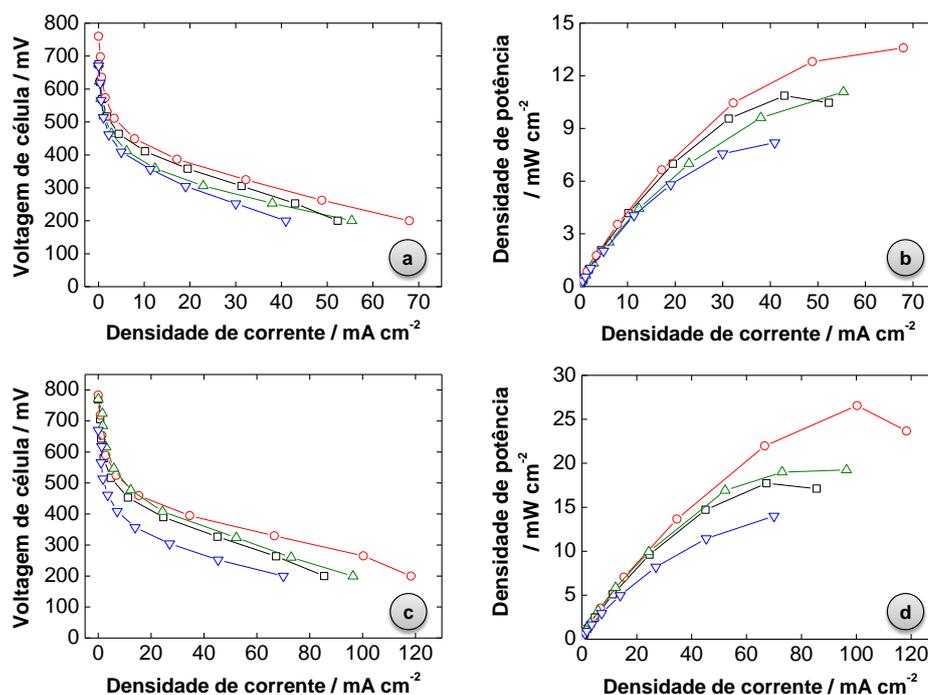


Figura 41. Resultados na célula unitária para os diferentes catalisadores de ouro (□: 10% Au/C, ○: 20% Au/C, △: 30% Au/C, ▽: 40% Au/C) a 60 °C (a, curvas de polarização e b, curvas de potência) e 90 °C (c, curvas de polarização e d, curvas de potência).

Já em termos de rendimento eletroquímico, o melhor desempenho tanto em termos de densidade de corrente quanto em termos de potência é obtido para o catalisador de 20% Au/C, o que confirma que este catalisador apresenta a melhor predisposição, alcançando um ponto ótimo em termos de atividade catalítica intrínseca e transporte das espécies envolvidas. Como esperado e já observado para os outros catalisadores, a temperatura melhora significativamente o desempenho da célula, passando desde aproximadamente 14 mW cm⁻² (embora a curva de potência a 60 °C para o catalisador de 20% Au/C não apresenta um máximo, pode especular-se em que o valor não distará muito do valor máximo que a curva apresenta na Fig. 41b) até 26 mW cm⁻² à temperatura de 90 °C.

Finalmente, seguindo a comparação que foi feita nas análises na célula de vidro de três eletrodos, a Figura 42 apresenta a comparação dos três materiais utilizados nas porcentagens que apresentaram os máximos de potência. A comparação é apresentada para as duas temperaturas estudadas neste trabalho.

Estes resultados mostram claramente como o Au/C, por apresentar um potencial de partida significativamente maior que os outros materiais, possui um desempenho menor ao requerer de um maior sobrepotencial anódico (o que se traduz em uma

voltagem de célula menor) para começar a gerar correntes maiores. Já o Pd/C e a Pt/C aparecem como bons catalisadores, especialmente esta última. No entanto, o catalisador de paládio com o melhor desempenho foi o 20% Pd/C, o qual possui a camada catalítica mais grossa dentre eles, prejudicando o desempenho às maiores densidades de corrente. Ademais, o tamanho médio da partícula deste material é maior que os catalisadores de Pt, de forma que, apesar do desempenho levemente inferior, o Pd também é um material com uma excelente atividade eletrocatalítica para a eletroxidação de glicerol.

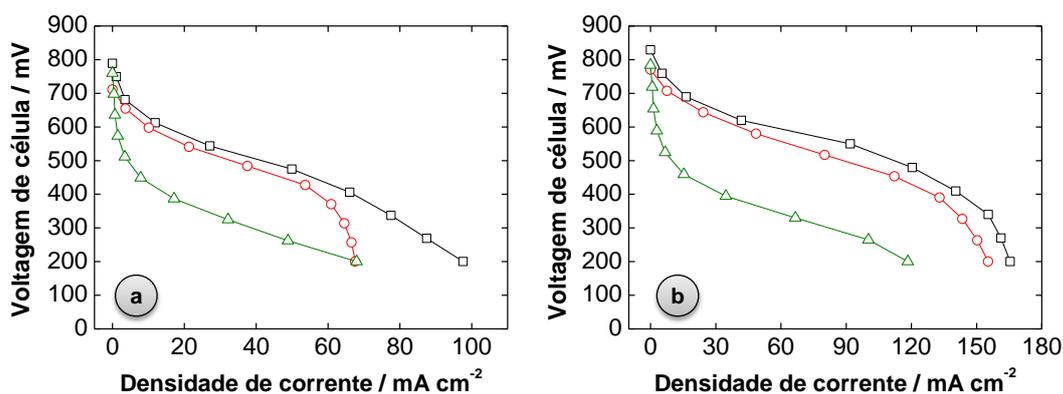


Figura 42. Resultados na célula unitária comparando as porcentagens com os melhores rendimentos para cada material (□: 40% Pt/C, ○: 20% Pd/C, △: 20% Au/C) a 60 °C (curvas a) e 90 °C (curvas b).

4.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Dos resultados apresentados no presente capítulo, cujo foco principal é a análise e a discussão do desempenho eletroquímico, tanto em estudos fundamentais em célula de vidro de três eletrodos, quanto na célula unitária, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- Tanto a platina, quanto o ouro e o paládio são materiais que apresentam as características necessárias para serem considerados bons candidatos a eletrocatalisadores para a eletroxidação de glicerol em meio alcalino em células a combustível de glicerol direto. No entanto, o comportamento eletroquímico difere significativamente de um material para outro em função das suas características catalíticas intrínsecas. A platina se apresenta como o material que possui o menor potencial de partida para o processo de eletroxidação do glicerol, enquanto o ouro alcança as maiores densidades de corrente no processo eletroxidativo, manifestando-se como a superfície mais ativa para realizar este processo. Já o

paládio apresenta um comportamento intermediário em termos de potencial de partida do processo eletrooxidativo, se bem que as densidades de corrente são menores quando comparadas à platina. Estes comportamentos diferentes, de fato, impactam nos resultados na célula unitária, especialmente às menores densidades de corrente, onde os eletrodos de ouro requerem maiores sobrepotenciais e, portanto, menores voltagens de célula para poder obter densidades de corrente maiores.

- A porcentagem de metal tem um impacto apreciável no desempenho eletroquímico dos catalisadores. Em geral, maiores porcentagens metálicas levam a maiores tamanhos de partícula e, portanto, menores dispersões e áreas superficiais, o que, de fato, torna-se prejudicial para os catalisadores de Au e Pd, especialmente este último, cujo processo de síntese não permitiu um controle tão efetivo do tamanho da partícula. No entanto, quando as porcentagens são menores, a camada catalítica resultante apresenta maior espessura, o que limita os processos de transporte na mesma, prejudicando o desempenho eletroquímico. Este efeito é especialmente evidente nos catalisadores de Pt/C, tornando-se, de fato, predominante dado o maior controle do tamanho da partícula e afeta também ao ouro na porcentagem de 10% Au/C. Estas tendências têm seu reflexo nas curvas de polarização obtidas na célula unitária, onde os catalisadores de 20% Au/C e 20% Pd/C apresentam os melhores desempenhos, enquanto no caso da platina, o melhor rendimento é obtido para o catalisador de 40% Pt/C, já que as porcentagens inferiores não permitem um transporte tão eficiente das espécies envolvidas no processo eletrooxidativo.
- A discrepância encontrada para o catalisador de 60% Pt/C na célula unitária com os resultados na célula de vidro de três eletrodos mostra como em ocasiões os resultados dos estudos fundamentais não são completamente extrapoláveis à célula unitária. A realidade desta última é mais complexa dado que o desempenho também depende da reação de redução de oxigênio que se desenvolve no cátodo. Neste caso, uma camada catalítica fina demais pode facilitar a passagem do glicerol desde o ânodo até o cátodo com a conseguinte despolarização deste e perda de rendimento, tal como mostrado nos resultados.
- A combinação de todos os resultados anteriores desenha um panorama onde os catalisadores de Pt/C e Pd/C se mostram eficientes para a eletroxidação do glicerol e sua aplicação na célula a combustível de glicerol direto, sendo recomendável usar porcentagens metálicas que combinem uma boa dispersão do catalisador junto com uma camada suficientemente fina para gerenciar bem o

4. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

transporte do glicerol combustível e dos produtos da oxidação . Esta característica parece ser atingida eficientemente para os catalisadores de 40% Pt/C e 20% Pd/C.

Capítulo 5

Distribuição de produtos da eletroxidação do glicerol

5. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL

O capítulo final de resultados e discussão é dedicado ao estudo da distribuição de produtos que cada um dos catalisadores apresenta. O intuito principal deste estudo é elucidar quais são os principais produtos formados em função do material utilizado e a influência que a porcentagem de metal tem sobre esta distribuição. Cabe salientar que este estudo se focará apenas na seletividade da formação dos produtos.

5.1. EXPERIMENTAL

5.1.1. Instalações experimentais

5.1.1.1. Cromatógrafo líquido de alta eficiência

Para a realização das medidas cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Perkin Elmer tipo Flexar dividido em cinco módulos.

- Gerenciador de solvente. O cromatógrafo utilizado neste trabalho possui quatro linhas de solvente que são gerenciadas no primeiro módulo.
- Forno container da coluna. Para manter constante a temperatura da coluna cromatográfica o cromatógrafo possui um forno de precisão que permite controlar em todo momento a temperatura da coluna.
- Amostrador. O módulo amostrador possui um sistema de amostragem com possibilidade de injeção de 100 amostras. O módulo contém também a agulha e a válvula de injeção. O módulo consegue injetar volumes tão pequenos quanto 0,1 μL , em tempos de, no máximo, 8 segundos.
- Bomba. O módulo de bombeamento contém a bomba impulsora que permite injetar solventes procedentes das quatro linhas do gerenciador do solvente. A bomba utilizada é uma bomba de pistão de alta precisão que permite utilizar vazões desde 0,1 até 2 mL min^{-1} a pressões de até 6000 psi.
- Detector PDA. Este detector permite monitorar o espectro UV-Vis durante o cromatograma a vários comprimentos de onda, tanto na faixa do ultravioleta quanto na faixa do visível. As lâmpadas utilizadas são de deutério para o ultravioleta e tungstênio para o visível.
- Detector de índice de refração. O último detector utilizado neste estudo é um medidor de índice de refração em que se compara o índice de refração da amostra com um valor de referência, o que permite seguir os produtos de saída da coluna.

5.1.2. Técnicas analíticas utilizadas

A seguir será descrita brevemente a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (em inglês, *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC), utilizada para determinar os produtos de oxidação do glicerol. Nesta técnica, uma alíquota de amostra é colocada em fluxo de uma fase móvel que circula pelo cromatógrafo e que deverá passar através de uma coluna que contém a fase estacionária, um leito fixo de partículas de diferente natureza (inorgânicas ou poliméricas) funcionalizadas. O soluto interagirá com menor ou maior intensidade com a fase estacionária em função das funcionalidades, o que determinará o tempo de eluição do soluto da coluna, sendo este quantificado a seguir com ajuda de detectores (UV-Vis, índice de refração, fluorescência, espectrômetro de massas...).

O equipamento empregado foi um cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Flexar LC. A coluna de separação utilizada foi a Polypore-H (do tipo troca iônica) de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, com um tamanho de partículas poliméricas de poliestireno/divinilbenzeno sulfonado. A fase móvel usada foi ácido sulfúrico 12,5mmol L⁻¹ (mistura de 50% de H₂SO₄ 25 mmol L⁻¹ e água pura), com vazão de 0,2 mL min⁻¹ e uma temperatura de 70°C.

5.1.3. Produtos utilizados

Para a análise de cromatografia líquida de alta eficiência foram utilizados os reagentes listados na Tabela 14.

Tabela 14. Produtos usados na preparação das soluções padrões.

Produto	Função	Origem	Pureza
Ácido sulfúrico	Fase móvel	Vetec	96 %
Glicerol		Vetec	P.A.
Ácido mesoxálico		Sigma-Aldrich	> 98,0 %
Ácido oxálico		Alfa Aesar	98 %
Ácido tartrônico	Padrões	Alfa Aesar	98 %
Ácido glicérico		Aldrich	99 %
Ácido glicólico		Aldrich	99 %
Ácido fórmico		Dinâmica	85 %

5.1.4. Procedimento operacional

A primeira sequência de medidas consistiu na elaboração da curva de calibração, para a qual se prepararam soluções de concentrações de 0,5, 1, 5, 10 mmol L⁻¹ de ácido mesoxálico, oxálico, tartrônico, glicérico e fórmico. Com isto foi

possível determinar os tempos de retenção e construir as curvas de calibração que depois permitiram determinar as concentrações de cada um dos produtos de oxidação.

As amostras para análise cromatográfica foram coletadas mediante o seguinte protocolo. Após a realização das curvas de polarização, a solução de glicerol é renovada e coletada uma amostra prévia à polarização da célula. A seguir, para todos os catalisadores, a célula é polarizada a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} durante meia hora, coletando uma amostra da saída uma vez que a voltagem da célula atinge um valor estável. Este procedimento foi repetido para as duas temperaturas em que foram realizadas as medidas na célula unitária. Para todas as sequências de medidas foram coletados 2 mL de amostra.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1. Curvas analíticas

A Figura 43 apresenta as curvas analíticas para os diferentes compostos detectados na eletroxidação do glicerol, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido glicérico, ácido glicólico e ácido fórmico. Como pode ser observado, o aumento da concentração leva a um incremento do sinal para todos os compostos estudados. De fato, existe uma relação linear entre as áreas dos picos e a concentração dos analitos, o que permite obter as curvas de calibração, anexas aos cromatogramas, e poder estimar a concentração de cada um dos compostos.

A Figura 44 mostra um exemplo de sequência de compostos alvo injetados para concentrações de 1 mmol L^{-1} para o ácido oxálico, 5 mmol L^{-1} para o ácido mesoxálico e fórmico e 10 mmol L^{-1} para os restantes compostos. A superposição de cromatogramas indica que efetivamente é possível realizar a separação dos diferentes compostos, porém especial atenção deve ser dada à sequência ácido mesoxálico, ácido oxálico e ácido tartrônico, sendo necessário em alguns casos a deconvolução dos picos.

A título de exemplo, a Figura 45 apresenta o cromatograma obtido no ensaio na célula a combustível unitária no catalisador de Au/C subtraindo os sinais antes da polarização da célula e a coleta de uma amostra na saída desta. Como é visível na figura, é possível separar cada um dos compostos e, portanto, quantificar as proporções de cada um dos compostos formados durante o processo eletrooxidativo.

5. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL

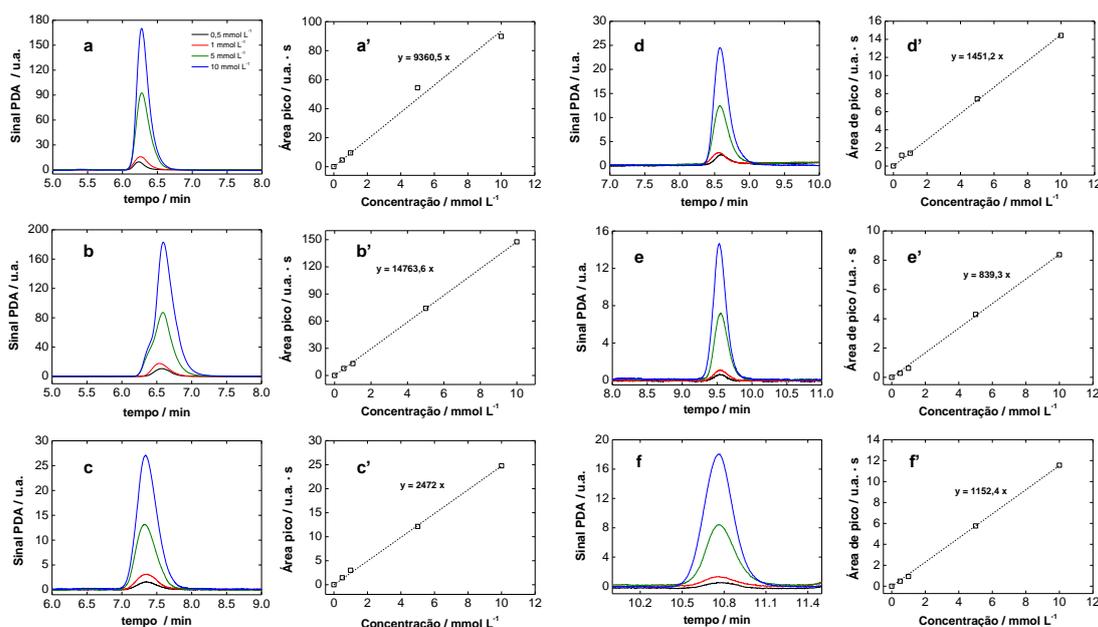


Figura 43. Cromatogramas (a: ácido mesoxálico, b: ácido oxálico, c: ácido tartrônico, d: ácido glicérico, e: ácido glicólico, f: ácido fórmico) obtidos na calibração dos diferentes possíveis produtos de oxidação do glicerol junto com as curvas de calibração (a': ácido mesoxálico, b': ácido oxálico, c': ácido tartrônico, d': ácido glicérico, e': ácido glicólico, f': ácido fórmico).

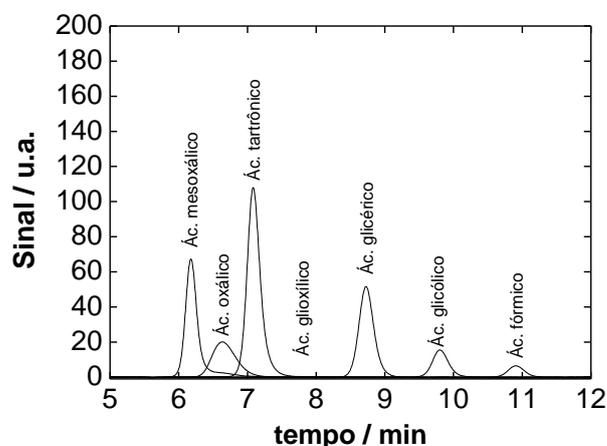


Figura 44. Cromatogramas comparando os picos dos diferentes compostos.

5.2.2. Distribuição de produtos obtidos na célula unitária

A seguir são mostradas e discutidas as distribuições de produtos obtidas para cada uma das porcentagens metálicas no catalisador, discutindo o efeito, se o houver, desta variável, e finalmente, comparando as distribuições de todos os catalisadores o que pode ajudar a esclarecer o mecanismo de eletroxidação do glicerol dentro da

célula unitária, apesar do caráter preliminar que apresentam por terem sido obtidos a uma única densidade de corrente (intermediária) de 50 mA cm^{-2} .

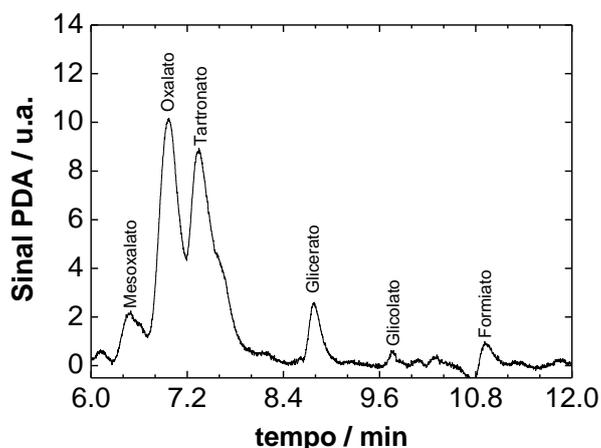


Figura 45. Exemplo de cromatograma obtido para o catalisador de 20% Au/C.

A Figura 46 apresenta a distribuição de produtos para os catalisadores de Pt/C. De acordo com os resultados apresentados, o produto principal de oxidação do glicerol na célula unitária com ânodos de Pt é o tartronato de potássio (entre 60 e 70%, ácido tartrônico), derivado da oxidação dos dois álcoois primários da molécula de glicerol, em cujo processo é possível obter 8 elétrons de acordo com a equação 19. Este número de elétrons se corresponde com uma eficiência faradaica de 57,1 %.

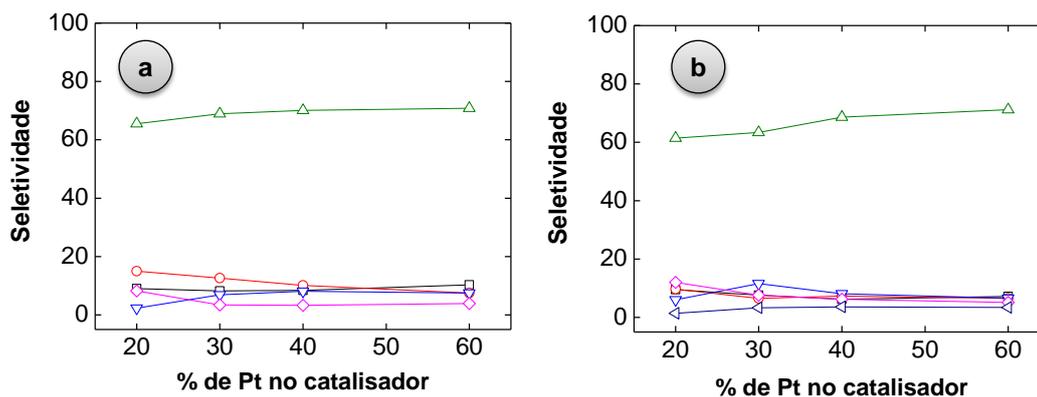


Figura 46. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Pt/C (\square : mesoxalato; \circ : oxalato; \triangle : tartronato; ∇ : glicerato; \diamond : glicolato; \triangleleft : formiato) a: a) 60°C e b) 90°C .

Em proporções menores encontram-se outros produtos tais como: i) o glicerato, derivado da oxidação de apenas um dos álcoois primários o qual gera, neste caso,

apenas 4 elétrons com uma eficiência faradaica de 33,3 %, ii) mesoxalato, sendo que neste caso os três álcoois da molécula foram oxidados gerando dois carboxilatos terminais e um grupo cetano, de cuja oxidação é possível obter 10 elétrons (eficiência faradaica de 71,4 %), iii) oxalato, neste caso sendo necessária a quebra de uma ligação C-C e oxidação dos dois grupos terminais a ácido oxálico, sendo gerados também 10 elétrons, e finalmente, iv) pequenas quantidades de formiato, gerado a partir da quebra da ligação C-C que dá lugar aos compostos com dois átomos de carbono. A seletividade aparente de formiato não corresponde com a quantidade de compostos C₂, o que poderia ser explicado pela possível formação de carbonato a partir da oxidação do formiato, já que esse composto não chegou a ser mensurado. Finalmente, foram encontradas pequenas quantidades de glicolato, produto derivado da ruptura da ligação C-C ainda na forma alcoólica e posterior oxidação de um álcool a carboxilato (CH₂OH-COO⁻).

Em termos de influência da porcentagem de metal no catalisador, é observado como o aumento da porcentagem de platina leva a um aumento na seletividade do catalisador para a formação de tartronato frente aos outros compostos, especialmente aqueles correspondentes a estados de oxidação superiores. Uma possível explicação deste comportamento pode ser o favorecimento dos processos de transporte das espécies eletroxidadas nas camadas catalíticas mais finas das porcentagens metálicas mais elevadas, impedindo, de certa forma, que se produza uma oxidação “mais profunda”. Isto de fato já foi apontado por Zhang e col. (Zhang, Z., Xin, L. e Li, W., 2012) para explicar a mudança na distribuição de produtos da eletroxidação do glicerol em função da voltagem de célula para valores baixos em que os processos de transporte se tornam predominantes.

A temperatura parece não exercer uma influência muito significativa na distribuição de produtos no intervalo estudado, mantendo-se o tartronato como principal produto com independência dela.

A Figura 47 mostra a distribuição de produtos obtida para a eletroxidação do glicerol no caso dos catalisadores de Pd/C. Como pode ser observado, o principal produto derivado do processo eletroxidativo do glicerol é novamente o tartronato com porcentagens compreendidas entre 65 e 80%. Porcentagens inferiores de glicerato e mesoxalato também foram quantificadas. Finalmente, detectaram-se pequenas quantidades de oxalato e apenas no catalisador de 20% Pd/C uma quantidade muito pequena de glicolato.

Torna-se muito interessante observar como o mecanismo aparentemente eletroxidativo do glicerol sobre os catalisadores de Pd permanece inalterado com independência da carga metálica presente no catalisador, com valores de seletividade entre 70 e 80% para o tartronato de potássio. Apenas se detecta uma leve tendência ao aumento na porcentagem de tartronato, menor que no caso da Pt, de forma que novamente pode concluir-se que o mecanismo eletroxidativo do glicerol não é alterado por este parâmetro. Finalmente, a temperatura tampouco se apresenta para o paládio uma influência muito significativa no que se refere à distribuição dos produtos.

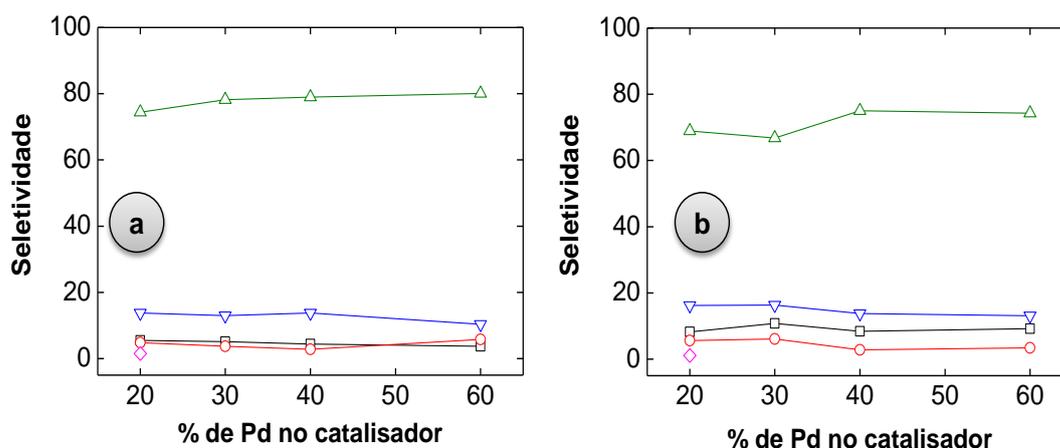


Figura 47. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Pd/C (□: mesoxalato; ○: oxalato; △: tartronato; ▽: glicerato; ◇: glicolato) a) 60 °C e b) 90 °C.

A distribuição de produtos para o caso do catalisador de Au/C é apresentada na Figura 48. Apesar de o tartronato potássico continuar sendo o principal produto da eletroxidação do glicerol, existe uma maior porcentagem de outros produtos de oxidação, especialmente o oxalato potássico e, em menor proporção, o mesoxalato de potássio, com pequenas quantidades de glicerato de potássio. A produção predominante de tartronato quando utilizado ouro como catalisador já tem sido reportada na literatura (Qi *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014), devido ao favorecimento da rota de oxidação dos álcoois primários da molécula de glicerol após a primeira oxidação do glicerol a glicerato. No entanto, o Au parece ser mais favorável à oxidação do glicerol através da quebra da ligação C-C e formação de ácido oxálico, diácido de dois átomos de C, o que poderia ser explicado pela maior energia de ativação que apresenta o Au para eletroxidar o glicerol, o que poderia possibilitar a ativação da ligação C-C e conseqüente quebra. Conjuntamente, o Au também parece ter uma atividade relativamente superior à Pt e ao Pd para eletroxidar o álcool secundário do glicerol e formar mesoxalato a partir da oxidação do tartronato.

Em termos do efeito da percentagem de metal no catalisador, parece que o uso de uma camada catalítica mais fina associada a uma percentagem metálica maior no catalisador leva a favorecer mais a produção do tartronato frente aos outros produtos, especialmente a 60 °C. Já a 90 °C, a temperatura parece reduzir este efeito, o que pode ser devido à maior energia disponível que promove, consequentemente, a clivagem da ligação C-C e produção de oxalato.

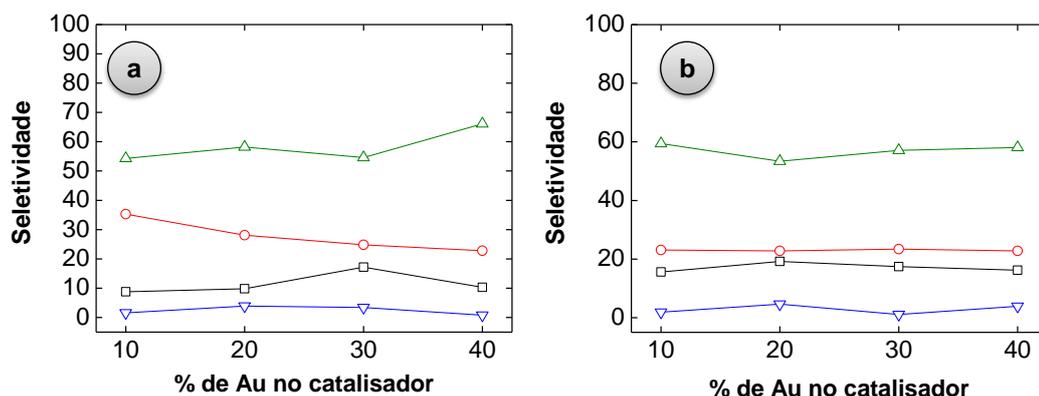


Figura 48. Distribuição de produtos obtida nos catalisadores de Au/C (□: mesoxalato; ○: oxalato; △: tartronato; ▽: glicerato) a) 60 °C e b) 90 °C.

5.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados no presente capítulo permitem extrair as seguintes conclusões:

- Com ajuda da cromatografia líquida de alta eficiência foi possível separar e estimar a quantidade de cada um dos produtos de oxidação do glicerol. Estes produtos são ácido mesoxálico, oxálico, tartrônico, glicérico, glicólico e fórmico.
- A distribuição de produtos apresentada evidencia que, independente do catalisador, o produto mais favorecido na rota eletrooxidativa do glicerol é o tartronato de potássio derivado da eletroxidação dos álcoois primários da molécula de glicerol, especialmente no caso do catalisador de Pd/C e Pt/C. No caso do Au/C, apesar do tartronato ainda ser o produto majoritariamente formado, é possível detectar proporções maiores de oxalato e mesoxalato de potássio derivados, o primeiro, da adsorção dissociativa da molécula de glicerol e o segundo da eletroxidação do álcool secundário.
- Em geral, o incremento da percentagem metálica no catalisador incrementa a percentagem de tartronato frente a outros produtos como o oxalato e mesoxalato. Isto ocorre porque nas camadas catalíticas mais grossas das menores percentagens metálicas, a obtenção de produtos “mais oxidados” é favorecida.

5. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL

- Finalmente, a temperatura não parece ter um efeito significativo sobre o mecanismo do processo eletroxidativo do glicerol, exceto no caso do ouro onde o mesoxalato e o oxalato parecem ser ligeiramente favorecidos em detrimento do tartronato, devido à maior energia disponível no sistema que pode favorecer a oxidação do álcool secundário e a adsorção dissociativa do glicerol.

A Figura 49 resume de forma esquemática todo o apresentado no presente capítulo.

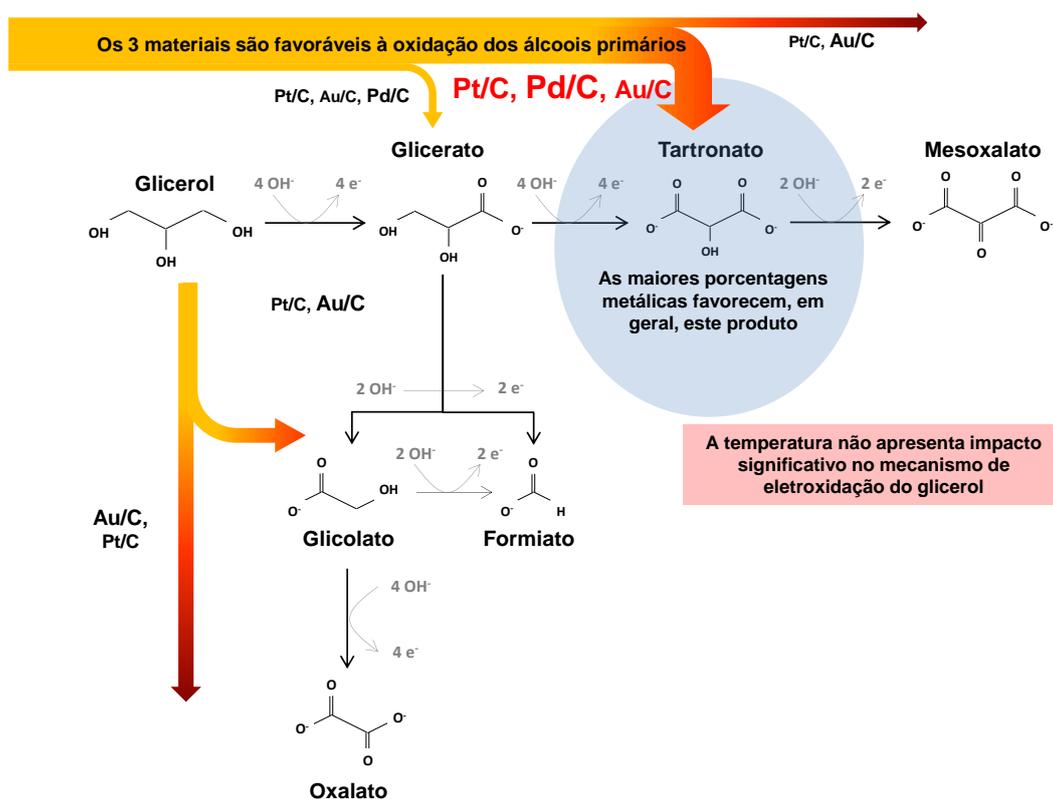


Figura 49. Representação esquemática do processo de eletroxidação do glicerol.

Capítulo 6
Conclusões gerais

6. CONCLUSÕES GERAIS

A presente dissertação de mestrado apresenta os primeiros resultados obtidos na linha de pesquisa de células a combustível do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos com o objetivo de desenvolver processos de síntese de catalisadores e rotinas de caracterização estrutural e eletroquímicas. Particularmente o foco deste trabalho foi a síntese de catalisadores monometálicos de Pt, Au e Pd suportados em C com diferentes porcentagens de metal, a caracterização estrutural dos materiais e a aplicação em uma célula a combustível de glicerol, com a análise dos produtos obtidos no processo eletroxidativo do glicerol. Do conjunto de resultados apresentados podem ser extraídas as seguintes conclusões gerais:

- É possível preparar catalisadores nanoparticulados de Pt, Pd e Au suportados sobre carbono com as cargas metálicas desejadas a partir de processos relativamente simples de redução química. Estes materiais apresentam uma distribuição homogênea sobre a superfície do catalisador com as clássicas facetas cristalinas correspondentes a um arranjo cúbico centrado na face. Em geral, a dispersão das nanopartículas decai com o incremento da porcentagem metálica no catalisador.
- Os três materiais se mostram ativos para eletrooxidar o glicerol. No entanto, o material que consegue eletrooxidar o glicerol a potenciais menores foi a platina, especialmente para a porcentagem metálica de 60% Pt/C, a qual apresentou a maior densidade de corrente nos estudos realizados na célula de vidro. Em termos de corrente, o catalisador mais interessante é o ouro, especialmente para a porcentagem metálica de 20% Au/C. Neste caso foi observada a melhor combinação entre atividade eletrocatalítica intrínseca e transporte das espécies envolvidas na eletroxidação do glicerol. Entretanto, os potenciais de partida são significativamente maiores que os da Pt devido à formação “tardia” dos óxidos sobre a superfície do Au. Finalmente, o Pd apresentou um desempenho intermediário em termos de potencial de partida do processo eletroxidativo e as menores densidades de corrente, se bem que este material é o que apresenta os maiores tamanhos de partícula e, portanto, a menor dispersão. Este fato pode mascarar a atividade eletrocatalítica intrínseca. A porcentagem que apresentou o melhor desempenho foi de 20% Pd/C.
- O comportamento mostrado na célula de vidro tem seu reflexo nos resultados na célula unitária. De fato, para o Au/C e o Pd/C os melhores resultados foram obtidos para as mesmas porcentagens metálicas. Já no caso da Pt/C, os melhores desempenhos são obtidos para porcentagens intermediárias de 30-40% Pt/C. Esta

diferença se explica pelo fato da realidade da célula unitária ser diferente. O transporte dos reagentes e produtos e o cruzamento do combustível se tornam influentes, especialmente este último se torna decisivo para abater o desempenho do catalisador 60% Pt/C. Em termos comparativos, o catalisador que apresenta a maior atividade na célula a combustível de glicerol direto é a platina e o ouro o menor desempenho, apenas apreciável para baixas voltagens de célula.

- A distribuição de produtos apresenta o tartronato potássico como o principal produto do processo eletrooxidativo do glicerol, independentemente do catalisador metálico utilizado, sem que exista uma influência considerável tanto da porcentagem de metal utilizada, quanto da temperatura na faixa estudada, o que indica que o mecanismo eletrooxidativo não é afetado por essas variáveis. Em função destes resultados pode-se concluir que as diferenças no desempenho eletroquímico não estão vinculadas às possíveis diferenças nos mecanismos de eletroxidação.

Capítulo 7
Recomendações

7. RECOMENDAÇÕES

Embora os resultados apresentados neste trabalho tenham sido promissores como ponto de partida da linha de trabalho das células a combustível, existem ainda possibilidades de melhorar ainda mais os resultados obtidos. Algumas recomendações para continuar o trabalho iniciado são listadas a seguir:

- Melhorar o método de síntese dos catalisadores de Au/C e Pd/C para obter distribuições de tamanho de partícula mais homogêneas e menores diferenças entre as porcentagens nominais e reais.
- Estudo mais amplo da influência da temperatura sobre o desempenho eletroquímico das células a combustível. Analisar o efeito de outras variáveis como o fluxo de combustível utilizado e a concentração de KOH no combustível.
- Avaliar o impacto que o desempenho do cátodo possui sobre o rendimento global da célula.
- Separar cada uma das contribuições (atividade catalítica e transporte de massa) vinculadas ao desempenho do processo de eletroxidação de glicerol na célula unitária.
- Avaliar a durabilidade dos catalisadores na célula unitária. Realizar ensaios de vida útil monitorando a distribuição dos produtos da célula em função do tempo.
- Partindo da base do catalisador de Pt/C ter sido o melhor material, estudar a possibilidade de trabalhar com materiais bimetálicos que permitam melhorar as propriedades intrínsecas desta para aumentar o desempenho eletroquímico. Alguns materiais recomendáveis são o Ru, Sn, Ni e Co com melhoras já demonstradas para outros álcoois. Analisar a influência da presença destes metais secundários sobre a distribuição de produtos.

Todas estas recomendações visam melhorar o desempenho nas células a combustível de glicerol direto e, de fato, algumas já estão sendo implementadas em novas linhas de trabalho.

Capítulo 8
Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691-698, 2011. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-82455166857&partnerID=40&md5=03bf04e7e7d1a99e4e697975eb5d2b9c> >.

ALBONETTI, S.; MAZZONI, R.; CAVANI, F. CHAPTER 1 Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. In: (Ed.). **Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation**: The Royal Society of Chemistry, 2015. p.1-39. ISBN 978-1-84973-823-1.

AMARAL, P. F. F. et al. Glycerol valorization: New biotechnological routes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 3, p. 179-186, 2009. ISSN 0960-3085. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308509000509> >.

ANDREANI, L.; ROCHA, J. D. Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 1-13, 2012. ISSN 0104-6632. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322012000100001&nrm=iso >.

ANGELUCCI, C. A. et al. The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt and Au in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 33, n. 0, p. 10-13, 2013. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248113001306> >.

ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 1-24, 2009. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003809> >.

ANTUNES, R. A. et al. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 6, p. 2945-2961, 2011. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310022470> >.

AVRAMOV-IVIĆ, M. et al. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 423, n. 1-2, p. 119-124, 1997. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072896047870> >.

BAMBAGIONI, V. et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol= = methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 241-251, 2009. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309001396> >.

BARBIR, F. **PEM fuel cells: theory and practice**. Academic Press, 2012. 518 ISBN 012398372X.

BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J. A Review of Catalytic Systems for Glycerol Oxidation: Alternatives for Waste Valorization. **Australian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 511-521, 2013. Disponível em: < <http://www.publish.csiro.au/paper/CH12514> >.

BEREZINA, N.; MARTELLI, S. M. CHAPTER 1 Bio-based Polymers and Materials. In: (Ed.). **Renewable Resources for Biorefineries**: The Royal Society of Chemistry, 2014. p.1-28. ISBN 978-1-84973-898-9.

BERGAMASKI, K. et al. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19271-19279, 2006/10/01 2006. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp063337h> >.

BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4183-4206, 2009/09/09 2009. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr9000995> >.

BOTT-NETO, J. L. et al. Au/C catalysts prepared by a green method towards C3 alcohol electrooxidation: A cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 735, n. 0, p. 57-62, 2014. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665714004494> >.

CALIMAN, J. et al. Performance of an alkaline direct glycerol fuel cell with different anode catalysts. EFC 2013 - Proceedings of the 5th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference, 2013. p.191-192.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001. ISSN 1615-6854. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G) >.

CGEE. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília, DF, Brasil: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos: 360 p. 2010.

CHEN, S. et al. Platinum nanoparticles supported on N-doped carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol to glyceric acid in a base-free aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, n. 40, p. 31566-31574, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA02112J> >.

CHENG, N. et al. An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p.

7246-7249, 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310008657>>.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111003595>>.

CLERICI, M. G.; KHOLDEEVA, O. A. **Liquid phase oxidation via heterogeneous catalysis: organic synthesis and industrial applications**. John Wiley & Sons, 2013. ISBN 1118356756.

COUTO, R. N.; LINARES, J. J. KOH-doped polybenzimidazole for alkaline direct glycerol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 486, n. 0, p. 239-247, 2015. ISSN 0376-7388. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815002094>>.

DE PAULA, J.; NASCIMENTO, D.; LINARES, J. Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 689-700, 2015/07/01 2015. ISSN 0021-891X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-015-0848-6>>.

DE PAULA, J.; NASCIMENTO, D.; LINARES, J. J. Electrochemical reforming of glycerol in alkaline PBI-based PEM reactor for hydrogen production. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, Special Issue. p.205-210.

DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 239-246, 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307006374>>.

DEMIREL, S. et al. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1-4, p. 637-643, 2007. ISSN 0926-3373. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306002207>>.

DIFIGLIO, C. Oil, economic growth and strategic petroleum stocks. **Energy Strategy Reviews**, v. 5, n. 0, p. 48-58, 2014. ISSN 2211-467X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X14000443>>.

DUPONT, J. et al. Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1258-1265, 2009. ISSN 1754-5692. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1039/B910806H>>.

EGGERT, G.; HEITBAUM, J. ON THE ANODIC OXIDATION OF GLYCEROL ON AU IN ALKALINE SOLUTIONS. *Extended Abstracts, Meeting - International Society of Electrochemistry*, 1983.

FALASE, A. et al. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 295-301, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612001363> >.

FERNÁNDEZ, P. S. et al. Platinum nanoparticles produced by EG/PVP method: The effect of cleaning on the electro-oxidation of glycerol. **Electrochimica Acta**, v. 98, n. 0, p. 25-31, 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613003745> >.

FERNÁNDEZ, P. S. et al. Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: Deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. **Electrochimica Acta**, v. 112, n. 0, p. 686-691, 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613017945> >.

FEROLDI, D.; BASUALDO, M. Description of PEM Fuel Cells System. In: BASUALDO, M. S.; FEROLDI, D., et al (Ed.). **PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems**: Springer London, 2012. cap. 2, p.49-72. (Green Energy and Technology). ISBN 978-1-84996-183-7.

FERREIRA JR, R. S.; JANETE GIZ, M.; CAMARA, G. A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 697, n. 0, p. 15-20, 2013. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665713001379> >.

FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, n. 1–2, p. 65-72, 1995. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002207289403648M> >.

FROTA, E.; PURGATTO, Â.; LINARES, J. J. **Pt/C, Au/C and Pd/C catalysts for alkaline-based direct glycerol fuel cells**. Chemical Engineering Transactions. 41: 253-258 p. 2014.

GARCIA, A. C. et al. Promotional Effect of Ag on the Catalytic Activity of Au for Glycerol Electrooxidation in Alkaline Medium. **ChemElectroChem**, p. n/a-n/a, 2015. ISSN 2196-0216. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201500022> >.

GERALDES, A. N. et al. Glycerol electrooxidation in alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 831-840, 2014. ISSN 0103-5053. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532014000500004&nrm=iso >.

GOMES, J.; PRATTA, P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electro-oxidation of 3-Carbon Alcohols and Its Viability for Fuel Cell Application. In: CORTI, H. R. e GONZALEZ, E. R. (Ed.). **Direct Alcohol Fuel Cells**: Springer Netherlands, 2014. cap. 4, p.79-98. ISBN 978-94-007-7707-1.

GOMES, J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96-105, 2011/06/01 2011. ISSN 1868-2529. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s12678-011-0039-0> >.

GOMES, J. F.; GASPAROTTO, L. H. S.; TREMILIOSI-FILHO, G. Glycerol electro-oxidation over glassy-carbon-supported Au nanoparticles: direct influence of the carbon support on the electrode catalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 25, p. 10339-10349, 2013. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP50280E> >.

GOMES, J. F. et al. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, n. 0, p. 154-161, 2013. ISSN 0021-9517. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951713000560> >.

GOUVEIA, L. **Microalgae as a Feedstock for Biofuels**. Springer, 2011. ISBN 3642179967.

GRIMES, P. G.; SEIBOLD, J. G. **Nontoxic liquid fuel cell** 1964.

HABIBI, E.; RAZMI, H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 16800-16809, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912019775> >.

HAMELIN, A. et al. Surface crystallographic dependence of voltammetric oxidation of polyhydric alcohols and related systems at monocrystalline gold-acidic aqueous interfaces. **Langmuir**, v. 8, n. 3, p. 975-981, 1992/03/01 1992. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/la00039a038> >.

HAN, X. et al. Numerical analysis of anion-exchange membrane direct glycerol fuel cells under steady state and dynamic operations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, p. 19767-19779, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914024859> >.

HANDBOOK, F. C. EG&G technical services. **Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206**, 2004.

HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. Large-Amplitude Controlled-Current Techniques. In: KISSINGER, P. e HEINEMAN, W. R. (Ed.). **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. New York: CRC Press, 1996. cap. 4, p.127-139.

HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. CRC press, 2002. ISBN 142004155X.

HOU, H. et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 7172-7176, 2008. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990801152X> >.

HOU, H. et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 95-99, 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308006502> >.

HOU, H. et al. Synthesis and characterization of a new anion exchange membrane by a green and facile route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11955-11960, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911015266> >.

IEA. **Key World Energy Statistics 2014**. International Energy Agency. Paris, France. 2014

ILIE, A. et al. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 4965-4971, 2011. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311003570> >.

INZELT, G. Kinetics of Electrochemical Reactions. In: SCHOLZ, F.; BOND, A. M., *et al* (Ed.). **Electroanalytical Methods**: Springer Berlin Heidelberg, 2010. cap. 3, p.33-53. ISBN 978-3-642-02914-1.

JANSSEN, M.; MULLER, C.; VOGT, D. Recent advances in the recycling of homogeneous catalysts using membrane separation. **Green Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2247-2257, 2011. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15264E> >.

JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 8, p. 1129-1132, 2010. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110002432> >.

KALCHEVA, S.; IOTOV, P. Comparative mechanistic studies on the oxidation of aromatic and aliphatic hydroxyl derivatives in an alkaline medium at preanodized Pt, Au and Pt/Au electrodes in presence of redox mediators. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 369-380, 1999. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033272485&partnerID=40&md5=c2616023e6a6468bc08307ee3f4775a1> >.

KARIMI, S. et al. A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 22, 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2012/828070> >.

KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15320J> >.

KAWASE, M.; OTAKA, M. Removal of H₂S using molten carbonate at high temperature. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2706-2712, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84886094716&partnerID=40&md5=952c42dd22b3184c17f64a4de1badbf> >.

KIM, K.; HAN, J. I. Carbon-supported bimetallic Pd–Ir catalysts for alkaline sulfide oxidation in direct alkaline sulfide fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2015a. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84928627838&partnerID=40&md5=200d1f647c75632cb89f0d8bd72c820f> >.

KIM, K.; HAN, J. I. Heteropolyacids as anode catalysts in direct alkaline sulfide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 7, p. 2979-2983, 2015b. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84922367737&partnerID=40&md5=ae27950c5496c36bade807a46104fffe> >.

KIMURA, H. et al. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, n. 2, p. 217-228, 1993. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X90800113> >.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109000872> >.

KISS, A. A.; IGNAT, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. **Applied Energy**, v. 99, n. 0, p. 146-153, 2012. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912003054> >.

KRISHNANKUTTY, N.; VANNICE, M. A. Palladium Carbide Formation in Pd/C Catalysts and its Effect on Adsorption, Absorption and Catalytic Behavior. **MRS Online Proceedings Library**, v. 368, p. null-null, 1994. ISSN null. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-368-81> >. Acesso em: 1994.

KUMAR, R. et al. Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity generation: A review. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 8, p. 1048-

1067, 2015. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84930377796&partnerID=40&md5=841b53a26ae738f3e7e77b08f6769485> >.

KWON, Y. et al. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012/05/04 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cs200599g> >.

KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 13, p. 5420-5424, 2010/07/01 2010. ISSN 0003-2700. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ac101058t> >.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176-1185, 2011. ISSN 1867-3899. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201100023> >.

LAM, B. T. X. et al. Preparation of PdAg and PdAu nanoparticle-loaded carbon black catalysts and their electrocatalytic activity for the glycerol oxidation reaction in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 297, p. 149-157, 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315301361> >.

LAMY*, C.; COUTANCEAU, C. Chapter 1 Electrocatalysis of Alcohol Oxidation Reactions at Platinum Group Metals. In: (Ed.). **Catalysts for Alcohol-Fuelled Direct Oxidation Fuel Cells**: The Royal Society of Chemistry, 2012. p.1-70. ISBN 978-1-84973-405-9.

LARMINIE, J.; DICKS, A.; MCDONALD, M. S. **Fuel cell systems explained**. Wiley New York, 2003.

LEITE, R. C. D. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos CEBRAP**, n. 78, p. 15-21, 2007. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-38049110409&partnerID=40&md5=cd3468cbcd5e2d6b77034842ecd502a8> >.

LI, Q. et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 5, p. 449-477, 2009. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000100> >.

LIN, Y.-C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2678-2700, 2013. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912027498> >.

LINARES, J. J., NUNES COUTO, R. KOH-doped polybenzimidazole for alkaline direct glycerol fuel cells. **Submitted to the Journal of Membrane Science**, 2014.

LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. **Electrocatalysis**. John Wiley & Sons, 1998. 400 ISBN 0471246735.

LOBATO, J. et al. Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1–2, p. 351-362, 2006. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806000822> >.

MARCHIONNI, A. et al. Electrooxidation of Ethylene Glycol and Glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C Anodes in Direct Alcohol Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 6, n. 3, p. 518-528, 2013. ISSN 1864-564X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200866> >.

MARSHALL, A. T.; GOLOVKO, V.; PADAYACHEE, D. Influence of gold nanoparticle loading in Au/C on the activity towards electrocatalytic glycerol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 370-378, 2015. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614024165> >.

MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 12, p. 4549-4553, 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611003033> >.

MATHIAS, M. F. et al. Diffusion media materials and characterisation. In: (Ed.). **Handbook of Fuel Cells**: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. ISBN 9780470974001.

MATSUOKA, K. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, n. 0, p. 27-31, 2005. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305002302> >.

MCLAREN, A. C. **Transmission electron microscopy of minerals and rocks**. Cambridge University Press, 2005. ISBN 0521359430.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981-989, 2012. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111004709> >.

MENG, X. et al. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. **Renewable Energy**, v. 34, n. 1, p. 1-5, 2009. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148108001468> >.

MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1–2, p. 1-35, 2011. ISSN 0376-7388. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811003085> >.

MODESTOV, A. D. et al. MEA for alkaline direct ethanol fuel cell with alkali doped PBI membrane and non-platinum electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 502-506, 2009. ISSN 0378-7753. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308023045> >.

MUNNINGS, C.; GIDDEY, S.; BADWAL, S. Direct Carbon Fuel Cells: An Ultra-Low Emission Technology for Power Generation. In: (Ed.). **Materials Views**, 2014.

NASCIMENTO, A. P.; LINARES, J. J. Performance of a direct glycerol fuel cell using KOH doped polybenzimidazole as electrolyte. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 509-516, 2014. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84898716001&partnerID=40&md5=eb3cba30a2b41a61ddd9842bfd37ad5f> >.

OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium - Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56-62, 2013a. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84879490449&partnerID=40&md5=9c31d1d2dd0eb7459255abafb1cc26df> >.

OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, n. 0, p. 56-62, 2013b. ISSN 1572-6657. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571300252X> >.

OLIVEIRA, V. L. et al. Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 117, n. 0, p. 255-262, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023608> >.

ONU. KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK

CONVENTION ON CLIMATE CHANGE 1998.

PADAYACHEE, D. et al. Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 398-407, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613025401> >.

PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1992-1998, 2009. ISSN 0013-4686.

PÉREZ-HERRANZ, V.; GUIÑÓN, J.; GARCÍA-ANTÓN, J. **Ingeniería Electroquímica**. Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV-97.897 1997.

PEUCKERT, M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 12, p. 2481-2486, 1985/06/01 1985. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/j100258a012> >.

PINHEIRO, A. L. N. et al. Electrocatalysis on Noble Metal and Noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2003. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0742274034&partnerID=40&md5=4c89375d6b933464cb2d96f6151e112d> >.

QI, J. et al. Electrocatalytic selective oxidation of glycerol to tartronate on Au/C anode catalysts in anion exchange membrane fuel cells with electricity cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 360-368, 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314001337> >. Acesso em: 2014/8//.

RAGSDALE, S. R.; ASHFIELD, C. B. Direct-Glycerin Fuel Cell for Mobile Applications. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1847-1854, October 3, 2008 2008. Disponível em: < <http://ecst.ecsdl.org/content/16/2/1847.abstract> >.

RODRIGUES DE OLIVEIRA, F. E. **Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Nanopartículas com Estruturas do Tipo Core-Shell e Hollow para a Redução de O₂**. 2012. (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

ROQUET, L. et al. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694E0190Y> >.

SHI, X.; SIMPSON, D. E.; ROY, D. The role of chemisorbed hydroxyl species in alkaline electrocatalysis of glycerol on gold. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11432-11444, 2015. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00313J> >.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, n. 0, p. 40-49, 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003894> >.

SMITH, F. **Industrial applications of X-ray diffraction**. CRC Press, 1999. ISBN 0824719921.

SOBOLEVA, T. et al. On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 2, p. 375-384, 2010/02/24 2010. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/am900600y> >.

SOLOVEICHIK, G. L. Liquid fuel cells. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 1399-1418, 2014. ISSN 2190-4286.

SOPIAN, K.; WAN DAUD, W. R. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, v. 31, n. 5, p. 719-727, 2006. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148105002454> >.

THACKER, R. A simple procedure for making Hg\HgO reference electrodes. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 3, p. 180, 1968/03/01 1968. ISSN 0021-9584. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ed045p180> >.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Quimica Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-23744461064&partnerID=40&md5=83d9e2551e77634804182fa0597efd66> >.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013. ISSN 1984-6835. Disponível em: < <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/368/286> >.

VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. **Fuel Cells**, v. 5, n. 2, p. 187-200, 2005. ISSN 1615-6854. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/fuce.200400045> >.

VILLA, A.; CAMPIONE, C.; PRATI, L. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. **Catalysis Letters**, v. 115, n. 3-4, p. 133-136, 2007/06/01 2007. ISSN 1011-372X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-007-9077-x> >.

VILLA, A. et al. Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 5, p. 1403-1412, 2015/05/19 2015. ISSN 0001-4842. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ar500426g> >.

WALTER, A. et al. Brazilian sugarcane ethanol: developments so far and challenges for the future. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 3, n. 1, p. 70-92, 2014. ISSN 2041-840X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/wene.87> >.

WANG, D. et al. Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 23, p. 8617-8622, 2008/06/01 2008. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp800805e> >.

WANG, H.; PARK, J. D.; REN, Z. J. Practical energy harvesting for microbial fuel cells: A review. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 3267-3277, 2015. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84925012687&partnerID=40&md5=2b2efb1052ac620c3890478572288ccc> >.

WANG, K. Y.; CHUNG, T.-S. Fabrication of polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes for removal of chromate. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 307-315, 2006. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806002341> >.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245-4270, 2004/10/01 2004. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr020730k> >.

XING, B.; SAVADOGO, O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI). **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 10, p. 697-702, 2000. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248100001077> >.

XU, C.; SHEN, P. K. Novel Pt/CeO₂/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2238-2239, 2004. ISSN 1359-7345. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B408589B> >.

XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, v. 263, n. 1-2, p. 1-29, 2005. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805003571> >.

YALDAGARD, M.; JAHANSHAH, M.; SEGHATOLESLAMI, N. Carbonaceous Nanostructured Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Electrocatalysts: A Review. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. Vol.03No.04, p. 33, 2013. Disponível em: < <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=40507> >.

YE, S. CO-tolerant Catalysts. In: ZHANG, J. (Ed.). **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers**: Springer London, 2008. cap. 16, p.759-834. ISBN 978-1-84800-935-6.

YILDIZ, G.; KADIRGAN, F. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol: I . Behavior of Palladium Electrode in Alkaline Medium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 3, p. 725-730, March 1, 1994 1994. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/141/3/725.abstract> >.

ZARRIN, H. et al. High performance porous polybenzimidazole membrane for alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18405-18415, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914024756> >.

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 40-48, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84857779364&partnerID=40&md5=82f5d5808762413c5926f2496a0f1afa> >.

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11, p. 9393-9401, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912006209> >.

ZHANG, Z. et al. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, n. 0, p. 29-39, 2013. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313000659> >.

ZHANG, Z. et al. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 29-39, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84874379674&partnerID=40&md5=79435b687633874e90808e5232102a81> >.

ZHANG, Z. et al. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, n. 0, p. 871-878, 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313006437> >.

ZHANG, Z. et al. Cogeneration of electricity and valuable chemicals: Electrocatalytic oxidation of glycerol in anion-exchange membrane fuel cell. AICHE 2012 - 2012 AICHE Annual Meeting, Conference Proceedings, 2012.

ZHAO, F.; SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1926-1939, 2009. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B819866G> >.

ZHAO, Z. et al. Volcano-shape glycerol oxidation activity of palladium-decorated gold nanoparticles. **Chemical Science**, v. 5, n. 10, p. 3715-3728, 2014. ISSN 2041-6520. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4SC01001A> >.

ZHOU, C.-H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B707343G> >.

ZOPE, B. N. et al. Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis. **Science**, v. 330, n. 6000, p. 74-78, October 1, 2010 2010. Disponível em: < <http://www.sciencemag.org/content/330/6000/74.abstract> >.