



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SELETIVOS PARA A
ELETROXIDAÇÃO DE GLICEROL EM REFORMADORES
ELETROQUÍMICOS**

JOÃO BRUNO COSTA SANTOS

PROF. DR. JOSÉ JOAQUÍN LINARES LEÓN

BRASÍLIA, DF
2020



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SELETIVOS PARA A
ELETROXIDAÇÃO DE GLICEROL EM REFORMADORES
ELETROQUÍMICOS**

JOÃO BRUNO COSTA SANTOS

**Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília – UnB
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Doutor em Química.**

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ JOAQUÍN LINARES LEÓN

BRASÍLIA, 2020

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **João Bruno Costa Santos**, matrícula nº **16/0095352**, intitulada “***Desenvolvimento de catalisadores seletivos para a eletroxidação de glicerol em reformadores eletroquímicos***”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 28 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. José Joaquin Linares Leon
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Marly Eiko Osugi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Flávio Colmati Junior
Membro Titular (IQ/UFG)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 28 de fevereiro de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese à instituição que é a base da minha vida: a minha família.

A meu pai, Mauro Santos que dignamente sempre me apresentou o caminho da honestidade e da persistência, muitas das vezes renunciando seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

Aos meus irmãos mais novos, Thiago, Júlia e Larissa, por sempre terem me visto como um ponto de referência em suas vidas. Ter percebido isso me motivou ainda mais a estudar e não lhes decepcionar.

Aos meus avós maternos Maria de Lourdes (*in memorian*) e João da Cruz por todo amor e carinho que sempre tiveram comigo, me acolhendo prontamente na cidade de Brasília, fazendo com que pudesse desenvolver minhas atividades de pesquisa com absoluta tranquilidade. Guardarei vocês para sempre em meu coração. Sem vocês teria sido muito mais difícil chegar aqui.

À Rosely Ribeiro, minha namorada, que me incentivou e auxiliou em todos os momentos nessa longa caminhada. Agradeço a paciência e compreensão nos momentos em que tive que ter total dedicação a esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ter me abençoado todos os dias da minha vida, iluminando o meu caminho e sempre me dando força e saúde para seguir em frente com meus objetivos.

Ao meu orientador e amigo Dr. José J. Linares, uma das melhores pessoas que conheci na vida, sempre disposto a orientar com total paciência e dedicação, sem vaidades. Muito obrigado por ter sido realmente um orientador nos vários momentos que precisei.

Ao grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Rudy Crisafulli, Suzana Marcionilio, Vanine de Barros e Caroline Vieira.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de Brasília em que fui aluno nas matérias ministradas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Situação energética no mundo.....	3
2.2. Situação energética no Brasil.....	5
2.3. Biocombustíveis	6
2.4. O glicerol.....	7
2.5. O hidrogênio e seu papel no cenário energético	8
2.6. Eletrólise da água.....	9
2.7. Reforma eletroquímica	11
2.7.1. Estado da arte da reforma eletroquímica do glicerol	13
2.7.2. O eletrocatalisador na reforma eletroquímica dos álcoois.....	14
2.7.3. A eletrocatalise na eletroxidação do glicerol.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1. Síntese dos catalisadores	19
3.1.1. Instalações experimentais da etapa de síntese	19
3.1.2. Produtos utilizados na síntese dos eletrocatalisadores	19
3.1.3. Procedimentos operacionais para síntese dos eletrocatalisadores.....	21
3.2. Técnicas analíticas para caracterização dos eletrocatalisadores	31
3.2.1. Análises termogravimétricas	31
3.2.2. Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia.....	32
3.2.3. Difração de Raios-X	32
3.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão	33

3.3. Desempenho eletroquímico dos catalisadores	34
3.3.1. Instalações eletroquímicas experimentais	34
3.3.2. Produtos utilizados nas análises eletroquímicas	37
3.3.3. Procedimentos operacionais das análises eletroquímicas	38
3.3.4. Técnicas eletroquímicas utilizadas	40
3.4. Identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação do glicerol	43
3.4.1. Instalação experimental da análise de distribuição dos produtos da eletroxidação	43
3.4.2. Produtos utilizados na identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação	43
3.4.3. Procedimento operacional para identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação	44
3.4.4. Técnica analítica utilizada na identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Síntese e caracterização dos electrocatalisadores	45
4.1.1. Análise termogravimétrica	45
4.1.2. Composição dos catalisadores por Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia	46
4.1.3. Análise de difração de raio-X	47
4.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores	53
4.2.1. Ensaios na célula de vidro de três eletrodos	53
4.2.2. Ensaios na célula unitária	63
4.3. Identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação do glicerol	68
5. CONCLUSÕES	72
6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
7. APÊNDICE	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Propan-1,2,3-triol.	1
Figura 2. Consumo mundial de energia. ^{2,3}	3
Figura 3. Incremento nos níveis de CO ₂ atmosféricos no planeta desde 1990 até o presente (referenciado ao mês de junho). ¹⁰	4
Figura 4. Matriz energética brasileira em 2018. ¹⁴	5
Figura 5. Representação da reação de transesterificação.	7
Figura 6. Representação esquemática da economia do hidrogênio (Fonte: http://geoemcontexto.blogspot.com/ , acessado no dia 09/07/2018).....	9
Figura 7. Esquema básico de um reformador eletroquímico (Fonte: autoria própria).	11
Figura 8. Representação esquemática das voltagens de célula necessárias para eletrólise da água e para a eletrólise de um álcool ou reforma eletroquímica. (Fonte: autoria própria)	12
Figura 9. Representação esquemática da camada catalítica em um eletrodo de célula a combustível. ⁸⁷	15
Figura 10. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pt/C.....	22
Figura 11. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Au/C.....	22
Figura 12. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pd/C.....	23
Figura 13. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores bimetálicos de Pt e Bi.	24
Figura 14. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pt ₃ Sb/C.....	24
Figura 15. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de Pt ₃ Ru/C e Pt ₃ Ag/C.	25
Figura 16. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de Au ₃ Bi/C, Au ₃ Sb/C e Au ₃ Ag/C.....	27
Figura 17. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Au ₃ Ru/C.....	28
Figura 18. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de Pd ₃ Bi/C e Pd ₃ Sb/C.....	29
Figura 19. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de Pd ₃ Ag/C e Pd ₃ Ru/C.	30
Figura 20. Foto do microscópio utilizado para realizar as medidas de MET	33
Figura 21. Desenho esquemático de uma célula de vidro de três eletrodos.....	34
Figura 22. Eletrodo de trabalho utilizado de carbono reticulado vítreo revestido em Teflon.....	35
Figura 23. Desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho	35
Figura 24. Imagem da célula unitária utilizada.....	36
Figura 25. Esquema da instalação experimental utilizada para a célula unitária	37
Figura 26. Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear (VL) e cíclica (VC) e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de VL e VC. ⁸⁷	41
Figura 27. Curva corrente-tempo e potencial-tempo de um processo cronopotenciométrico. ⁸⁷	42
Figura 28. Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico. ⁸⁷	42
Figura 29. Termogramas, em atmosfera de ar, dos diferentes catalisadores preparados.	45
Figura 30. Difratomogramas dos diferentes catalisadores preparados: (A) Pt/C, (B) Pd/C e (C) Au/C e seus respectivos bimetálicos.....	48
Figura 31. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pt em KOH 1 mol L ⁻¹	53

Figura 32. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Au em KOH 1 mol L ⁻¹	54
Figura 33. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pd em KOH 1 mol L ⁻¹	55
Figura 34. Voltamogramas para a eletroxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Pt em glicerol e KOH 1 mol L ⁻¹	57
Figura 35. Voltamogramas para a eletroxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Au em 1 mol L ⁻¹ glicerol e KOH.	59
Figura 36. Voltamogramas para a eletroxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Pd em 1 mol L ⁻¹ glicerol e KOH.	60
Figura 37. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pt a 0,726 V.	61
Figura 38. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Au a 0,726 V.	62
Figura 39. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pd a 0,726 V.	62
Figura 40. Imagens de MET para os diferentes catalisadores submetidos a análise eletroquímica em célula unitária	63
Figura 41. Curvas de polarização dos catalisadores selecionados.	65
Figura 42. Consumo de energia para os diferentes catalisadores	66
Figura 43. Medidas cronoamperométricas dos diferentes catalisadores nas temperaturas de 30°C e 90°C e constante de degradação para cada material.....	67
Figura 44. Curvas de Analíticas: (A) Ácido Fórmico, (B) Ácido Glicólico, (C) Ácido Glicérico, (D) Ácido Glicóxico, (E) Ácido Lático, (F) Ácido Mesoxálico, (G) Ácido Oxálico, (H) Ácido Tartrônico.....	68
Figura 45. Distribuição percentual dos produtos da eletroxidação do glicerol.	70
Figura 46. Porcentagem de eletroxidação do glicerol para cada catalisador analisado.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de eletrolisadores com suas características ⁴¹	10
Tabela 2. Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt, Au e Pd, Pt ₃ Bi, Pt ₃ Sb, Pt ₃ Ru, Pt ₃ Ag, Au ₃ Bi, Au ₃ Sb, Au ₃ Ru, Au ₃ Ag, Pd ₃ Bi, Pd ₃ Sb, Pd ₃ Ru, Pd ₃ Ag suportados em carbono.	20
Tabela 3. Produtos utilizados nas análises físico-químicas.....	21
Tabela 4. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.	37
Tabela 5. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula unitária.	38
Tabela 6. Produtos usados na preparação das soluções padrões.....	44
Tabela 7. Composição real dos catalisadores	45
Tabela 8. Porcentagem metálica dos diferentes catalisadores.	47
Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos obtidos da aplicação da equação de Scherrer referentes ao pico (220) dos diferentes catalisadores sintetizados.	49
Tabela 10. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Pt obtida a partir dos difratogramas.....	50
Tabela 11. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Au obtida a partir dos difratogramas.....	51
Tabela 12. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Pd obtida a partir dos difratogramas.....	52
Tabela 13. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Pt.	57
Tabela 14. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Au.	59
Tabela 15. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Pd	60
Tabela 16. Velocidade de decaimento da densidade de corrente para os diferentes materiais na região linear (em 10 ⁵ h ⁻¹).....	62
Tabela 17. Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores utilizados nos ensaios em célula unitária determinadas por MET.	64

LISTA DE ABREVIATURAS

Anfavea	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
EPE	Empresa de Pesquisas Energéticas
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MME	Ministério de Minas e Energia
MLO	<i>Mauna Loa Observatory</i>
NOAA	<i>National Atmospheric and Oceanic Administration</i>
SIO	<i>Scripps Institution of Oceanography</i>
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i>
Tep	Tonelada equivalente de petróleo

RESUMO

Este trabalho foca na preparação, caracterização e aplicação de eletrocatalisadores para reforma eletroquímica de glicerol visando maximizar o desempenho, a estabilidade e a seletividade da eletroxidação do glicerol. Para isto, a partir dos catalisadores monometálicos, Pt/C, Au/C e Pd/C e se propõe sua modificação mediante a adição de metais auxiliares (Bi, Sb, Ag e/ou Ru). Estes foram preparados por redução química com borohidreto de sódio (NaBH_4), resultando em materiais nanoparticulados. Os catalisadores preparados foram caracterizados inicialmente mediante análise termogravimétrica, difração de raios-x e espectroscopia de raios-x. Os estudos eletroquímicos preliminares em célula de vidro de três eletrodos apontaram os catalisadores bimetálicos $\text{Pt}_3\text{Bi/C}$, PtBi/C , $\text{Pd}_3\text{Bi/C}$ e $\text{Au}_3\text{Ag/C}$ como os catalisadores mais ativos e estáveis. Com base nesses estudos, promoveu-se então a reforma eletroquímica destes catalisadores, a 30°C e 90°C , sendo comparados com os respectivos materiais monometálicos, usados como referência. Percebeu-se que quando são colocados os metais auxiliares aos catalisadores monometálicos, o desempenho eletroquímico é aprimorado, reduzindo-se a demanda de energia para a produção de gás hidrogênio. Avaliou-se a performance em eletrólise de longa duração (24 h) visando uma eventual aplicação prática de máxima conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado. Em termos de decaimento de corrente, os materiais de $\text{Pd}_3\text{Bi/C}$ e $\text{Au}_3\text{Ag/C}$ se apresentaram mais estáveis. Já para a seletividade, percebeu-se que a presença de um metal auxiliar altera significativamente a distribuição de produtos da eletroxidação do glicerol. O Bi adicionado a Pt e Pd conduziu a um aumento na seletividade em relação aos carboxilatos C_3 , onde a maior seletividade foi obtida a 30°C levando a uma maior formação de ácido tartrônico, de até 84%. Quando a temperatura é aumentada, percebe-se a formação de produtos mais oxidados ou até mesmo a quebra da ligação C-C, formando uma maior quantidade de ácido oxálico, fórmico e mesoxálico, mas ainda assim com maior seletividade para o ácido tartrônico. Por outro lado, a Ag quando adicionado a Au, percebe-se uma distribuição de produtos mais complexa, apontando uma maior seletividade para a formação de ácido oxálico e fórmico. Em função dos resultados apresentados, conclui-se que o Bi é o metal auxiliar com efeito promotor mais adequado com um triplo efeito: i) melhora no desempenho, ii) melhora na estabilidade na eletrólise de longa duração, e iii) melhora na seletividade, favorecendo-se a formação do ácido tartrônico como produto maioritário.

Palavras-chave: Glicerol, eletrocatalisadores, reforma eletroquímica

ABSTRACT

This study focuses on the preparation, characterization and application of electrocatalysts for electrochemical reforming of glycerol, aiming to maximizing the performance, stability and selectivity of the glycerol electrooxidation. The reference monometallic materials (Pt/C, Au/C and Pd/C) are modified by auxiliary metals (Bi, Sb, Ag and/or Ru). The materials were prepared by chemical reduction with sodium borohydride (NaBH₄) leading to nanoparticulated materials. They were initially characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Preliminary electrochemical analysis in a three-electrode glass cell concluded that the most active and stable catalysts were Pt₃Bi/C, PtBi/C, Pd₃Bi/C e Au₃Ag/C. Thus, these materials were tested in a glycerol electroreformer at 30 and 90 °C, observing an enhanced electrochemical performance compared to the monometallic materials. This brings the benefit of a drop in the energy demand for production of hydrogen gas. The long-term electrolysis performance (24 h) was also assessed, pursuing a practical application of maximum glycerol conversion to more added value products. Pd₃Bi/C and Au₃Ag/C presented the lowest current drop throughout the experiment. In terms of selectivity, the presence of the auxiliary metals alters the product distribution of the glycerol electrooxidation. Bismuth, when added to Pt and Pd, leads to an increase in the selectivity towards the formation of C₃ carboxylates. The maximum selectivity was attained at 30 °C for tartronic acid (up to 84%). When the temperature is increase, more oxidized products and even the scission of C-C bonds is favored, leading to higher percentages of oxalic, formic and mesoxalic acid. Notwithstanding, tartronic acid still is the most abundant product. On other hand, when Ag is added to Ag, the product distribution becomes more complex, appearing oxalic and formic acid as the preferential products. Thus, from the presented results, Bi is postulated as the most adequate promotional metal with a triple effect: i) performance enhancement, ii) stability enhancement for long-term experiments, and iii) improvement in the selectivity, favoring the formation of tartronic acid as the primary product.

Keyword: Glycerol, electrocatalysts, electrochemical reforming

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O glicerol, nome comercial dado ao propan-1,2,3-triol, apresentado na Figura 1, é um tri-álcool que vem apresentando um crescimento acelerado em sua produção ao longo dos anos pois trata-se de um subproduto do processo de produção de biodiesel. Este é um dos principais biocombustíveis usados no território nacional, juntamente com o etanol. É sintetizado mediante uma reação de transesterificação a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool de cadeia curta.

Nesse processo são utilizadas diferentes espécies oleaginosas como soja, mamona, dendê, girassol, sebo bovino ou suíno sendo essas duas últimas matérias-primas de origem animal. A diferença estrutural é que as matérias-primas vegetais são derivadas de ácidos graxos insaturados, sendo líquidas a temperatura ambiente. Já as matérias primas de origem animal, são derivados de ácidos graxos saturados, sendo sólidos a temperatura ambiente. Essas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do biodiesel produzido em regiões com diferentes climas.¹ O outro reagente de partida de reação de transesterificação é um álcool e geralmente utiliza-se o metanol ou etanol anidro, sendo o primeiro mais utilizado por apresentar melhor rendimento, porém no Brasil o mais utilizado é o segundo devido a oferta e custo da matéria-prima.²

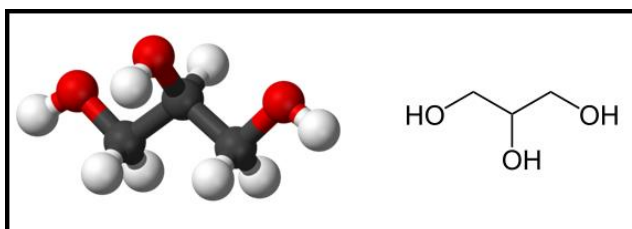


Figura 1. Propan-1,2,3-triol.

O volume de glicerol gerado na reação de transesterificação atualmente é muito superior a quantidade que as indústrias que tradicionalmente utilizam-no como matéria prima, tais como as agroalimentares, farmacêuticas e cosméticas. Um outro fator que dificulta sua utilização nessas indústrias é o fato desse glicerol, advindo da indústria do biodiesel ser impuro, havendo a necessidade de um eficaz e dispendioso processo de purificação. Com esse cenário de saturação de glicerol nas indústrias, há uma demanda por pesquisas que visem um melhor aproveitamento do produto gerado.

O cenário dos biocombustíveis vem sendo construído em anos recentes, já que a política de governo do Brasil passou a incentivar com maior veemência o desenvolvimento destes, minimizando impactos ambientais. Esta política tem como objetivo de cumprir acordos ambientais globais, além de diminuir a dependência do país em relação as variações e instabilidade de oferta do petróleo. Essa postura faz com que o país diminua significativamente a quantidade de dióxido de

carbono (CO₂) emitido por fontes não renováveis, além de se tornar menos vulnerável as crises energéticas que os grandes países produtores de petróleo sofrem provenientes de conflitos sócio-políticos.

Em particular, o biodiesel passou a apresentar um crescimento expressivo a partir de 2005 e é esperado que continue em função das políticas de inserção que exigem cada vez mais uma maior porcentagem no diesel para automóveis. A problemática do glicerol é especialmente evidente na região centro-oeste do Brasil, já que é a região que apresenta maior produção de biodiesel no país.

Esse glicerol pode ser aproveitado através da sua oxidação. Nesse caso são produzidos outros compostos oxigenados como o ácido glicérico, ácido tartrônico, entre outros. Podem ser utilizados métodos baseados no uso de fortes oxidantes como o permanganato de potássio ou o ácido crômico. Entretanto, esse processo gera uma quantidade considerável de resíduos de difícil tratamento, inviabilizando essa rota. Um outro método que pode ser utilizado visando o aproveitamento do glicerol que tem apresentado resultados satisfatórios em termos de conversão e seletividade é a catálise heterogênea. Esse processo é baseado no uso de catalisadores sólidos como a platina, o ouro e o paládio. Essa rota fez com que o glicerol pudesse ser utilizado de diferentes formas, como a reforma eletroquímica.

No processo de reforma eletroquímica além de promover a oxidação do glicerol, há também a geração de gás hidrogênio de alta pureza a partir da redução da água. Portanto, além de gerar os produtos de oxidação com maior valor de mercado, há também a geração desse gás que pode ser aproveitado energeticamente, sendo teoricamente estimulante o desenvolvimento do sistema. Entretanto, a utilização dos catalisadores apresentados produz uma ampla variedade de produtos oxidados, fazendo com que houvesse a necessidade de um complexo sistema de separação visando a obtenção desses produtos com alto grau de pureza. Uma possível solução é a melhora na seletividade do processo reativo através da modificação na formulação do catalisador, por meio da adição de metais auxiliares que podem direcionar a eletroxidação do glicerol para a formação preferencial de produtos específicos. Esse processo é especialmente seletivo em meio alcalino e tem como componentes básicos os eletrodos, onde ocorrem as reações eletroquímicas e o eletrólito, substância que permite o transporte de íons gerados ou consumidos nas reações.

Por estas razões apresentadas, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de eletrocatalisadores seletivos e posterior uso em reformadores eletroquímicos para a eletroxidação do glicerol em meio alcalino, visando uma melhora no desempenho, na estabilidade e, fundamentalmente, na seletividade dos produtos obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Situação energética no mundo

O aumento da população mundial associado ao avanço da tecnologia vem aumentando significativamente a demanda e, conseqüentemente, o consumo de energia anual, como fica evidenciado na Figura 2, conforme dados do site de consultoria Enerdata e da British Petroleum, em Mtep X ano.^{3,4} A tep, tonelada equivalente de petróleo, é utilizada na comparação do poder calorífico de diferentes formas de energia com o petróleo.⁵ Segundo estudo da Organização das Nações Unidas, a população mundial no momento é de 7,7 bilhões de habitantes, com uma estimativa de 11 bilhões no ano de 2100.⁶ Esse cenário justifica a necessidade de diversificação das fontes de produção de energia já que essa tendência intensificará o consumo de energia nos próximos anos. A busca por fontes alternativas de energia é necessária, visto que a matriz energética mundial é baseada em combustíveis fósseis. O petróleo, carvão e gás natural representa 86,5% das fontes de produção de energia do planeta no momento.⁷

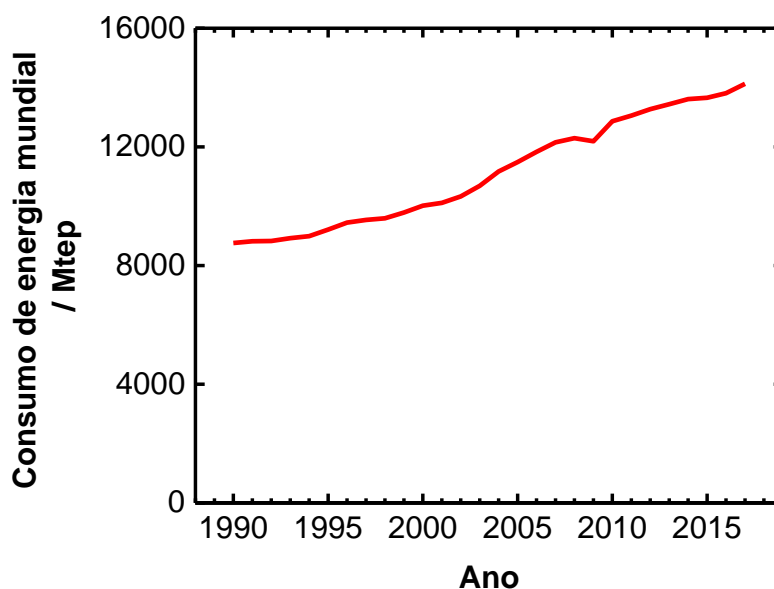


Figura 2. Consumo mundial de energia.^{2,3}

Portanto, há motivos tanto socioeconômico, quanto ambiental, que justificam a necessidade de diversificação de fontes energéticas. Do ponto de vista socioeconômico, a instabilidade política dos principais países produtores impacta negativamente na economia de países consumidores.⁸ Do ponto de vista ambiental, há uma necessidade evidente de redução de emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), provenientes da queima de combustíveis fósseis,⁹ impactando diretamente na temperatura média do planeta. A Figura 3 apresenta o significativo aumento na emissão mundial de CO₂ desde 1990, referidos ao mês de

junho, feitas por duas instituições científicas no *Mauna Loa Observatory* (MLO), na Ilha Grande do Havaí, EUA: *National Atmospheric and Oceanic Administration* (NOAA) e *Scripps Institution of Oceanography* (SIO).¹⁰ Também é necessário considerar que acordos internacionais foram assinados com metas ambiciosas com o objetivo de resolver esse paradigma, como o Protocolo de Kyoto em 1997 e o Acordo de Paris em 2015.

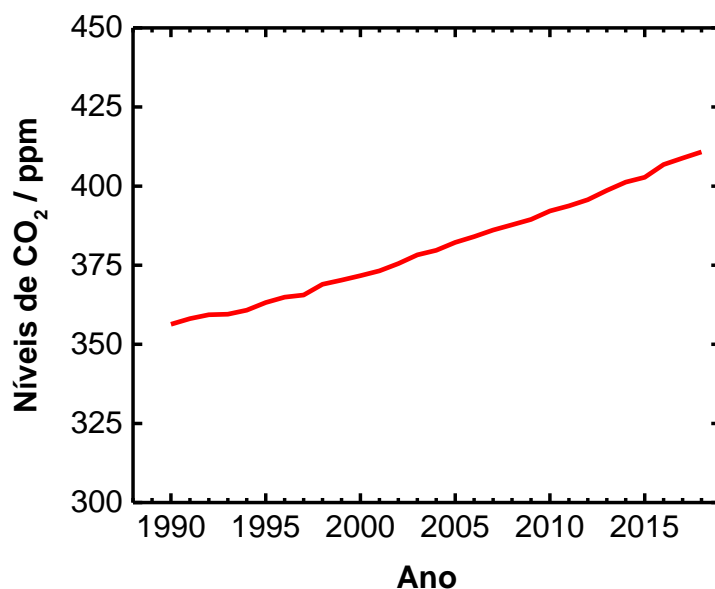


Figura 3. Incremento nos níveis de CO₂ atmosféricos no planeta desde 1990 até o presente (referenciado ao mês de junho).¹⁰

Atualmente, existe um grande apoio ao desenvolvimento de biocombustíveis. Este termo é usado com os combustíveis de fonte renovável, cujos principais expoentes são biodiesel e etanol, baseados no surgimento de um ciclo do carbono construído a partir do consumo de biocombustíveis e a fotossíntese.¹¹⁻¹³ O biodiesel vem para substituir o diesel do petróleo e o etanol ocuparia a posição de gasolina nos motores a explosão.

Nos últimos anos mais de 50 países adotaram medidas políticas de implementação de biocombustíveis e os reflexos desta medida já estão sendo visualizados.¹⁴ Em 2012, foram produzidos 23 bilhões de litros de etanol e 2 bilhões de litros de biodiesel. Já em 2016, foram comercializados 28 bilhões de litros de etanol, aumento de 21% com relação a 2012, e 3 bilhões de litros de biodiesel, aumento de 50% comparado a 2012.¹⁵

2.2. Situação energética no Brasil

A matriz energética brasileira, quando comparada a matriz energética mundial, apresenta diferenças significativas. Em 2018, 45,3% da matriz energética brasileira era proveniente de fontes renováveis, superando quase três vezes o indicador mundial, que apresentou 13,7%. Há também outro destaque já que 83,3% da geração de energia elétrica advinha de recursos renováveis, bem acima do indicador mundial igual a 24,0%.¹⁶

A Figura 4 mostra que a oferta interna de energia no país é bastante diversificada. De acordo com o gráfico, destacam-se a energia hidráulica, a biomassa da cana, carvão vegetal e outras de menor participação como fotovoltaica e lixívia para as fontes renováveis. O Petróleo, com 34,4% de participação é a principal fonte de combustíveis fósseis. Esses dados mostram a posição vantajosa do país quando comparados aos demais países, principalmente os desenvolvidos, que possuem uma matriz essencialmente dependente de combustíveis fósseis.

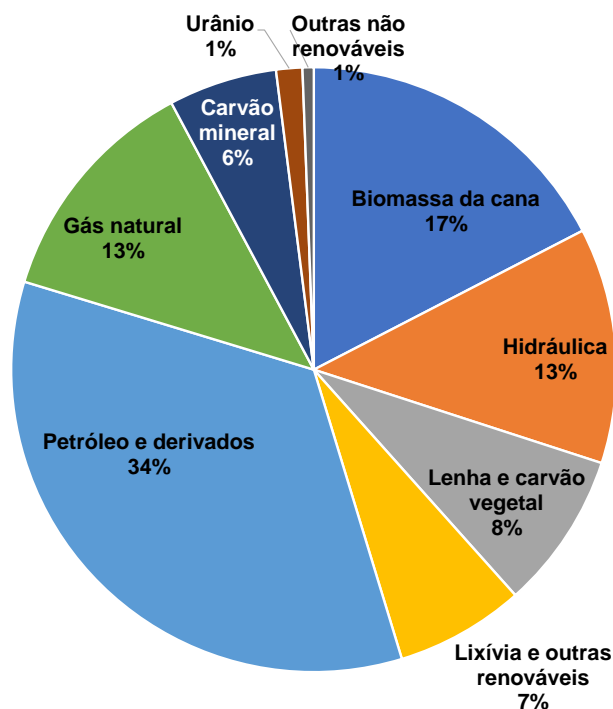


Figura 4. Matriz energética brasileira em 2018.¹⁴

Analisando a distribuição setorial de consumo de energia no país, segundo dados do Ministério de Minas e Energia, MME, o setor de transportes é um dos maiores consumidores de energia com representatividade de 32,7%. Esse setor é de grande interesse na aplicação de biocombustíveis. Do total dos combustíveis consumidos no setor de transportes em 2018, de acordo com a Empresa de Pesquisas Energéticas, EPE, 18,8% era referente ao etanol e 4,4% era referente

ao biodiesel, fato relacionado principalmente a maior participação do etanol na formulação da gasolina e do biodiesel no diesel. É fato que a participação dos biocombustíveis ainda não é tão expressiva, mas é notório um incremento ao longo dos anos a partir de programas de incentivo como o Pró-Álcool em 1975. A partir dos planos decenais energéticos elaborados pelo MME, espera-se que aumente as porcentagens de participação de biocombustíveis na matriz energética estendendo-se também ao setor industrial, o setor de maior consumo de energia no país.

2.3. Biocombustíveis

Combustíveis procedentes da biomassa são chamados de biocombustíveis. Como dito anteriormente, o seu uso reduz a emissão de dióxido de carbono na atmosfera, pois há a presença de um ciclo fechado de lançamento desse gás e captura através da queima do biocombustível e posterior fotossíntese das plantas que geram a biomassa.

Etanol e biodiesel são os combustíveis de destaque no Brasil. O etanol é produzido a partir da fermentação do caldo da cana de açúcar, sendo posteriormente destilado usando diferentes métodos visando a comercialização sob a forma de etanol hidratado ou etanol anidro. Esse setor especificamente passou a apresentar crescimento expressivo a partir de 1970 com a criação e desenvolvimento do programa Pró-Álcool, que tinha como objetivo inicial a substituição da gasolina pelo etanol.¹⁷ O programa teve sucesso inicialmente, mas ficou estagnado devido as sucessivas quedas no preço do petróleo e ações fortalecedoras do mercado de açúcar comestível, chegando ao ponto de faltar esse biocombustível nos postos de abastecimento por longos períodos. A sua redenção veio com o surgimento dos carros com a tecnologia *flex*, possibilitando o uso de combustível misto, o que fez com que o mercado novamente se aquecesse. Hoje a gasolina comercializada apresenta 27,5% de álcool.

O biodiesel são ésteres de ácidos graxos, em geral metílicos ou etílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. O processo de síntese consiste na esterificação do ácido carboxílico ou na transesterificação do ácido graxo. O uso de um catalisador favorece a cinética do processo, podendo ser um ácido inorgânico forte ou uma base forte, como o NaOH ou KOH,¹⁸ ou catalisadores heterogêneos, como metais ou óxidos suportados,¹⁹ ou líquidos iônicos,²⁰ ou com a ajuda de microrganismos,²¹ ou até mesmo usando algas.²² A Figura 5 apresenta a reação geral de obtenção de biodiesel mais comum. Esse processo acontece através de uma reação entre um triglicerídeo, podendo ser óleos vegetais, como o óleo de soja, óleo de dendê, óleo de babaçu, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de palma, óleo de pinhão manso ou gorduras animais, e um álcool de cadeia curta sendo geralmente utilizado o metanol ou etanol, sendo produzidos ésteres, comumente chamado de biodiesel e glicerol (propano-1,2,3-triol) como subproduto.

A produção nacional de biodiesel teve um crescimento acelerado a partir de 2008, como consequência da política implementada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

Pesquisas realizadas sob coordenação do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) em parceria com a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) mostraram não haver a necessidade de ajuste ou alteração nos motores que utilizam diesel quando adicionados de 2% a 7% de biodiesel.

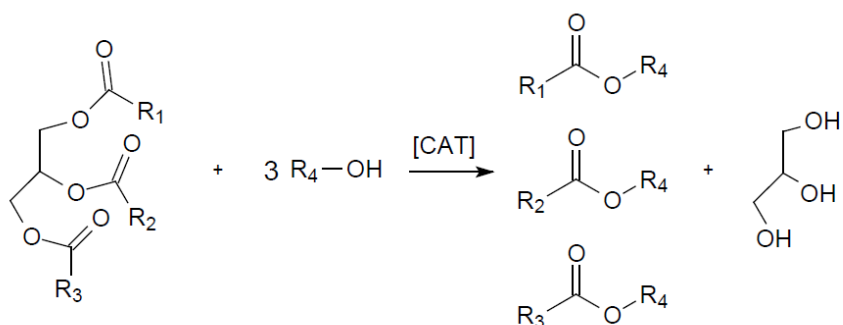


Figura 5. Representação da reação de transesterificação.

Além de consolidar questões ambientais, a evolução dos biocombustíveis também possui um viés socioeconômico uma vez que este mercado traz um aumento no número de empregos pois uma usina sucroalcooleira, gera milhares de empregos diretos e indiretos e a evolução do biodiesel inclui pequenos produtores no fornecimento de matéria-prima em sua produção. Esses reflexos são mais perceptíveis nas regiões centro-oeste e sudeste, regiões de maior destaque na produção de biocombustíveis.

2.4. O glicerol

Na reação de transesterificação, para cada 10 kg de biodiesel produzidos são também produzidos em média 1 kg de glicerol.²³ Considerando que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biodiesel e que só em 2018 foram produzidos 5,4 bilhões de litros de biodiesel,²⁴ o volume de glicerol gerado anualmente também é alto. A problemática principal é que este glicerol não é totalmente absorvido pelas indústrias que tradicionalmente utilizavam-no em seus processos produtivos, como a farmacêutica, a de cosméticos, a de higiene pessoal e as alimentícias.^{25,26} Além disso, ainda há um fator que dificulta ainda mais sua utilização por estas indústrias devido ao fato desse produto estar em sua forma impura contendo resíduos de álcool, catalisador e sabão, diminuindo ainda mais seu valor comercial, sendo necessário tratamentos finos de purificação para maior aplicabilidade.²⁷

Devido esses fatores, tornou-se fundamental o desenvolvimento de outras formas de melhor aproveitamento do glicerol. Dentre as formas, encontram-se as oxidativas como a biocatálise,

catálise heterogênea, catálise homogênea, eletroquímica, e também utilizando fortes oxidantes, como o permanganato de potássio ou o ácido crômico, porém esta última forma também apresenta a dificuldade de separação dos compostos desejados na mistura.^{28,29} Essa via oxidativa de aproveitamento é bastante interessante pois seus produtos possuem ampla aplicabilidade, matéria-prima para produção de diversos princípios ativos da indústria farmacêutica. Geralmente os produtos obtidos são ácido tartrônico, ácido glicérico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, dihidroxiacetona, entre outros.³⁰

A aplicação do glicerol como combustível é interessante devido as suas propriedades físico-químicas. Essa substância possui baixa toxicidade, alto ponto de ebulição, de 290°C, preço relativamente baixo, necessidade de purificação simples para aplicação na via oxidativa e alta densidade energética, de 5,9 kWh kg⁻¹, o que possibilita também a geração de energia elétrica, além dos produtos de maior valor agregado já citados, em sistemas tais como as células a combustível ou reformadores eletroquímicos, cuja principal função é a produção de eletricidade no primeiro caso, e a geração de hidrogênio no segundo.³¹⁻³⁴ A seguir serão descritos os fundamentos dos sistemas de reforma, principal foco deste trabalho, prévia descrição do papel do hidrogênio dentro do desenvolvimento de uma economia mais sustentável baseado neste combustível.

2.5. O hidrogênio e seu papel no cenário energético

O hidrogênio encontra-se na natureza na forma H₂. Possui alto poder calorífico (poder calorífico superior de 141,86 kJ g⁻¹ a 25 °C e 1 atm), o que o converte em um combustível atraente, ainda mais com a vantagem extra de gerar apenas água como produto de combustão.³⁵ Todavia, sua leveza, associada à baixa densidade, 0,0898 kg/m³ em condições STP, faz com que sua densidade energética volumétrica seja muito pequena, com um valor de 3,3 Wh L⁻¹ (STP) comparado, por exemplo, aos 5900 Wh L⁻¹ do glicerol. Atualmente, desempenha um papel fundamental em diferentes setores industriais, como na indústria petroquímica, eletrônica, fertilizantes, metalúrgica, processamento de alimentos, cosmética, dentre outras. As características do hidrogênio faz com que seja praticamente impossível encontra-lo na forma livre na natureza, sendo necessária sua obtenção através de processos químicos como a reforma a vapor de metano, reforma de óleos/naftas, gaseificação do carvão e eletrólise.³⁶ Contudo, estes processos se baseiam no uso de fontes fósseis, ocupando um nicho de mercado de 96% comparado ao 4% da eletrólise da água, no total dos 65 milhões de metros cúbicos produzidos por ano.³⁷

Com a crescente preocupação pelos cenários ambientais descritos em uma economia global baseadas nos combustíveis fósseis, tem surgido a alternativa da economia do hidrogênio.³⁸ Nela, o próprio hidrogênio desempenha o papel de vetor energético, sendo utilizado como combustível em células a combustível para a produção de eletricidade e, previamente, gerado a partir de processos de eletrólise de água alimentados com fontes renováveis.³⁹ Essa busca por

uma economia mais sustentável baseada no hidrogênio já vem sendo promovida por países como Índia, França, Noruega e Reino Unido através da substituição dos motores a combustão por motores elétricos.⁴⁰ A Figura 6 descreve esquematicamente como seria a economia sustentável do hidrogênio.



Figura 6. Representação esquemática da economia do hidrogênio (Fonte: <http://geoemcontexto.blogspot.com/>, acessado no dia 09/07/2018)

2.6. Eletrolise da água

Como descrito na seção anterior, a eletrolise de água deve ser a principal fonte de obtenção sustentável de hidrogênio. O processo se baseia na aplicação de uma corrente elétrica a uma célula eletrolítica, permitindo a ruptura de molécula de água nos seus dois componentes básicos, H_2 e O_2 , em cada um dos eletrodos que compõem o eletrolisador. No ânodo, ocorre a reação de evolução de oxigênio ou oxidação da água, processo que se caracteriza pela necessidade de um elevado potencial (potencial padrão de 1,23 V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH), com o seguinte uso de catalisadores baseados em Pt e suportados em materiais resistentes à corrosão, como é o Ir, Ti e os correspondentes óxidos IrO_2 e TiO_2 . As semi-reações de oxidação em meio ácido e alcalino são representadas nas equações (1) e (2), respectivamente.

- Meio ácido: $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ (1)
- Meio Básico: $4 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$ (2)

Já no cátodo, desenvolve-se a reação de evolução de hidrogênio ou redução da água, sendo a equação (3) referente ao meio ácido e a equação (4) ao meio alcalino. Este processo se caracteriza pela necessidade de potenciais muito inferiores (potencial padrão de 0,00 vs. ENH), sendo utilizado habitualmente como catalisador do processo platina ou até materiais não nobres como óxidos mistos baseados em IrO₂ e RuO₂.⁴¹



O último elemento que configura os eletrolisadores, de forma equivalente aos outros sistemas eletroquímicos é o eletrólito. Este componente permite o trânsito das cargas iônicas entre os eletrodos e, de fato, classifica aos eletrolisadores em função da natureza do eletrólito utilizado. Os eletrolisadores mais tradicionalmente utilizados são os alcalinos, com um maior desenvolvimento histórico, advindo da década de 1960 e os mais recentemente desenvolvidos eletrolisadores de membrana polimérica e de óxido sólido, em conjunto com as células a combustível do mesmo nome. A Tabela 1 apresenta as principais características de cada tipo de eletrolisador.⁴¹

Tabela 1. Principais tipos de eletrolisadores com suas características⁴¹

Características	Eletrolisador alcalino	Eletrolisador de membrana polimérica	Eletrolisador de óxido sólido
Eletrólito	Solução de KOH 20-40% p.	Polieletrólito (p. ex. Nafion® ou Tokuyama®)	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)
Cargas iônicas	OH ⁻	Nafion®: H ⁺ Tokuyama®: OH ⁻	O ²⁻
Ânodo	Ni, ligas de NiMo	Meio ácido: materiais baseados em Pt Meio alcalino: materiais baseados em Pt, Pd e Au	Ni/YSZ
Cátodo	Ni, ligas de NiCo	Meio ácido: Pt, RuO ₂ , IrO ₂ Meio alcalino: Pt, Ag	Perovskitas do tipo lantânio, estrôncio, manganês/YSZ
Densidade de corrente / A cm⁻²	0,2-0,4	0,6-2	0,3-2
Voltagem de célula / V	1,8-2,4	1,8-2,2	0,7-1,5
Temperatura de operação / °C	60-80	50-80	650-1000
Produção de hidrogênio / Nm³ h⁻¹	< 760	< 40	< 40
Consumo de energia / kWh (Nm³ H₂)⁻¹	4,5-6,6	4,2-6,6	> 3,7
Custos de capital / € kW⁻¹	1.000-1.200	1860-2320	> 2.000

2.7. Reforma eletroquímica

Os eletrolisadores de água apresentam duas importantes limitações associadas à necessidade dos elevados sobrepotenciais necessários para oxidar a molécula de água: i) o elevado gasto energético, sendo necessários valores típicos de tensão de aproximadamente 2 V para uma densidade de corrente de 1 A cm^{-2} e,³³ ii) corrosão sofrida pelos materiais utilizados como ânodos como consequência do elevado potencial aplicado. Para mitigar estes problemas, surgiu recentemente a possibilidade de realizar a eletrólise utilizando hidrocarbonetos em lugar da água como fonte de hidrogênio. Este processo é conhecido também como reforma eletroquímica.⁴² Em função da sua demonstrada atividade nas células a combustível de álcool direto, os hidrocarbonetos mais utilizados são os álcoois, ácido fórmico e metoximetano.^{34,43-45}

Um reformador eletroquímico ou eletrolisador é um reator eletrolítico onde é utilizada eletricidade para promover a reforma de hidrocarbonetos com a conseguinte geração de hidrogênio. O processo na sua essência é semelhante à reforma catalítica, com a conversão do hidrocarboneto a formas mais oxidadas (CO, CO₂, ácidos orgânicos, etc) e a geração de H₂. No caso dos sistemas catalíticos convencionais, existe a necessidade de colocar uma etapa de separação já que são formados CO e CO₂ em conjunto com o hidrogênio, o que resulta em um encarecimento do sistema. Na reforma eletroquímica este problema não existe, já que o hidrogênio é gerado em um compartimento diferente à oxidação dos hidrocarbonetos, sendo que o hidrogênio obtido geralmente é de alta pureza, acima de 99,99%,⁴⁶ resultando em uma redução dos custos do sistema.⁴⁷ Um esquema básico de um reformador eletroquímico é apresentado na Figura 7.

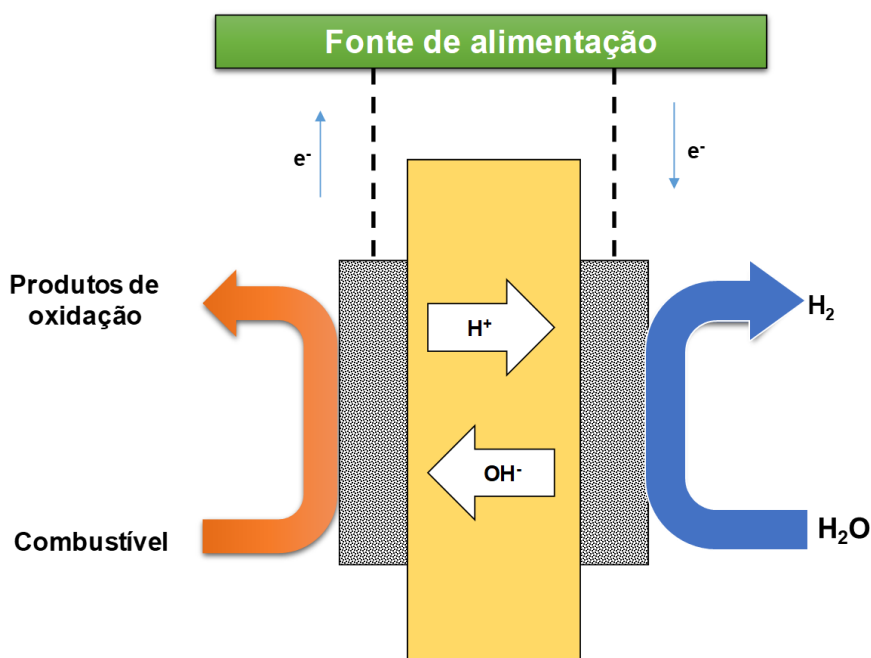
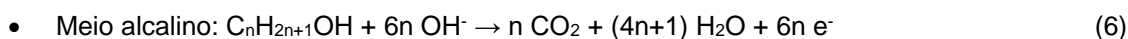


Figura 7. Esquema básico de um reformador eletroquímico (Fonte: autoria própria).

A diferença básica com o eletrolisador de água se encontra nas reações que ocorrem no ânodo. Neste caso, desenvolve-se a eletroxidação do álcool, de acordo com as equações gerais 5 ou 6, dependendo do meio de reação.



O maior incentivo da utilização dos álcoois reside na menor energia necessária para os processos de eletroxidação acontecerem em comparação à água. No caso de álcoois de cadeia curta e ácidos carboxílicos, os potenciais teóricos de oxidação se encontram na faixa de 0-0,1 V *versus* ENH.⁴⁴ Este cenário pode resultar ainda mais interessante se os potenciais álcoois têm sua origem na biomassa, como é o caso evidente do etanol,^{48,49} e do glicerol obtido na síntese do biodiesel.⁵⁰ A Figura 8 apresenta esquematicamente as vantagens da reforma eletroquímica frente à eletrólise da água em termos de sobrepotenciais.

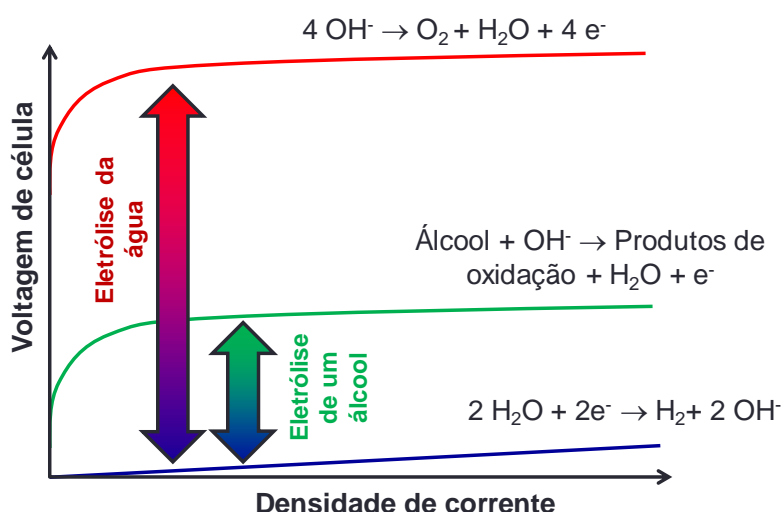


Figura 8. Representação esquemática das voltagens de célula necessárias para eletrólise da água e para a eletrólise de um álcool ou reforma eletroquímica. (Fonte: autoria própria)

Os primeiros trabalhos de reforma eletroquímica de álcoois foram apresentados no começo deste século. Narayanan e col.⁵¹ implementaram pela primeira vez este tipo de sistemas para a reforma eletroquímica do metanol, depois do qual tem sido numerosos os estudos voltados para este mesmo álcool,^{52,53,62,54-61} etanol,^{34,44,67,68,46,48,49,57,63-66} etilenoglicol,^{34,68,69} e glicerol.^{34,50,63,70-73} Além dos álcoois, outros compostos orgânicos também tem sido utilizados, como o ácido fórmico,^{45,74,75} o metoximetano,⁴³ e 1-3 propanodiol para a obtenção, neste caso, de ácido acrílico como subproduto de interesse.⁷⁶ Como no caso do 1,3-propanodiol, a oxidação dos álcoois permite obter produtos de maior valor agregado, como são o acetaldeído ou ácido acético no caso do etanol,

o ácido glicólico e oxálico no caso do etilenoglicol e uma mistura mais complexa de produtos, como são o ácido glicérico, gliceraldeído, ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido fórmico, dentre outros, no caso do glicerol.

2.7.1. Estado da arte da reforma eletroquímica do glicerol

O primeiro trabalho a respeito da utilização desse combustível para a geração de hidrogênio a partir da reforma eletroquímica foi proposto por Marshall e col.⁷² Através do preparo de um eletrolisador de membrana de troca de prótons com uma membrana Nafion® 212. O ânodo utilizado foi de pó de Pt 20% em massa depositada em uma mistura equimolar de RuO₂ e IrO₂. Já o cátodo utilizado foi de pó de Pt 20% em massa depositada sobre carbono. Através desta pesquisa, o sistema eletrolítico foi capaz de produzir 10 m³ de gás hidrogênio por dia e metro cúbico de reator, com um consumo de energia de 1,1 kWh m⁻³ de H₂. Isto supôs uma redução de 66% no consumo de energia elétrica quando comparado a eletrólise da água. No entanto, o sistema proposto sofreu uma desativação significativa, apontando a necessidade de pesquisas que desenvolvessem catalisadores mais ativos.

Kongjao e col.⁷³ também desenvolveram um reformador eletroquímico de glicerol em meio ácido em uma célula de vidro de três eletrodos. Os autores detectaram a formação de vários produtos de oxidação. Novamente, os autores apontaram a necessidade de pesquisas focadas em electrocatalisadores ainda mais ativos e seletivos que os reportados. Nessa pesquisa a maior densidade de corrente obtida foi de 1,5 mA cm⁻² no potencial de 0,59 V *versus* Ag/AgCl/KCl_{sat}.

Já a eletrólise do glicerol em meio alcalino foi inicialmente relatada por Bambagioni e col.³⁴ Estes autores demonstraram que, além da produção de hidrogênio, também é possível obter produtos de maior valor agregado, como o glicerato, tartronato, oxalato, formato e carbonato. Chen e col.⁶³ apresentaram curvas de polarização para a eletrólise do glicerol, utilizando nanopartículas de Pd em nanotubos de Ti e uma membrana de troca alcalina (Tokuyama® A201). Posteriormente, de Paula et al.^{50,70} desenvolveram um eletrolisador alcalino em uma membrana de polibenzimidazol (PBI) dopada com KOH. Foi objeto de estudo a influência das variáveis operacionais, como a temperatura, a concentração de glicerol e a concentração de KOH no fluxo anódico e no fluxo catódico. A estimativa do consumo de energia foi de aproximadamente 20 kWh kg⁻¹ H₂ para uma densidade de corrente 120 mA cm⁻². Os autores propuseram um mecanismo para a eletroxidação do glicerol usando o electrocatalisador comercial PtRu/C (20% em peso sobre negro de carbono Vulcan XC-72R). Gonzalez-Cobos e col.⁷¹ também estudaram a reforma eletroquímica do glicerol, com a proposta da modificação de Pt, Pd e PtPd com Bi a fim de alterar a seletividade da eletroxidação do glicerol para a formação de gliceraldeído a baixos potenciais de célula, e carboxilatos para altos potenciais de célula. As formulações Pt₉Bi₁/C e Pt₃Pd₉Bi₁/C foram especialmente ativos, com consumo de energia relatado de 1,7 kWh (m³ de H₂)⁻¹

2.7.2. O eletrocatalisador na reforma eletroquímica dos álcoois

Como visto na seção anterior, os eletrocatalisadores desempenham um papel fundamental no desenvolvimento tanto das células a combustível de glicerol direto, quanto nos reformadores eletroquímicos. O intuito básico é promover o processo até velocidades de reação aceitáveis na perspectiva da geração de eletricidade ou hidrogênio, respectivamente. Os catalisadores considerados de referência são a Pt, o Au e o Pd, especialmente estes dois últimos em meio alcalino onde a formação do glicerolato e a adsorção de grupos hidroxila sobre a superfície metálica permite a ativação deste metais.⁷⁷

Além dos catalisadores monometálicos, estes metais base podem ser auxiliados com outros metais, geralmente menos nobres, como o Ru, Sn, Rh, Co, Ni ou Bi.⁷⁸ 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);⁷⁹ 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 adsorvido.⁸⁰ Em geral, os dois mecanismos aparecem combinados promovendo a atividade eletrocatalítica do metal base (Pt, Pd ou Au).

Além do catalisador, o suporte utilizado para dispersar o metal também possui um papel fundamental no desempenho eletroquímico e na durabilidade em termos de resistência à corrosão. O material mais 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 $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).^{81,82} No entanto, estes materiais apresentam duas limitações importantes, por um lado, há uma participação significativa dos microporos (< 2 nm) na área superficial, fazendo com que parte das nanopartículas metálicas se deposite dentro destes, o que dificulta o acesso dos reagentes. 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.^{83,84}

O último elemento que possui um papel fundamental na atividade do catalisador é o eletrólito, necessário para permitir o transporte das cargas iônicas geradas nas reações eletroquímicas.⁸⁵ 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, a própria solução alimentada que contém ânions hidroxila serve de transportador das

cargas iônicas. 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.

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.⁸⁶ Uma representação esquemática desta distribuição é apresentada na Figura 9.

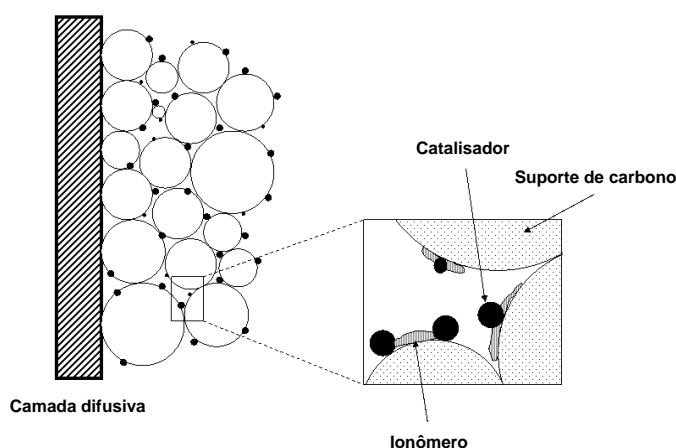


Figura 9. Representação esquemática da camada catalítica em um eletrodo de célula a combustível.⁸⁷

2.7.3. A eletrocatalise na eletroxidação do glicerol

Como apresentado na seção anterior, o desenvolvimento de catalisadores é fundamental visando melhorar o desempenho de reformadores eletroquímicos. A década de 90 do século passado ficou marcada por avanços significativos nesta área. Em 1992, o Au foi utilizado como catalisador em uma eletroxidação conduzida por Hamelin e col.,⁸⁸ concluindo que as orientações das diferentes facetas cristalinas tem um efeito significativo sobre a atividade eletroquímica em meio ácido. Posteriormente foram realizados estudos com o objetivo de elucidar a influência do pH, do potencial aplicado e o mecanismo de eletroxidação do glicerol em uma célula de vidro utilizando um

eletrocatalisador de Pd em meio alcalino.^{89,90} Em 1997, Avramov-Ivic e col.⁹¹ estudaram o efeito do uso de Ag e de carbono vítreo reticulado modificado com Ag como catalisador de diferentes álcoois em uma célula alcalina, e o melhor desempenho foi obtido com o glicerol.

Eletrocatalisadores bimetálicos foram reportados pela primeira vez em 1999 por Kalcheva e Iotov.⁹² Posteriormente, Xu e Shen propuseram adição de CeO₂ sobre Pt para promover a oxidação eletroquímica de glicerol.⁹³ Martins e col.⁹⁴ concluíram que a eletroxidação do glicerol em meio ácido estava diretamente ligada a produção de CO₂ e ácido glicérico como subprodutos. Gomes e Tremiliosi Filho⁹⁵ estudaram a eletroxidação do glicerol utilizando Au e Pt como catalisadores e observaram que para o caso de Pt, o pH não influencia nos produtos detectados. Já para o catalisador de Au foram detectados a formação em meio alcalino de dihidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glicóxico e dióxido de carbono. Gomes e col.⁹⁶ e Garcia e col.⁹⁷ estudaram ainda a influência de diferentes orientações cristalinas na atividade eletrocatalítica e observaram que essa é uma reação sensível à superfície, apresentando características distintas quanto ao envenenamento do eletrocatalisador e os resíduos formados. Estudos mais amplos sobre o mecanismo de eletroxidação do glicerol foram conduzidos por Gomes e col.⁹⁸ que analisaram os efeitos da auto-inibição associada à concentração do glicerol na solução. Fernandez e col.⁹⁹ analisaram a participação de cada carbono na molécula de glicerol na eletroxidação.

Alguns materiais bimetálicos propostos foram relatados por apresentarem significativa atividade eletroquímica. Huang e col.¹⁰⁰ propuseram a modificação de Pt com Ru e Rh. Os resultados mais relevantes alcançados em termos do aumento da seletividade da eletroxidação do glicerol utilizando um metal auxiliar foi obtido utilizando o catalisador de PtRh/C, com uma maior produção de ácido glicérico e usando o catalisador de PtRu/C, com uma maior produção de ácido tartrônico. Esses resultados foram confirmados por Kim e col.¹⁰¹ e Caneppele e col.¹⁰² Este último estudo também propôs a inclusão do Sb na formulação dos catalisadores baseados em Pt.

Uma quantidade mais ampla de eletrocatalisadores foram testados em meio alcalino, baseado no melhor desempenho da eletroxidação do glicerol neste meio.¹⁰³ Bambagioni e col.¹⁰⁴ prepararam eletrocatalisadores de Pd e PtRu suportados sobre multicamadas de nanotubos de carbono. Este trabalho evidenciou que o Pd é um material bastante ativo para a eletroxidação do glicerol, com desempenho superior a apresentada pelo eletrocatalisador de PtRu. Os pesquisadores também detectaram os produtos formados e propuseram um mecanismo de eletroxidação do glicerol utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).¹⁰⁵ Kwon e Kopers¹⁰⁶ conduziram um estudo detalhado dos mecanismos envolvidos na eletroxidação do glicerol em meio alcalino usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), acoplado a uma célula de vidro de três eletrodos usando Au e Pt como catalisador. Jeffery e Camara¹⁰⁷ evidenciaram que o Au é capaz de oxidar completamente a molécula de glicerol, detectando bandas de CO₂ pela técnica de infravermelho com transformadas de Fourier. Simões e col.¹⁰⁸ demonstraram que a adição de Bi foi

benéfica para a eletroxidação do glicerol, especialmente quando combinada a Pd e Pt, formando $\text{Pd}_{0,45}\text{Pt}_{0,45}\text{Bi}_{0,1}/\text{C}$. Recentes estudos confirmam a boa predisposição do Bi para promover a atividade da Pt na eletroxidação do glicerol.^{109–111} A forma de preparação dos eletrocatalisadores também influencia no desempenho eletroquímico dos catalisadores, através do incremento da área eletroquimicamente ativa, como demonstrado por Nguyen e col.¹¹²

Um metal auxiliar promissor com o intuito de promover a eletroxidação do glicerol é Ag. Vários trabalhos demonstraram ser um catalisador eficiente em termos da capacidade de eletrooxidar o glicerol a potenciais relativamente mais baixos, com boa seletividade para formação de ácido fórmico. Esse comportamento foi explicado devido ao fato da segregação de Ag na superfície do catalisador e por modificações eletrônicas, favorecendo diferentes mecanismos de reação.^{113–118} O Ni também é outro metal que tem sido sugerido como um metal auxiliar ativador no processo de eletroxidação do glicerol. O óxido de níquel em combinação com o fósforo promove significativamente a eletroxidação do glicerol quando adicionado ao Pd na formulação catalítica,¹¹⁹ e Au.¹²⁰ Outros metais também foram citados como promotores da atividade eletroquímica visando a oxidação do glicerol como o Mo em eletrocatalisadores como o PdMo ,¹²¹ e o Cu em eletrocatalisadores como o AuCu ,¹²² e PdCu .^{123,124}

O desenvolvimento de novos suportes está recebendo cada vez mais atenção neste campo. Suportes alternativos, como carbonos derivados de nanodiamante, com estruturas dendríticas, sobre as que se depositou Pd-MnO_2 , apresentaram propriedades físico-químicas únicas, aumentando consideravelmente a atividade eletrocatalítica.¹²⁵ Wang e col.¹²⁴ concluíram que o carbono mesoporoso N-dopado também é benéfico na medida em que aumenta a estabilidade do catalisador. Wang e col.¹²⁶ depositaram nanopartículas de Pd em nitreto de carbono/grafeno, resultando nanopartículas de Pd de menor tamanho, que ainda interagiram com o N no nitreto de carbono, levando a uma oxidação seletiva do glicerol a produtos C_3 . Almeida e col.¹²⁷ prepararam nanopartículas de Pd depositadas em sílica mesoporosa multifacetada. Os eletrocatalisadores resultantes apresentaram um aumento impressionante na atividade eletroquímica em relação à eletroxidação do glicerol, favorecendo a completa oxidação do glicerol a carbonato, através de uma estrutura do tipo gaiola que força à oxidação completa da molécula de glicerol. Além disso, o SiO_2 é uma fonte bem conhecida de espécies oxigenadas, que são de vital importância para a oxidação completa da molécula de glicerol.

A operação em meio alcalino permite inclusive a utilização de metais não nobres, como no estudo de Houache e col.,¹²⁸ no qual uma superfície plana de Ni foi modificada pela aplicação de um tratamento eletroquímico em sulfato de sódio e ácido ascórbico. Este tratamento ativou a superfície do Ni, produzindo hidróxidos de Ni (III) e Ni (II), ativos para a eletroxidação do glicerol. Oliveira e col.^{129,130} estudaram previamente a atividade catalítica do Ni para a eletroxidação do glicerol, inclusive quando combinado com outros metais, como o Co, o Fe e o FeCo. Apesar da

grande sobretensão necessária, os autores afirmaram que esses materiais poderiam ser usados, por exemplo, para reforma eletroquímica. Sun e col.¹³¹ demonstraram que o Co_3O_4 é um material ativo para a eletroxidação do glicerol em meio alcalino, com capacidade de clivar as ligações C-C. A atividade eletroquímica está associada à transição dos estados de oxidação de Co (II)/Co (III), em que a espécie ativa real é o óxido cobáltico. Recentemente Liu e col.¹³² desenvolveram catalisadores baseados em CuO para a eletroxidação de glicerol com alta seletividade (60%) para a obtenção de dihidroxiacetona como principal produto. A aplicação de materiais não nobres a sistemas de reforma eletroquímica pode ser uma excelente oportunidade, já que a janela eletroquímica neste sistema não é tão restritiva quanto no caso de células a combustível, em que o potencial de reação de redução de oxigênio limita o desempenho do ânodo.

Todos estes trabalhos revelam a importância que o eletrocatalisador possui tanto sobre a atividade eletroquímica para a oxidação do glicerol, quanto sobre a distribuição dos produtos formados. É por isto que neste trabalho, avaliou-se tanto a melhora na atividade quando o impacto na seletividade dos produtos de oxidação através da mudança na composição dos materiais considerados como referência, platina, paládio e ouro. Os próximos capítulos serão divididos em função das diferentes etapas realizadas na preparação, caracterização físico-química dos catalisadores, ensaios no reformador eletroquímico e a distribuição dos produtos obtida.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os procedimentos experimentais, instalação e materiais utilizados ao longo de todo o trabalho realizado. Na seção de resultados e discussão, será realizada uma apresentação prévia a estes com métodos experimentais específicos de cada subdivisão dos resultados e discussão;

3.1. Síntese dos catalisadores

A seguir, descrevem-se os produtos utilizados, os procedimentos experimentais e as instalações experimentais utilizadas na síntese dos catalisadores.

3.1.1. Instalações experimentais da etapa de síntese

A síntese dos eletrocatalisadores foram realizadas por redução eletroquímica em reatores em processos em batelada, variando os reagentes utilizados em função do material desejado:

- Todos os catalisadores baseados em platina foram preparados a partir de um reator cilíndrico de vidro encamisado de 200 mL. Utilizou-se um agitador magnético para agitação do sistema acoplado a um sistema de aquecimento. A temperatura do sistema era acompanhada com o auxílio de um termômetro.
- Todos os catalisadores baseados em ouro foram sintetizados de maneira similar aos catalisadores baseados em Platina, sem a necessidade de controle de temperatura e usando um reator de 2 litros como sugerido por Rodriguez de Oliveira.¹³³
- Todos os catalisadores baseados em paládio também foram sintetizados de maneira parecida com os catalisadores baseados em platina, sem a necessidade de aquecimento.

Para filtrar e lavar os catalisadores após a síntese, utilizou-se um sistema padrão de filtração que consistia em um kitassato de um litro, acoplado a um filtro de vidro sinterizado e um recipiente com capacidade de 400 mL para filtração. Esta unidade era acoplada a uma bomba à vácuo contendo um *trap* com o objetivo de evitar a passagem de vapores indesejados à bomba.

3.1.2. Produtos utilizados na síntese dos eletrocatalisadores

Estão listados a seguir, os produtos utilizados nos processos referentes a esta seção do trabalho, sendo também descrita a função que cada um deles desempenhou no processo. Na Tabela 2 são apresentados os produtos utilizados na síntese dos catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C, PtBi/C, Pt₃Bi/C, Pt₃Sb/C, Pt₃Ru/C, Pt₃Ag/C, Au₃Bi/C, Au₃Sb/C, Au₃Ru/C, Au₃Ag/C, Pd₃Bi/C, Pd₃Sb/C, Pd₃Ru/C, Pd₃Ag/C utilizados neste trabalho.

As análises físico-químicas foram realizadas com a utilização dos produtos listados na Tabela 3.

Tabela 2. Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt, Au e Pd, Pt₃Bi, Pt₃Sb, Pt₃Ru, Pt₃Ag, Au₃Bi, Au₃Sb, Au₃Ru, Au₃Ag, Pd₃Bi, Pd₃Sb, Pd₃Ru, Pd₃Ag suportados em carbono.

Produto	Função	Origem	Pureza
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	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)
Cloreto de Bismuto (III)	Precursor de Bi	Sigma-Aldrich	98%
Acetato de Antimônio (III)	Precursor de Sb	Sigma-Aldrich	99,99%
Cloreto de Rutênio (III)	Precursor de Ru	Sigma-Aldrich	45-55%
Nitrato de Prata	Precursor de Ag	Sigma-Aldrich	99%
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 nanopartículas de Pd formadas na síntese	Synth	Min. 24%
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.
Membrana de acetato de celulose	Filtração e lavagem dos catalisadores	Sartorius	-

Tabela 3. Produtos utilizados nas análises físico-químicas.

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 %

3.1.3. Procedimentos operacionais para síntese dos eletrocatalisadores

A seguir, estão descritos os procedimentos de síntese dos eletrocatalisadores utilizados ao longo do trabalho. Todas as sínteses realizadas foram adaptadas a partir do trabalho de Ferreira Frota Jr,⁸⁷ membro do grupo de pesquisa. As sínteses foram realizadas em triplicata para posterior avaliação de repetibilidade através dos métodos de caracterização empregados.

a) Síntese dos eletrocatalisadores

- Síntese do eletrocatalisador de Pt/C

O meio reacional foi preparado a partir da mistura de 100 mL de ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹ e 80 mg de carbono Vulcan XC-72R, pesado em balança analítica (modelo AY220 da marca Marte®), em um béquer de 200 mL. Com o objetivo de facilitar a dispersão do suporte na solução, foram adicionados 10 mL de álcool isopropílico e a mistura resultante foi levada ao banho de ultrassom por 20 minutos. Completada esta etapa, o reator é colocado sob agitação magnética, com o auxílio de um agitador, a uma velocidade aproximada de 600 rpm acoplado a um banho térmico na temperatura de 80 °C.

Após a estabilização da temperatura, o precursor de Pt foi adicionado gota a gota em três bateladas de volumes equivalentes em intervalos de tempo de 5 em 5 minutos, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. O precursor utilizado tinha concentração de 50 g L⁻¹ e foi preparado previamente devido à natureza higroscópica apresentada pelo sal de platina. Para conseguir os 20 mg depositados sobre carbono, foi necessário 1,1 mL da solução estoque.

Completadas as adições, o sistema foi deixado na temperatura citada durante uma hora. A agitação foi mantida por mais 24 horas resfriando até a temperatura ambiente. Após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 10 apresenta um fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pt/C.

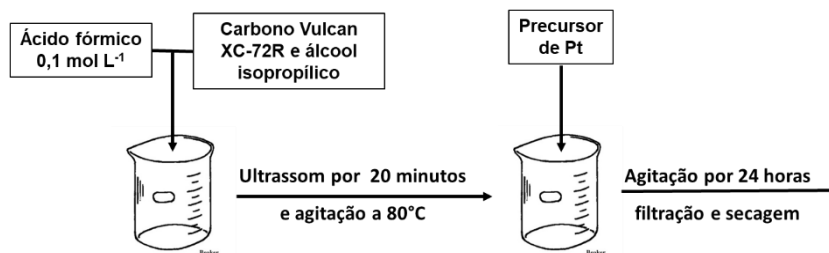


Figura 10. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pt/C.

- Síntese do eletrocatalisador de Au/C

. A Figura 11 apresenta um fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Au/C. Para o preparo de 100 mg de catalisador 20% de Au/C, inicialmente, em um béquer de 2 L, foram colocados 1,6 L de água ultrapura e misturados com 0,2 g de citrato de sódio, sendo levado à agitação por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se 2,1 mL da solução precursora de ouro a partir da solução estoque de concentração 20 g L⁻¹ de cloreto de ouro (AuCl₃), preparada previamente a fim de evitar a hidratação do sal devido seu caráter higroscópico.

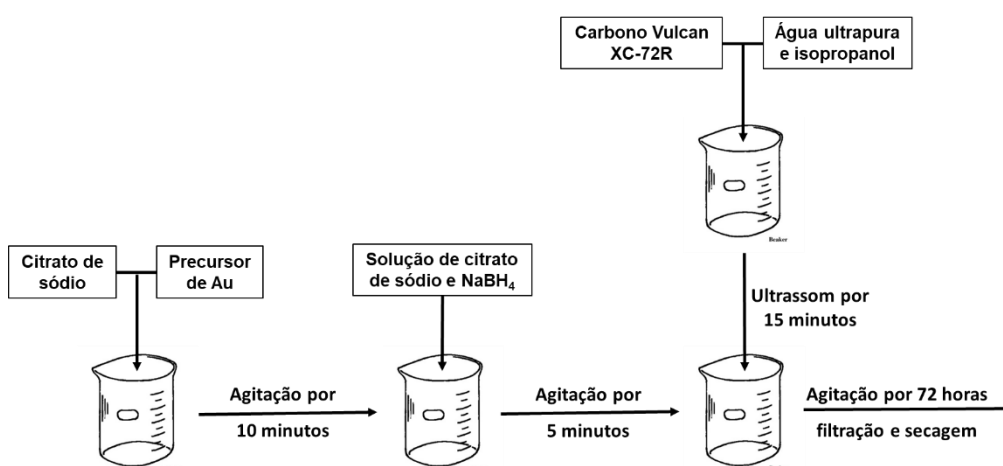


Figura 11. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Au/C.

Paralelamente a esta solução, foi preparada uma outra solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de borohidreto de sódio (NaBH₄), sendo adicionada rapidamente ao béquer de 2 L, previamente colocado sob agitação.

Uma outra solução também já havia sido previamente preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R, pesado em balança analítica, com 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi levada a banho de ultrassom por 15 minutos. Esta solução foi adicionada, por último 5 minutos depois de terem sido adicionados a solução contendo borohidreto

de sódio. A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem

- Síntese do eletrocatalisador de Pd/C

Com o objetivo de preparar 100 mg de eletrocatalisador 20% de Pd/C, em um béquer de 200 mL, pesou-se 33,3 mg do precursor de Pd e dissolveu-se em 25 mL de água ultrapura e 0,5 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹, a temperatura ambiente. Posteriormente, colocou-se o sistema sob agitação por 20 minutos e após esse período adicionou-se 0,5 mL de uma solução de hidróxido de amônio P.A. (NH₄OH), formando um complexo amoniacal com o paládio. A evidência de formação deste é confirmada pela desaparecimento da turbidez inicial levemente rósea.

Posteriormente, o pH da solução foi ajustado a 10 utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Na sequência, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e deixado sob agitação por duas horas. Após esse período, adicionou-se 10 mL de uma solução de NaBH₄ 1 mol L⁻¹, gota a gota. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 12 apresenta um fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pd/C.

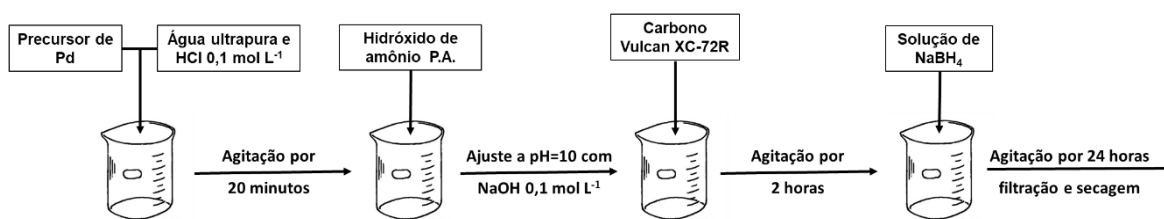


Figura 12. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Pd/C.

- Síntese dos eletrocatalisadores de PtBi/C e Pt₃Bi/C

Com objetivo de preparar 100 mg de eletrocatalisador pesou-se, em um béquer de 200 mL o precursor de Bi de massa 15,1 mg para preparação do PtBi/C e 7,5 mg para preparação do Pt₃Bi/C, dissolvendo-se em 100 mL de etilenoglicol, utilizando um béquer de 250 mL. A utilização deste solvente foi necessária, já que o cloreto de bismuto hidrolisa em meio aquoso. Essa mistura foi levada à ultrassom para completa dissolução. Posteriormente, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e dispersou-se em ultrassom por 15 minutos. Após a dispersão, adicionou-se 0,54 mL do precursor de Pt para preparação do PtBi/C e 0,81 mL para preparação do Pt₃Bi/C. O precursor utilizado tinha concentração de 50 g L⁻¹ e foi preparado previamente devido à natureza higroscópica apresentada pelo sal de platina.

Esta mistura foi colocada sob agitação constante durante 10 minutos e, por último, adicionou-se lentamente, com a ajuda de uma pipeta Pasteur, uma solução de 60 mg de NaBH_4 dissolvido em 5 mL de água ultrapura, preparado previamente. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 13 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores bimetálicos baseados em Pt e Bi.

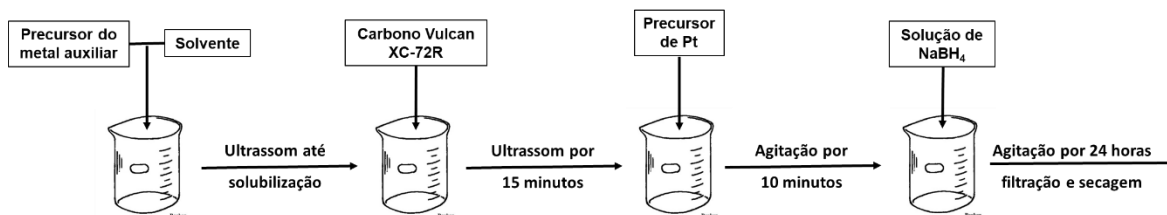


Figura 13. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores bimetálicos de Pt e Bi.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Pt}_3\text{Sb}/\text{C}$

Com o objetivo de preparar 100 mg do eletrocatalisador de $\text{Pt}_3\text{Sb}/\text{C}$ pesou-se, em um béquer de 200 mL, 8,5 mg do precursor de Sb e dissolveu-se em 50 mL de etanol (solvente que permitiu a dissolução completa do sal). Separadamente, 0,91 mL do precursor de Pt foi adicionado em 50 mL de água ultrapura. O precursor utilizado tinha concentração de 50 g L^{-1} e foi preparado previamente devido à natureza higroscópica apresentada pelo sal de platina.

As duas soluções preparadas foram misturadas e colocadas sob agitação. Adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e foi deixado sob agitação magnética por 20 minutos. Após este tempo, percebendo a dispersão completa do carbono, adicionou-se lentamente, com a ajuda de uma pipeta Pasteur, uma solução de 60 mg de NaBH_4 dissolvido em 5 mL de água ultrapura, preparado previamente. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 14 apresenta um fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de $\text{Pt}_3\text{Sb}/\text{C}$.

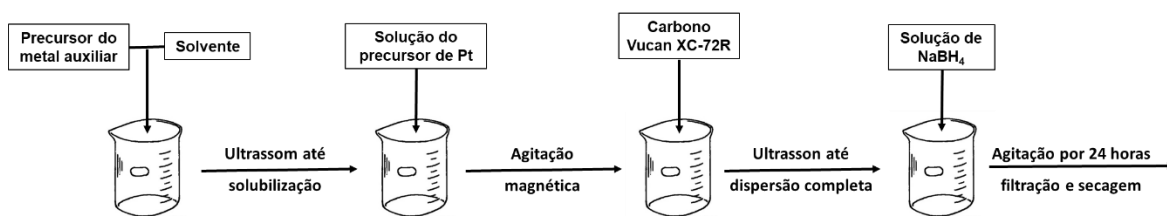


Figura 14. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de $\text{Pt}_3\text{Sb}/\text{C}$.

- Síntese do eletrocatalisador de Pt₃Ag/C

Em um béquer de 200 mL, com o objetivo de preparar 100 mg do eletrocatalisador de Pt₃Ag/C, preparou-se uma solução através da adição de 80 mg de carbono Vulcan XC-72R a uma mistura previamente preparada de 60 mL de água e isopropanol na proporção de 1:1. Essa mistura foi deixada em banho de ultrassom por 20 minutos. Após a completa dispersão, foi adicionado gota a gota e sob agitação primeiramente 0,92 mL do precursor de Pt e posteriormente 2,5 mL do precursor de Ag. O precursor de Ag consistiu em uma solução do sal nitrato de prata de concentração igual a 2 g L⁻¹. O precursor de Pt utilizado tinha concentração de 50 g L⁻¹ sendo preparado previamente devido à natureza higroscópica do sal.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH₄, dissolvendo essa massa em 10 mL de água ultrapura. Esta solução foi adicionada a mistura contendo os precursores de maneira lenta, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de Pt₃Ru/C

Visando preparar 100 mg do eletrocatalisador de Pt₃Ru/C, pesou-se, em um béquer de 200 mL, 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e adicionou-se a 60 mL de uma mistura 1:1 de água e isopropanol. Essa mistura foi deixada em banho de ultrassom por 20 minutos. Após a completa dispersão, foi adicionado gota a gota, e sob agitação, primeiramente 0,94 mL do precursor de Pt e posteriormente 0,60 mL do precursor de Ru. O precursor de Pt utilizado tinha concentração de 50 g L⁻¹ e o precursor de Ru consistiu em uma solução de RuCl₃ de concentração igual a 10 g L⁻¹, sendo ambas soluções preparadas previamente devido à natureza higroscópica do sal. A Figura 15 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores Pt₃Ru/C e Pt₃Ag/C (este último é equivalente ao Pt₃Ru/C).

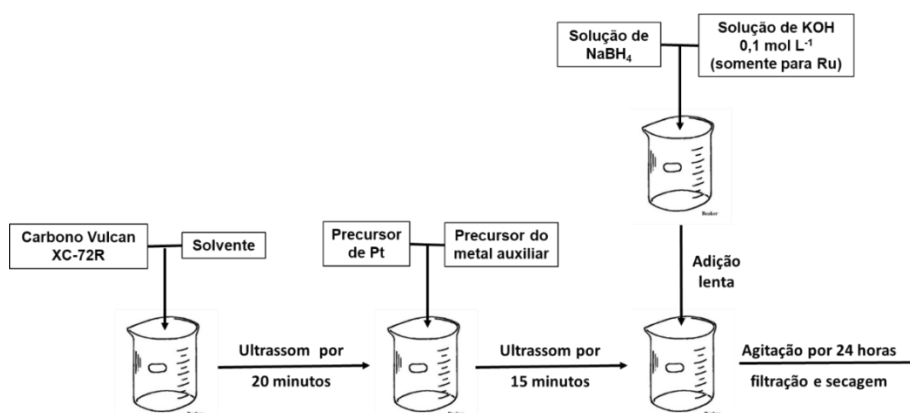


Figura 15. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de Pt₃Ru/C e Pt₃Ag/C.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH_4 , dissolvendo essa massa em 10 mL de água ultrapura e adicionando 5 gotas de uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução, previamente preparada, foi adicionada a mistura contendo os precursores de maneira lenta, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Au}_3\text{Bi}/\text{C}$

Para o preparo de 100 mg de catalisador de $\text{Au}_3\text{Bi}/\text{C}$, inicialmente, em um béquer de 2 L, foram colocados 1,6 L de água ultrapura e misturados com 0,2 g de citrato de sódio e 7,9 mg do sal precursor de Bi, sendo levado ao banho de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, sob agitação, adicionou-se 1,55 mL da solução precursora de Au a partir da solução estoque de concentração 20 g L^{-1} de cloreto de ouro (AuCl_3), preparada previamente a fim de evitar a hidratação do sal devido seu caráter higroscópico, sendo deixada sob agitação magnética por 10 minutos.

Paralelamente a esta solução, foi preparada uma outra solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de NaBH_4 , sendo adicionada rapidamente ao béquer de 2 L, previamente colocado sob agitação.

Uma outra solução também já havia sido previamente preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R com 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi levada a banho de ultrassom por 15 minutos. Esta solução foi adicionada depois de terem sido adicionados a solução contendo NaBH_4 . A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Au}_3\text{Sb}/\text{C}$

Com o objetivo de preparar 100 mg de catalisador de $\text{Au}_3\text{Sb}/\text{C}$, inicialmente, em um béquer de 2 L, foram colocados 1,6 L de água ultrapura e misturados com 0,2 g de citrato de sódio e 8,4 mg do sal precursor de Sb, sendo levado ao banho de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, sob agitação, adicionou-se 1,73 mL da solução precursora de Au a partir da solução estoque de concentração 20 g L^{-1} de cloreto de ouro (AuCl_3), preparada previamente a fim de evitar a hidratação do sal devido seu caráter higroscópico, sendo deixada sob agitação magnética por 10 minutos.

Paralelamente a esta solução, foi preparada uma outra solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de NaBH_4 , sendo adicionada lentamente ao béquer de 2 L, previamente colocado sob agitação.

Uma outra solução também já havia sido previamente preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R com 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi levada a banho de ultrassom por 15 minutos. Esta solução foi adicionada depois de terem sido adicionados a solução contendo NaBH_4 . A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$

Em um meio reacional que consistia em um béquer de 2 L, foram preparados 100 mg de catalisador de $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$ misturando 1,6 L de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 2,5 mL da solução do sal precursor de Ag, e 3,4 mL da solução do precursor de Au, sendo deixado sob agitação por 10 minutos. O precursor de Ag consistiu em uma solução de concentração igual a 2 g L^{-1} . O precursor de Au utilizado tinha concentração de 20 g L^{-1} sendo preparado previamente devido à natureza higroscópica do sal.

Paralelamente a esta solução, foi preparada uma outra solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de NaBH_4 , sendo adicionada lentamente ao béquer de 2 L.

Uma outra solução também já havia sido previamente preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R com 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi levada a banho de ultrassom por 15 minutos. Esta solução foi adicionada depois de terem sido adicionados a solução contendo NaBH_4 . A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 16 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores $\text{Au}_3\text{Bi}/\text{C}$, $\text{Au}_3\text{Sb}/\text{C}$ e $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$.

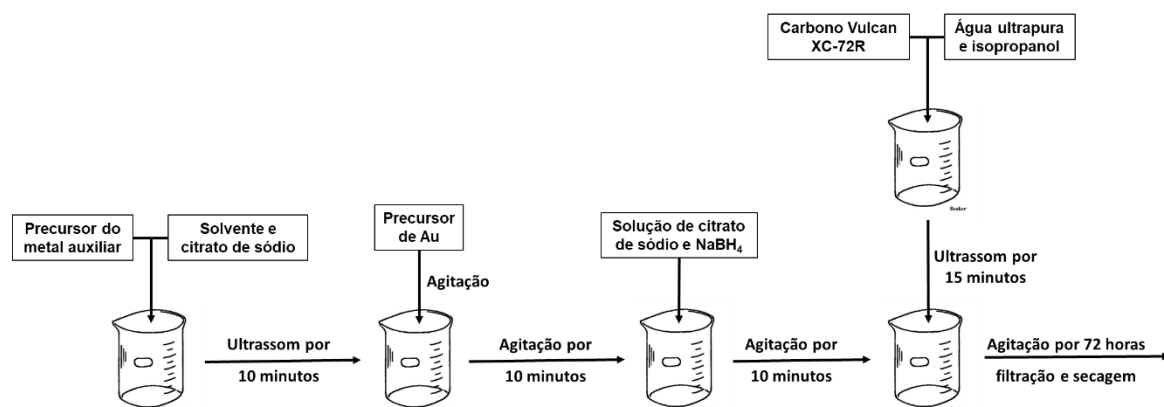


Figura 16. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de $\text{Au}_3\text{Bi}/\text{C}$, $\text{Au}_3\text{Sb}/\text{C}$ e $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$.

- Síntese do eletrocatalisador de Au₃Ru/C

Com o objetivo de preparar 100 mg de catalisador de Au₃Ru/C, inicialmente, em um béquer de 2 L, foram colocados 1,6 L de água ultrapura e misturados com 0,2 g de citrato de sódio e 0,85 mL da solução precursora de Au a partir da solução estoque de concentração 20 g L⁻¹ de cloreto de ouro (AuCl₃), preparada previamente a fim de evitar a hidratação do sal devido seu caráter higroscópico, sendo deixada sob agitação magnética por 10 minutos.

Paralelamente a esta solução, foi preparada uma outra solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de NaBH₄, sendo adicionada lentamente ao béquer de 2 L, previamente colocado sob agitação.

Uma outra solução também já havia sido previamente preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R com 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi levada a banho de ultrassom por 15 minutos. Adicionou-se a esta solução 0,6 mL do sal precursor de Ru a partir de uma solução de RuCl₃ de concentração igual a 10 g L⁻¹ e 5 gotas de KOH de concentração 0,1 M sendo levado ao banho de ultrassom por 10 minutos. Esta solução foi adicionada depois de terem sido adicionados a solução contendo NaBH₄. A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 17 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores Au₃Ru/C.

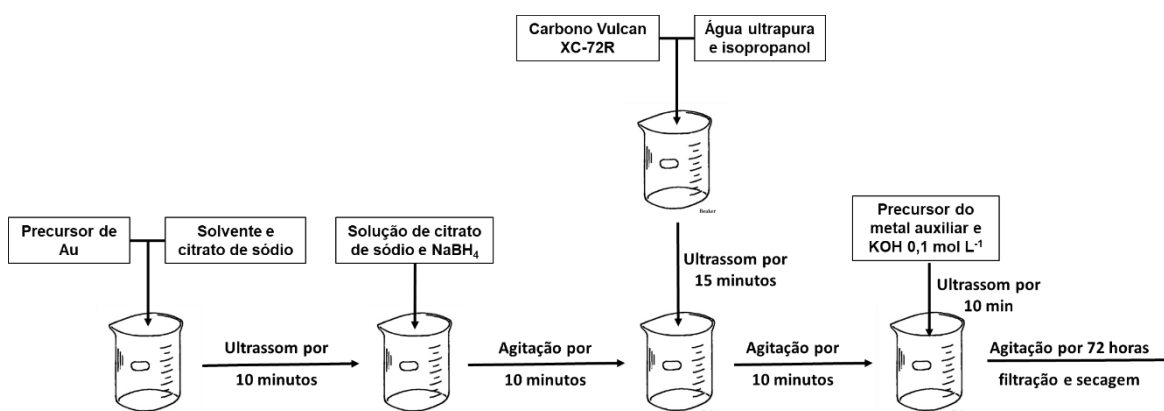


Figura 17. Fluxograma geral de síntese do eletrocatalisador de Au₃Ru/C.

- Síntese do eletrocatalisador de Pd₃Bi/C

Com objetivo de preparar 100 mg do eletrocatalisador de Pd₃Bi/C pesou-se, em um béquer de 200 mL, 5,7 mg do precursor de Bi, dissolvendo-se em 100 mL de etilenoglicol, utilizando um béquer de 250 mL. Essa mistura foi levada à ultrassom para completa dissolução. Posteriormente,

adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e dispersou-se em ultrassom por 15 minutos. Após a dispersão, pesou-se 20,1 mg do precursor de Pd, diretamente adicionado à mistura reacional.

Esta mistura foi colocada sob agitação constante durante 10 minutos e, por último, adicionou-se lentamente, com a ajuda de uma pipeta Pasteur, uma solução de 60 mg de NaBH_4 dissolvido em 5 mL de água ultrapura, preparado previamente. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Sb/C}$

Com objetivo de preparar 100 mg do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Sb/C}$ pesou-se, em um béquer de 200 mL, 5,7 mg do precursor de Sb, dissolvendo-se em 100 mL de etilenoglicol, utilizando um béquer de 250 mL. Essa mistura foi levada à ultrassom para completa dissolução. Posteriormente, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e dispersou-se em ultrassom por 15 minutos. Após a dispersão, pesou-se 20,1 mg do precursor de Pd, diretamente adicionado à mistura reacional.

Esta mistura foi colocada sob agitação constante durante 10 minutos e, por último, adicionou-se lentamente, com a ajuda de uma pipeta Pasteur, uma solução de 60 mg de NaBH_4 dissolvido em 5 mL de água ultrapura, preparado previamente. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtragem e lavagem. A Figura 18 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de $\text{Pd}_3\text{Bi/C}$ e $\text{Pd}_3\text{Sb/C}$.

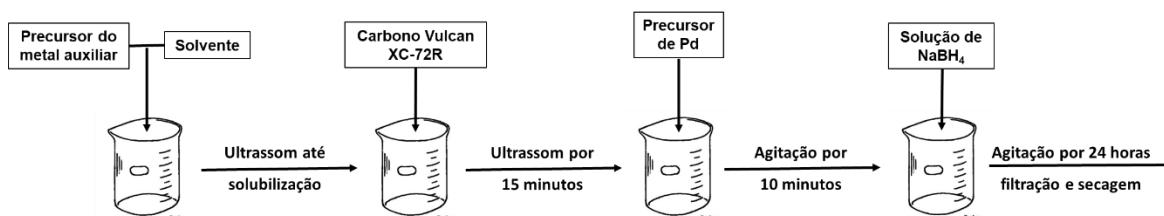


Figura 18. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de $\text{Pd}_3\text{Bi/C}$ e $\text{Pd}_3\text{Sb/C}$.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Ag/C}$

Em um béquer de 200 mL, com o objetivo de preparar 100 mg do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Ag/C}$, pesou-se 24,9 mg do precursor de Pd e adicionou-se a uma mistura previamente preparada de 60 mL de água e isopropanol na proporção de 1:1. Essa mistura foi deixada em banho de ultrassom por 20 minutos. Após a completa dispersão, foi adicionado gota a gota e sob agitação 4,1 mL do precursor de Ag de concentração igual a 2 g L^{-1} . Posteriormente, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R, deixada em banho de ultrassom por 10 minutos.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH_4 , dissolvendo essa massa em 10 mL de água ultrapura. Esta solução, previamente preparada, foi adicionada a mistura contendo os precursores de maneira lenta, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem.

- Síntese do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$

Visando preparar 100 mg do eletrocatalisador de $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$, pesou-se, em um béquer de 200 mL, 25,3 mg do precursor de Pd e adicionou-se a 60 mL de uma mistura 1:1 de água e isopropanol. Essa mistura foi deixada em banho de ultrassom por 20 minutos. Após a completa dissolução, foi adicionado gota a gota, e sob agitação, 0,99 mL do precursor de Ru, de concentração igual a 10 g L^{-1} , sendo preparado previamente devido à natureza higroscópica do sal. Posteriormente, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R, deixada em banho de ultrassom por 10 minutos.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH_4 , dissolvendo essa massa em 10 mL de água ultrapura e adicionando 5 gotas de uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução, previamente preparada, foi adicionada a mistura contendo os precursores de maneira lenta, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem. A Figura 19 apresenta um fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ e $\text{Pd}_3\text{Ag}/\text{C}$.

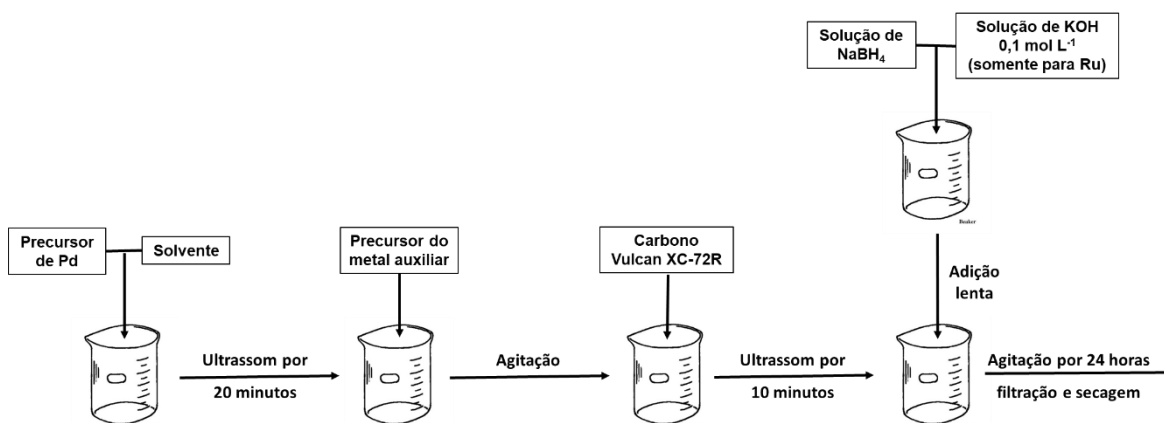


Figura 19. Fluxograma geral de síntese dos eletrocatalisadores de $\text{Pd}_3\text{Ag}/\text{C}$ e $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$.

b) Filtração e lavagem dos catalisadores

A lavagem do catalisador e filtração é realizada utilizando uma membrana de acetato de celulose. Esta, com poros de 0,45 μm , passa por um pré-tratamento antes do processo de filtração do catalisador. Este processo consiste na lavagem com água ultrapura e posterior secagem em estufa na temperatura de 100°C com o objetivo de eliminar a umidade e possíveis contaminantes. Após este processo, a membrana foi pesada e colocado no sistema de filtração à vácuo. A seguir, o catalisador preparado foi filtrado e adicionou-se ao sobrenadante uma pequena quantidade de borohidreto de sódio. Espera-se que não haja mudança de cor após a adição dessa substância uma vez que esse comportamento indica que houve a redução de todo o metal sobre o carbono. Com o filtrado foram feitas 6 lavagens com 100 mL de água ultrapura alternando na forma aquecida e temperatura ambiente.

Posteriormente a filtração e lavagens do catalisador, a membrana de acetato de celulose utilizada contendo o material é levado a estufa por 2 horas na temperatura de 70°C com objetivo de eliminar toda a umidade ali contida. Após esse tempo, o papel de filtro é novamente pesado, sendo possível obter a massa de catalisador obtida experimentalmente e comparar com os valores esperados.

3.2. Técnicas analíticas para caracterização dos eletrocatalisadores

3.2.1. Análises termogravimétricas

Com o objetivo de avaliar, dentre outras características, a carga de metal depositada no suporte de carbono foram feitas análises termogravimétricas (ATG). Essa análise é realizada em atmosfera controlada, verificando a massa da amostra a partir de medidas de temperatura programadas, podendo ser realizada de duas maneiras:

- Em rampa, onde a amostra é aquecida progressivamente em uma atmosfera inerte ou reativa já com a temperatura inicial e final prefixada.
- Em degrau, onde a amostra é mantida em condições isotérmicas (temperatura constante) durante certo intervalo de tempo.

Nos dois casos, a ATG irá mostrar as variações que a massa do material estará variando. No caso deste trabalho, as medidas realizadas foram em rampa uma vez que este tipo de análise permite avaliar a estabilidade térmica do material com maior eficácia. A variação na massa do material analisado pode estar associada tanto a processos físicos, como a evaporação, ou a processos químicos provenientes de uma reação química. De qualquer maneira, também será possível observar a partir desta análise, a temperatura que o processo inicia.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG60 da Shimadzu Corporation (Japão), sendo utilizadas um porta-amostras de alumina. A análise foi realizada em atmosfera de ar partindo da temperatura de 25 °C até 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para realizar as análises termogravimétricas, colocou-se uma massa aproximada de 5 mg de catalisador no porta-amostras de alumina e pesada.

3.2.2. Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia

A técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para determinar a composição dos catalisadores. Portanto, ela é utilizada para a análise elementar ou para a caracterização química da amostra. Utiliza-se essa técnica para realizar análise elementar ou para a caracterização química de uma amostra. Baseia-se nas interações entre partículas ou radiações eletromagnéticas e a matéria, com análise dos raios-X emitidos pela matéria após incidência de partículas carregadas, os quais são característicos da estrutura eletrônica do elemento, permitindo assim sua identificação.¹³⁴

Para quantificar a composição dos catalisadores, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss-Leica/440 SEM equipado com um espectrômetro com sistema de microanálise de raios-X EDS com voltagem de aceleração de 30 KV, resolução de 3nm, aumento até 300.000 vezes. Para realizar a análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia as amostras foram preparadas em um porta-amostra de alumínio com fitas de adesivo de grafite para permitir a condução eletrônica.

3.2.3. Difração de Raios-X

Após a realização da síntese dos catalisadores preparados, foram feitas análises de Difração de raios-X (DRX). A partir desta técnica é possível obter informações a respeito de:¹³⁵

- 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.

O equipamento utilizado para obter os difratogramas desejados foi um difratômetro D8 Focus da Bruker (Japão). Foram feitas varreduras sendo realizadas varreduras entre ângulos 2θ de 10° a 90°, passos de 0,02° a uma velocidade de 0,2° min⁻¹. A radiação incidente correspondeu à transição K_α do cobre (λ = 1,5418 Å). Para realizar as medidas de difração de raios-X, colocou-se a quantidade necessária de catalisador no porta-amostras.

3.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) analisa uma amostra através da colisão de um feixe de elétrons sobre a sua superfície. De acordo com as características da amostra, parte do feixe de elétrons serão dispersos e a outra parte irá atravessá-la. Quando ocorre esse último fenômeno, é possível obter imagens em escalas nanométricas com grande precisão.¹³⁶

Os principais componentes de um microscópio eletrônico são a fonte de elétrons, as lentes magnéticas, o sistema à vácuo, a tela fluorescente, e o sistema de registro. A fonte de elétrons é responsável pela emissão dos elétrons que irão colidir com a amostra. As lentes magnéticas criam campos que irão focalizar onde o feixe de elétrons será emitido. O sistema à vácuo é de extrema importância uma vez que evita com que o feixe de elétrons seja desviado quando incidido com as moléculas de ar. A tela fluorescente é colocada atrás do objeto para a visualização da imagem aumentada. Por último, o sistema de registro, com o auxílio de um software próprio, fará com que seja possível traduzir a imagem de acordo com o desejado. O MET é uma técnica adequada para caracterização de catalisadores suportados uma vez que possibilita a observação da dispersão do metal sobre o suporte e a obtenção do tamanho médio das nanopartículas.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes catalisadores foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) em um microscópio JEOL, JEM- 2100, realizadas no Instituto de Física da Universidade de Federal de Goiás, em Goiânia. A Figura 20 apresenta uma foto do equipamento utilizado para realizar essas medidas.



Figura 20. Foto do microscópio utilizado para realizar as medidas de MET

As amostras foram preparadas sobre grade de Au de tamanho 300 mesh da empresa Electron Microscopy Sciences (EUA). As imagens de MET a serem discutidas serão dos catalisadores selecionados para testes em célula unitária utilizados para explicar seu comportamento aprimorado em relação aos demais. Para obter as imagens de microscópio eletrônico, colocou-se uma massa de 0,5 mg de catalisador dispersos em 5 mL de álcool isopropílico com o auxílio de um banho de ultrassom. Após a completa dispersão, a grade suporte utilizada para esta análise foi impregnada com uma gota desta mistura e deixada até a completa secagem do solvente.

3.3. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

Nesta seção, serão descritas as instalações experimentais, materiais e procedimentos operacionais seguidos para a caracterização eletroquímica que permite avaliar o desempenho dos diferentes materiais preparados.

3.3.1. Instalações eletroquímicas experimentais

a) Célula de vidro de três eletrodos

Para realizar as medidas eletroquímicas iniciais foi utilizada uma célula de vidro de três eletrodos. Eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletródo são os três eletrodos que compõem essa célula. Um desenho esquemático da célula de vidro de três eletrodos é apresentado na Figura 21. O eletrodo de trabalho utilizado é de carbono reticulado vítreo de 5 mm de diâmetro revestido lateralmente por Teflon, conforme mostra a Figura 22. Sobre este eletrodo se depositou a amostra em estudo.

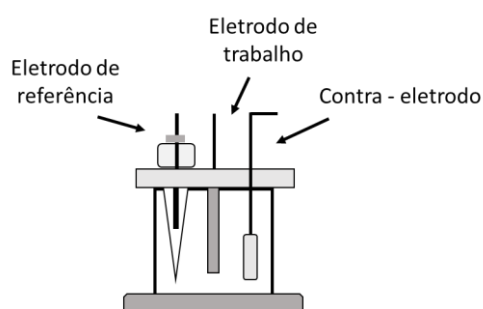


Figura 21. Desenho esquemático de uma célula de vidro de três eletrodos.

O eletrodo de referência utilizado é um eletrodo caseiro de mercúrio/óxido de mercúrio, que possibilita determinar o potencial do eletrodo de trabalho. Esse eletrodo foi especificamente usado pois é o indicado para trabalho em meio alcalino,¹³⁷ e o seu potencial padrão é de 0,140 V vs. ENH. Por último, o contra-eletródo utilizado é de rede de platina de 1cm² de área, para fechamento do

circuito. Para cumprir com o objetivo desse eletrodo, sem que ocorra interferências de reações secundárias ou alguma outra limitação, a rede de platina foi submetida a um processo de platinização eletroquímica antes da sua utilização. O sistema foi conectado em um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB III (Metrohm Autolab BV, Holanda) utilizando conexões de cabos de cobre.



Figura 22. Eletrodo de trabalho utilizado de carbono reticulado vítreo revestido em Teflon.

b) Célula unitária para ensaios de reforma eletroquímica

O desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho pode ser visto na Figura 23. Sua produção foi feita sob encomenda pela Mersen do Brasil, Carbono Lorena.

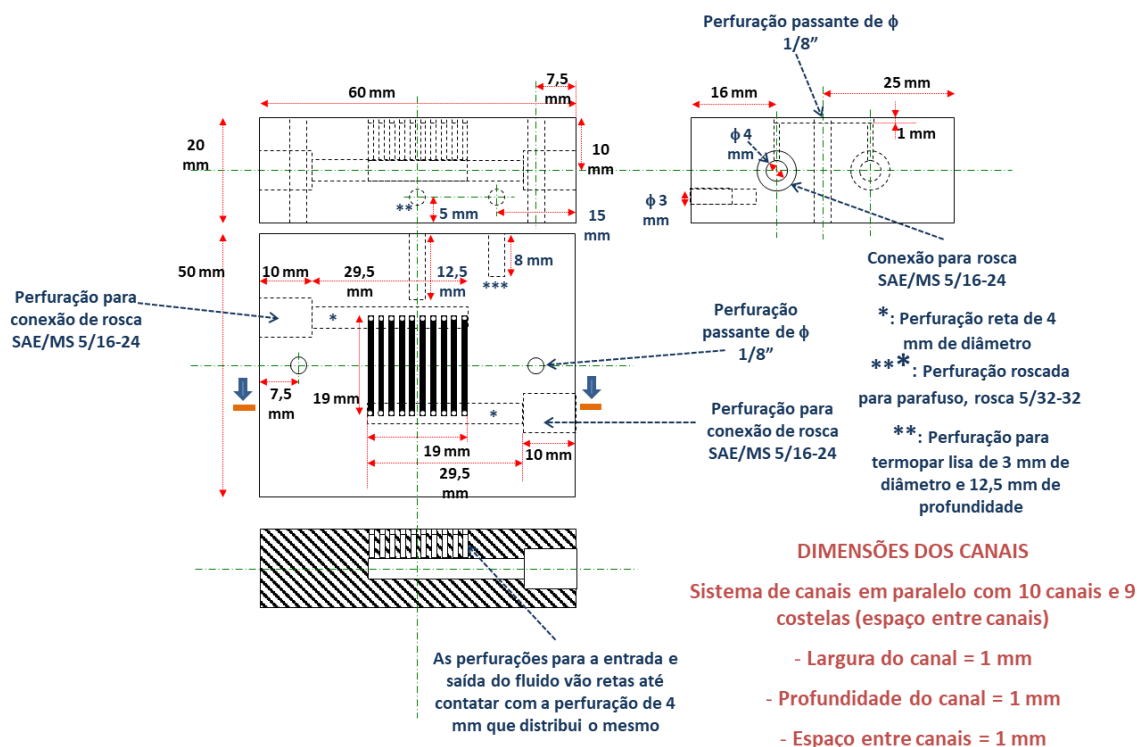


Figura 23. Desenho esquemático da célula unitária utilizada no trabalho

A célula unitária utilizada foi fabricada em grafite impregnada com resina fenólica, com a intenção de eliminar a porosidade do carbono. A geometria dos canais apresentou-se na forma paralela e para permitir a entrada e saída das correntes envolvidas utilizou-se conexões de Nylon 66 da marca Swagelok®. A célula teve a temperatura controlada por um sistema de controle de temperatura NOVUS N1020 (Novus Automoção, Brasil) que regulava a potência aplicada através de cartuchos calefatores acoplados a célula. A medida de temperatura era realizada por um termopar tipo K conectado a célula.

A célula foi fechada utilizando espaçadores de grafite de 0,35 mm de espessura, sendo aplicados um torque de 3 N m, usando placas de aço inoxidável e garantindo uma selagem uniforme. Quanto ao isolamento elétrico, foram utilizadas peças de poli(eteretercetona) (PEEK) reforçados com fibras de vidro, o que possibilita trabalhar com temperaturas de até 260 °C sem danificar o material. A Figura 24 mostra a imagem da célula unitária descrita.

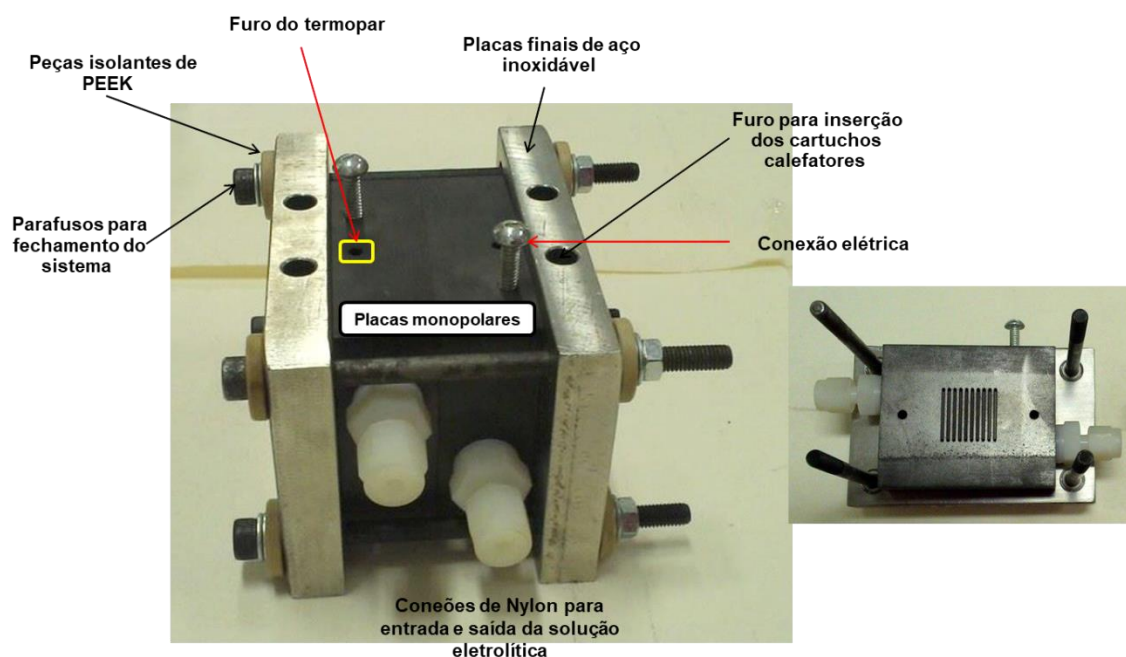


Figura 24. Imagem da célula unitária utilizada.

Há ainda outros itens que complementam a instalação experimental da célula unitária. A solução estoque do combustível e do comburente foi armazenada em béqueres de 250 mL. Para impulsionar a corrente líquida foram utilizadas duas bombas peristálticas, uma para o cátodo (Milan BP-200, Brasil) e outra para o ânodo (EXATTA, Brasil) que permitiam a regulação da vazão. Mangueiras de silicone com diâmetro interno de 1,5 mm e externo de 2,5 mm foram utilizadas como conexões entre os béqueres e a monocélula. A mangueira de saída do comburente (cátodo) foi

acoplada uma bureta invertida com o objetivo de recolher o gás hidrogênio formado na redução da água. Um esquema completo da instalação experimental é apresentado na Figura 25.

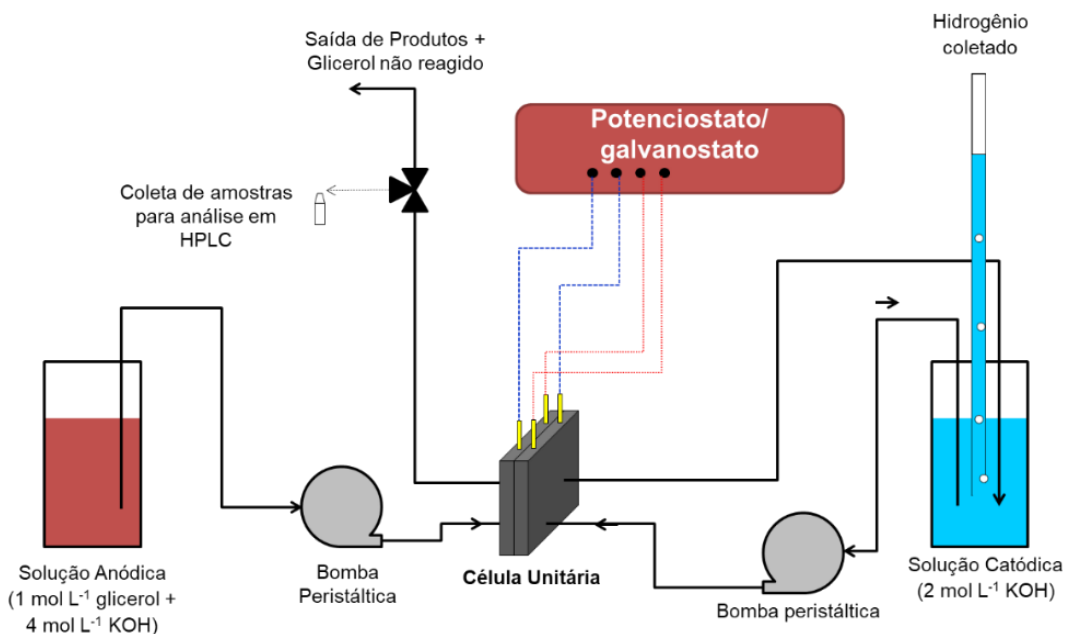


Figura 25. Esquema da instalação experimental utilizada para a célula unitária

3.3.2. Produtos utilizados nas análises eletroquímicas

a) Célula de Vidro de três eletrodos

Na Tabela 4 são apresentados os produtos utilizados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Tabela 4. Reagentes usados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores de Pt/C, Pt ₃ Bi/C, Pt ₃ Sb/C, Pt ₃ Ru/C, Pt ₃ Ag/C, Au/C, Au ₃ Bi/C, Au ₃ Ag, Pd/C, Pd ₃ Bi/C, Pd ₃ Sb/C, Pd ₃ Ru/C, Pd ₃ Ag/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	-

b) Célula unitária

Para a realização dos ensaios na célula unitária foi necessário usar os produtos que listados a seguir, na Tabela 5.

Tabela 5. 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 Fuel Cells	-
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 (PBI)	Membrana polimérica utilizada na célula unitária	Danish Power System	-

3.3.3. Procedimentos operacionais das análises eletroquímicas

Nessa seção são descritos os procedimentos operacionais para realização das medidas na célula de vidro de três eletrodos e na célula unitária.

a) Célula de Vidro de três eletrodos

O sistema eletroquímico para análise em célula de vidro foi preparado através da pesagem de 1 mg de catalisador e disperso em 1mL de álcool isopropílico, com o auxílio de um banho de ultrassom por 20 minutos. Dessa solução retirou-se 40 µL, com o auxílio de uma seringa cromatográfica e depositou-se sobre o eletrodo de trabalho, subdividido em 4 alíquotas de 10 µL. A cada adição esperava-se secar totalmente o material para realizar a próxima.

Foram feitas duas soluções para medidas eletroquímicas. A primeira solução foi de KOH 1mol L⁻¹, constituindo um branco, e a segunda sendo a solução contendo o combustível, na mesma concentração de KOH utilizado como branco e glicerol de concentração 1 mol L⁻¹, sendo esses os combustíveis utilizados na célula. A cada medida usa-se cerca de 80 mL de solução. Após a adição

da solução no sistema a célula é montada com eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo e iniciam-se as medidas.

A primeira medida eletroquímica realizada foi a voltametria cíclica do branco, na faixa de potencial de -0,926 até 0,426 *versus* Hg/HgO/KOH. Posteriormente foram feitas medidas de voltametria cíclica no glicerol, sendo varrido o potencial do eletrodo de -0,8V a 0,3V *versus* Hg/HgO/KOH. Essas medidas, branco e solução com glicerol, foram repetidas até a obtenção de voltamogramas reprodutíveis. Por último foram realizadas medidas cronoamperométricas, utilizando o eletrodo de trabalho polarizado em um potencial de -0,2V *versus* Hg/HgO/KOH por 12 horas. Esta sequência experimental foi realizada para todos os catalisadores sintetizados.

b) Célula unitária

A preparação do eletrodo foi iniciada cortando dois quadrados de 4 cm² de camada difusora. Sobre essa camada foram depositados a camada catalítica anódica e catódica utilizando um pincel. Para o ânodo, preparou-se uma tinta a partir da massa necessária de catalisador sintetizado para uma carga fina de metal de 2 mg cm⁻², e adicionou posteriormente a quantidade necessária de Nafion[®] em uma proporção de 10% em peso frente a massa total de carbono no catalisador. A partir desse critério e considerando que todos os catalisadores apresentavam uma carga de metal depositado de 20% em relação ao suporte, a massa de catalisador usada para a preparação da tinta foi de 40 mg. Como a solução de Nafion[®] apresentava uma concentração de 5%, a massa utilizada foi de 72 mg. Essa mistura foi homogeneizada com o auxílio de uma espátula após a adição de 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico. Posteriormente a mistura foi colocada em ultrassom por 15 minutos e após este período foi levada para a estufa até secagem completa por 70°C. Após a secagem do material preparado, adicionou-se novamente 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico fazendo com que a tinta preparada apresentasse certa viscosidade.

A tinta apresentando certa viscosidade fará com que o catalisador não atravesse os poros da camada difusora, se depositando somente na parte superior. Esse processo foi realizado sobre uma placa de aquecimento ligada a temperatura de 70 °C com o intuito de acelerar a evaporação do solvente. O processo foi repetido em várias bateladas até toda a tinta preparada for depositada na camada difusora.

Para o cátodo, o procedimento de preparação e deposição é bem parecido. A diferença é o catalisador utilizado sempre será Pt/C comercial 20% com carga metálica de 1 mg cm⁻², mantendo a proporção de Nafion[®]. Desse modo, a massa de catalisador usada na preparação da tinta foi de 20 mg e a massa de Nafion[®] foi de 36 mg para todos os sistemas. Outra diferença em relação ao ânodo é que a camada difusora utilizada possui uma camada protetora microporosa, permitindo assim que o volume de álcool isopropílico utilizado seja maior já que o catalisador terá mais dificuldades para atravessar os poros.

A célula é montada logo após a preparação dos eletrodos. Cortou-se um pedaço de membrana de PBI previamente impregnada com KOH 4 mol L^{-1} , de tamanho $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$, colocando-a entre os eletrodos preparados, formando um “sanduíche”. A célula foi organizada do seguinte modo: colocou-se dois bastões de cobre em dois furos presentes na placa de aço inoxidável com o objetivo de servir de guia para que todos os elementos que compõem a monocélula estejam alinhados. Sobre a placa de aço inoxidável colocou-se o espaçador de grafite, a placa de grafite, o sanduíche formado pelos eletrodos e a membrana de PBI entre eles, a placa de grafite, o espaçador de grafite e finalmente, a placa de aço inoxidável, fechando a célula. A célula foi fechada utilizando 4 parafusos em cada ponta com a ajuda de um torquímetro, sendo aplicado um torque de 3 N m .

À célula unitária montada são conectadas mangueiras, as bombas peristálticas com vazão de 1 mL min^{-1} e os balões volumétricos contendo as soluções anódica e catódica. A solução anódica tinha concentração de 4 mol L^{-1} de KOH e 1 mol L^{-1} de glicerol. Já a solução catódica apresentava concentração de 2 mol L^{-1} de KOH.^{50,138} Posteriormente são colocados os cartuchos calefadores, termopar. Por último, são acopladas as conexões elétricas. As sondas de voltagem são colocadas placas de grafite, enquanto os coletores de corrente são colocados nas placas de aço inoxidável.

As medidas na célula unitária foram realizadas com a ajuda do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N cuja corrente máxima de operação é 2 A . As medidas de voltametria de varredura linear foram feitas desde a voltagem de circuito aberto até $1,5 \text{ V}$ com taxa de varredura de $0,1 \text{ mA s}^{-1}$, sendo repetidas no mínimo três vezes até apresentar curvas reprodutíveis. Essas medidas foram realizadas por 30 minutos quantificando o consumo de energia e verificando a geração de hidrogênio e posteriormente comparando com as previsões da Lei de Faraday calculando a eficiência do processo. Finalmente, para avaliar a estabilidade a longo prazo do sistema, realizou-se medidas cronopotenciométricas de 24 horas a um potencial fixo de $0,7 \text{ V}$. Essas medidas foram realizadas a 30°C e 90°C . Ao fim desta análise, a solução anódica resultante foi recolhida para posterior identificação e quantificação dos produtos dessa eletroxidação.

3.3.4. Técnicas eletroquímicas utilizadas

As técnicas analíticas que foram utilizadas neste trabalho foram a voltametria cíclica e cronoamperometria para os estudos realizados na célula de vidro de três eletrodos e a voltametria de varredura linear e medidas cronopotenciométricas para os estudos realizados na célula unitária. O equipamento utilizado para realizar todas as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato.

a) Voltametria Cíclica e Voltametria de Varredura Linear

A voltametria cíclica e de varredura linear estão descritas no mesmo capítulo pois seus fundamentos apresentam similaridade. São técnicas potenciodinâmicas em que o potencial do eletrodo de trabalho irá variar de forma linear em relação ao eletrodo de referência, variando de um potencial inicial E_0 até um potencial final E_f . A Figura 26 apresenta um exemplo de curvas obtidas pelos respectivos métodos.

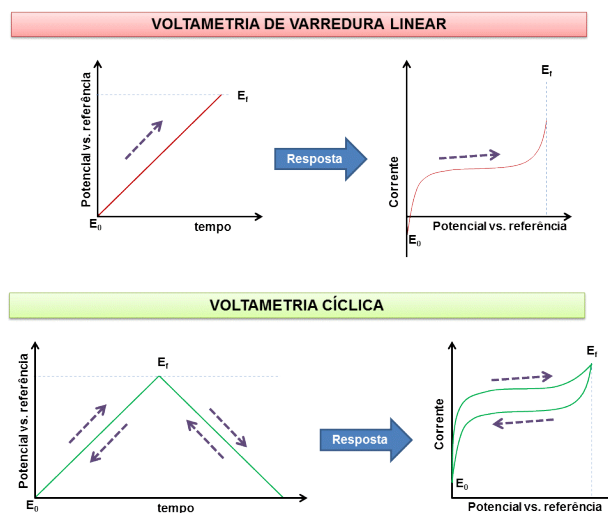


Figura 26. Curva potencial-tempo de uma voltametria de varredura linear (VL) e cíclica (VC) e de voltamograma obtido após aplicação de um perfil de potencial de VL e VC.⁸⁷

Medidas de voltametria de varredura linear podem ser realizadas em qualquer sentido, tanto para potenciais maiores, chamados de anódicos, quanto menores, chamadas de catódicos. Já na voltametria cíclica, as varreduras são feitas ciclicamente nos dois sentidos (potenciais crescentes e decrescentes entre os valores limite de potencial inicial $-E_i$ e potencial final $-E_f$). Durante o processo monitora-se a corrente elétrica frente ao potencial controlado pelo equipamento. O resultado é um voltamograma (corrente *versus* Potencial) tal como apresentado na Figura 26.

A velocidade de varredura é a variação do potencial em função do tempo e é uma variável fundamental em análises eletroquímicas. Processos de oxidação/redução são detectados pelo aumento da corrente ou aparição de picos nos voltamogramas. Essa corrente pode ser relacionada a velocidade das reações eletroquímicas e a aparição de limitações no transporte de matéria através do surgimento de correntes limites.

Também é possível realizar esse tipo de medida de forma alternativa através da inversão das variáveis, ou seja, controlar a variação da corrente e monitorar o potencial frente ao eletrodo de referência. Nesse caso, a corrente é variada de maneira controlada seguindo um perfil similar ao apresentado na Figura 26. Esse tipo de medida é utilizado para elucidar mecanismos adsortivos.¹³⁹

b) Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é baseada no monitoramento do potencial em função do tempo a partir da aplicação de uma corrente. Esta técnica é utilizada nas análises de reforma eletroquímica para garantir o controle da corrente e, com isto, conseguir associar à quantidade de gás hidrogênio produzido utilizando os conceitos da lei de Faraday. Esta técnica também permite avaliar a estabilidade na resposta do material a tempos de operação mais longos. A Figura 27 apresenta uma representação das medidas cronopotenciométricas.

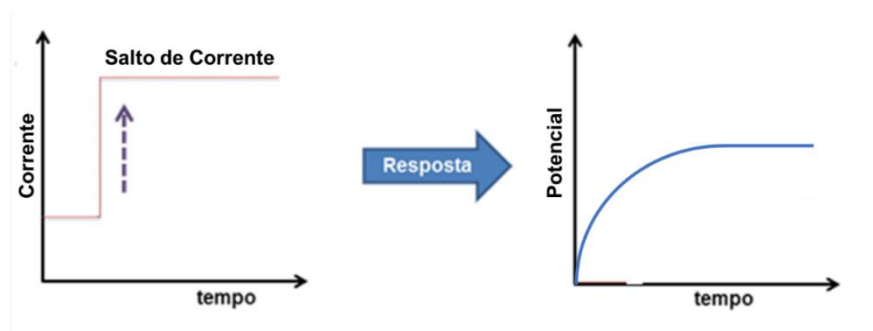


Figura 27. Curva corrente-tempo e potencial-tempo de um processo cronopotenciométrico.⁸⁷

c) Cronoamperometria

A cronoamperometria é fundamentada no monitoramento da corrente elétrica em função do tempo a partir da aplicação de um 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.¹⁴⁰ Já na eletrocatalise, esta técnica é utilizada para avaliar a estabilidade do material com o tempo, sendo possível analisar a queda da atividade do material e o envenenamento dos catalisadores com o tempo.¹⁴¹ Ressalta-se que uma vez aplicado o potencial, este permanecerá constante ao longo de toda a corrida. A Figura 28 mostra uma representação esquemática de medidas cronoamperométricas.

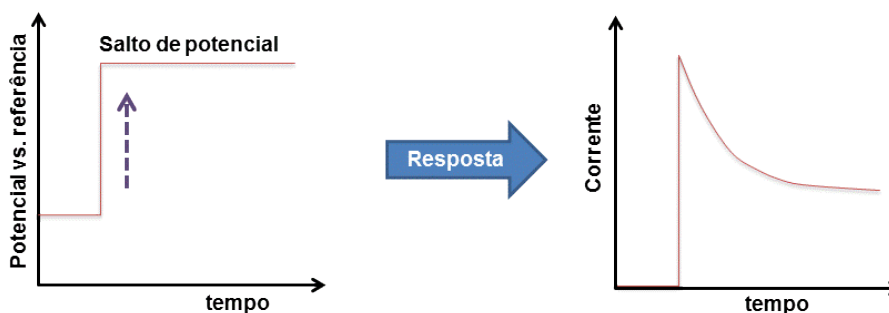


Figura 28. Curva potencial-tempo e corrente-tempo de um processo cronoamperométrico.⁸⁷

3.4. Identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação do glicerol

3.4.1. Instalação experimental da análise de distribuição dos produtos da eletroxidação

As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE; em inglês, *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) da marca Perkin Elmer dividido em 5 módulos:

- 1- Gerenciador de Solventes: O cromatógrafo utilizado apresenta quatro linhas de solventes, sendo gerenciados por este módulo.
- 2- Forno container: Mantém a temperatura da coluna cromatográfica constante com alto nível de precisão
- 3- Amostrador: Sistema de amostragem, que no caso do do equipamento utilizado é possível injetar até 100 amostras. Esse módulo apresenta uma agulha e uma válvula de injeção em que é possível injetar amostras de volumes de até 0,1 μL .
- 4- Bomba Impulsora: Permite o bombeamento de solventes provenientes das quatro linhas do gerenciador de solventes. Trata-se de uma bomba de alto nível de precisão que possibilita a vazão em intervalos de 0,1 a 2 mL min^{-1} a pressão de até 6000 psi
- 5- Detector: O detector utilizado foi o fotodiodo e índice de refração que permite o monitoramento do espectro UV-Vis em vários comprimentos de onda baseado na absorbância ou no índice de refração entre a fase móvel pura e o efluente que sai da coluna contendo os componentes da amostra, respectivamente.

3.4.2. Produtos utilizados na identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação

Para a análise de cromatografia líquida de alta eficiência foram utilizados os reagentes listados na Tabela 6.

Utilizou-se como fase estacionária três colunas em série na seguinte ordem: Polypore-H, Perkin Elmer (do tipo troca iônica) de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, com tamanho de partícula de 10 μm , Shim-pack SCR-101H, 30 cm de comprimento, 7,9 cm largura com tamanho de partícula de 10 μm e Shim-pack SCR-102H, 30 cm de comprimento, 8 cm de largura e tamanho de partícula de 7 μm . A fase móvel usada foi ácido fosfórico 0,1 mol L^{-1} com vazão de 0,2 mL min^{-1} e temperatura de 60°C.

Tabela 6. Produtos usados na preparação das soluções padrões.

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

3.4.3. Procedimento operacional para identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação

Inicialmente preparou-se as soluções de ácido fórmico, glicérico, glicólico, glioxílico, láctico e tartrônico nas concentrações 0,02, 0,04 e 0,1 mol L⁻¹, ácido oxálico e mesoxálico nas concentrações 0,8, 1,6 e 4 mmol L⁻¹. A partir da injeção de amostras dessas soluções, foi possível determinar os tempos de retenção e construir as curvas de calibração de cada um dos produtos de oxidação. As amostras foram injetadas a partir da solução combustível coletadas após o teste de eletrólise por 24 horas.

3.4.4. Técnica analítica utilizada na identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação

Na técnica CLAE é retirada uma alíquota de uma amostra e colocada em fluxo com uma fase móvel. A amostra, carregada pela fase móvel, passará através da coluna que contém a fase estacionária. É de interesse que a fase móvel interaja com a amostra, solubilizando-a. A fase estacionária é constituída por um leito fixo de partícula de natureza orgânica e inorgânica dentro da coluna de cromatografia. A natureza desta fase estacionária definirá o tipo de compostos que poderão ser utilizados como analitos. Os componentes da amostra irão interagir de diferentes maneiras com a fase estacionária, sendo este comportamento quem determina o tempo de eluição de cada um dos componentes, possibilitando a identificação e quantificação com o auxílio de detectores UV-Vis, IR, fluorescência, espectrômetro de massas, ou ambas técnicas combinadas simultaneamente em cromatógrafo com detectores múltiplos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores

4.1.1. Análise termogravimétrica

Realizou-se análises termogravimétricas com os catalisadores sintetizados com o objetivo de determinar a carga de metal depositada no suporte de carbono em atmosfera de ar. Os termogramas são apresentados na Figura 29 e, posteriormente, a Tabela 7 explicita a carga metálica obtida através do experimento uma vez que os valores nominais esperados eram de 20%.

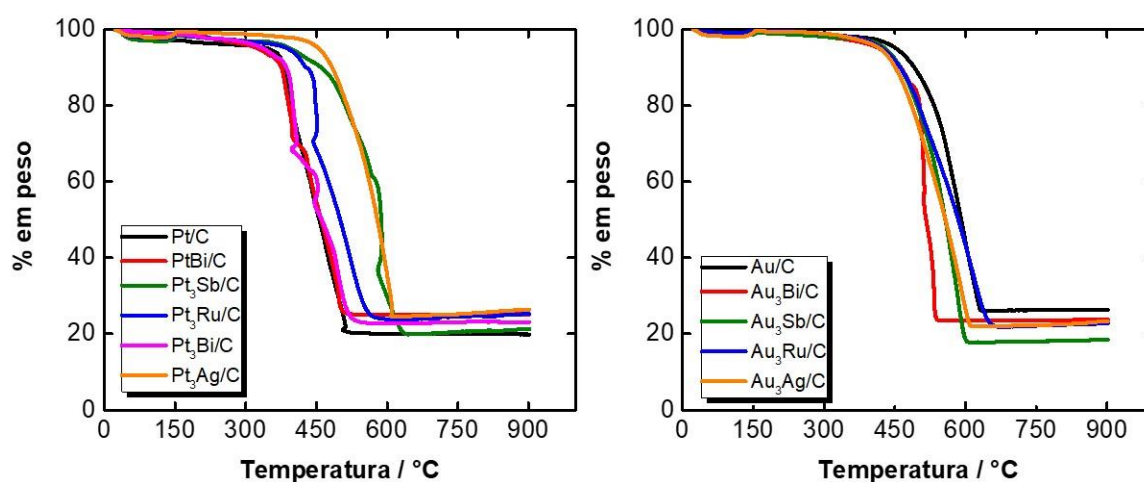


Figura 29. Termogramas, em atmosfera de ar, dos diferentes catalisadores preparados.

Tabela 7. Composição real dos catalisadores

Catalisador	Composição real
Pt/C	20,0 ± 0,1
PtBi/C	24,6 ± 0,4
Pt ₃ Bi/C	22,6 ± 0,6
Pt ₃ Sb/C	20,1 ± 1,5
Pt ₃ Ru/C	22,9 ± 0,8
Pt ₃ Ag/C	23,5 ± 0,2
Au/C	25,1 ± 0,6
Au ₃ Bi/C	23,2 ± 1,3
Au ₃ Sb/C	18,8 ± 0,2
Au ₃ Ru/C	21,7 ± 0,6
Au ₃ Ag/C	21,6 ± 0,3

A partir da análise dos termogramas, é possível perceber que todos os catalisadores possuem um comportamento similar já que a diminuição da massa do material se inicia na temperatura de 300°C, com uma queda significativa se iniciando na faixa de 400-450°C. Esse comportamento é devido a combustão do suporte de carbono, restando apenas o metal no cadinho. Dessa maneira é possível saber a porcentagem de metal que estava depositada no material de suporte. Como pode ser observado, as porcentagens apresentadas experimentalmente estão próximas aos valores nominais, sendo possível concluir que o objetivo inicial de redução do metal e ancoragem no material de suporte foram alcançados e, dessa forma, o método de síntese proposto foi satisfatório. Apesar das diferenças entre os valores nominais e reais para os catalisadores listados, todos eles continuarão sendo considerados de acordo com os valores nominais ao longo do trabalho. Com relação às oscilações observadas nos termogramas, embora não exista uma motivação clara, poderia especular-se com leves alterações no fluxo de ar durante o processo de combustão do carvão (faixa de 350-600 °C), fenômeno que pode resultar intensificado pela geração do dióxido de carbono produzido na combustão do suporte carbonoso (p. ex., a existência de um pequeno gradiente de temperatura dentro da panela pode levar a uma saída não uniforme do CO₂). No entanto, o objeto final desta medida é a determinação da carga metálica final do material.

Não foram realizadas as análises termogravimétricas para os catalisadores baseados em Pd pois este metal apresenta um comportamento anômalo.⁸⁷ Este comportamento é explicado devido a formação de Óxido de Paládio II (PdO) que se decompõe totalmente a partir de 600°C e impossibilita obter os dados desejados.¹⁴²

4.1.2. Composição dos catalisadores por Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

Realizou-se análises de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia com o objetivo de confirmar a carga metálica em todos os catalisadores e, no caso dos bimetálicos, determinar a relação entre os dois metais nos materiais bimetálicos. Este resultado é importante principalmente para os casos dos materiais de Pd que não puderam ser analisados por meio das análises termogravimétricas. A Tabela 8 apresenta os resultados correspondentes à porcentagem metálica e a relação metal nobre/metal auxiliar (M₁:M₂). A porcentagem nominal esperada era de 20% na proporção de 3:1, metal nobre/metal auxiliar exceto o PtBi/C que se espera a proporção 1:1.

Como pode ser observado, todos os materiais apresentaram uma carga metálica próxima à nominal, com cargas levemente superiores nos casos dos materiais monometálicos e variações no caso dos materiais bimetálicos, especialmente quando houve dificuldade na deposição do segundo metal. Especialmente evidente é o caso do Sb, o que pode ser devido ao baixo ponto isoelétrico do óxido de antimônio, com um valor inferior a 1,4 para o Sb₂O₅,¹⁴³ e abaixo de 3,2 para o Sb₂O₃,¹⁴⁴ o que poderia impedir a eficiente ancoragem do segundo metal no suporte carbonoso, o que é

especialmente evidente no caso do Au₃Sb/C. No caso do material Au₃Ru/C, também é possível visualizar uma redução na quantidade de metal auxiliar depositado (Au₉₁Ru₉/C frente ao esperado Au₇₅Ru₂₅/C), o que poderia ser devido a um efeito semelhante ao observado com o Sb. Devido à ausência de antimônio na formulação do eletrocatalisador de Au₃Sb/C, este foi descartado das análises posteriores. Em geral, com exceção destes dois últimos materiais, pode concluir-se que a deposição dos diferentes metais sobre o suporte foi satisfatória. Finalmente, existem diferenças nos valores obtidos por EDS e por análise termogravimétrica, o que pode ser devido ao fato do EDS analisar apenas uma pequena fração de amostra, enquanto a análise térmica analisa uma maior quantidade de material, podendo-se considerar, portanto, mais representativa.

Tabela 8. Porcentagem metálica dos diferentes catalisadores.

Catalisador	Porcentagem real	M₁:M₂ real
Pt/C	20,6	-
PtBi/C	22,8	51:49
Pt ₃ Bi/C	18,9	73:27
Pt ₃ Sb/C	18,0	80:20
Pt ₃ Ag/C	21,6	75:25
Pt ₃ Ru/C	22,9	75:25
Au/C	23,0	-
Au ₃ Bi/C	18,0	79:21
Au ₃ Sb/C	17,2	100:0
Au ₃ Ag/C	21,3	69:31
Au ₃ Ru/C	19,1	91:9
Pd/C	22,7	-
Pd ₃ Bi/C	20,6	72:28
Pd ₃ Sb/C	17,5	81:19
Pd ₃ Ag/C	19,3	81:19
Pd ₃ Ru/C	20,1	77:23

4.1.3. Análise de difração de raio-X

A partir de análises DRX é possível extrair informações de cristalinidade e tamanho dos cristalitos dos catalisadores preparados. Os difratogramas dos materiais sintetizados se encontram na Figura 30. A primeira estimativa que pode ser feita é o cálculo do tamanho do cristalito a partir da aplicação da equação de Scherrer (eq. 7).¹⁴⁵

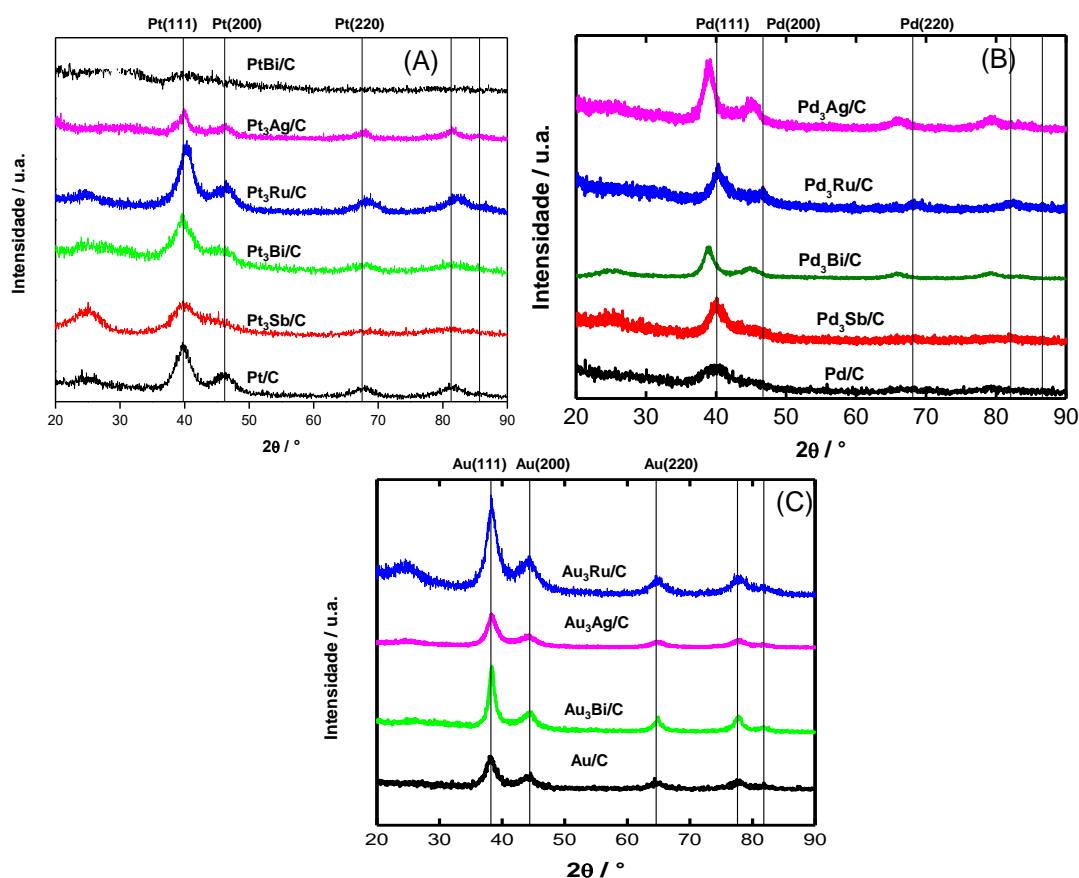


Figura 30. Difratomogramas dos diferentes catalisadores preparados: (A) Pt/C, (B) Pd/C e (C) Au/C e seus respectivos bimetálicos.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta} \quad (7)$$

O parâmetro 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 ($\lambda = 0,15406$ nm), $\beta_{(2\theta)}$ é a largura do pico à meia altura em radianos, e θ é o ângulo de difração correspondente. Para os cálculos do tamanho dos cristalitos é utilizado o sinal do pico (220), cuja posição se encontra, aproximada se encontra entre ângulos 2θ de 64 a 69°, com a exceção daqueles materiais em que este pico fica difuso ou imperceptível, em cujo caso o pico utilizado é o correspondente à difração do arranjo cristalino (111) a aproximadamente 36 a 41°. A informação sobre a posição dos materiais de referência é obtida do portal *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, cujo acesso é permitido pela UnB/CAPES. Esses picos de referência são representados na Figura 30 pelas linhas verticais. A Tabela 9 apresenta os valores dos tamanhos médios dos cristalitos obtidos através da aplicação da equação de Scherrer. Em todos os casos se observa a formação de materiais com cristalitos de tamanhos nanométricos na faixa de 1,5 a 6,6 nm, o que

confirma a eficiência do método de redução com borohidreto de sódio para a preparação dos catalisadores.

Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos obtidos da aplicação da equação de Scherrer referentes ao pico (220) dos diferentes catalisadores sintetizados.

Catalisador	d / nm	Catalisador	d / nm	Catalisador	d / nm
Pt/C	2,1	Pd/C	1,5	Au/C	3,7
PtBi/C	*				
Pt ₃ Sb/C	2,1	Pd ₃ Sb/C	3,1		
Pt ₃ Bi/C	2,4	Pd ₃ Bi/C	4,5	Au ₃ Bi/C	6,6
Pt ₃ Ru/C	2,3	Pd ₃ Ru/C	3,8	Au ₃ Ru/C	3,3
Pt ₃ Ag/C	5,8	Pd ₃ Ag/C	4,4	Au ₃ Ag/C	3,7

*O catalisador PtBi/C não apresentou cristalinidade, impedindo que pudesse ser feita a estimativa do tamanho médio do cristalito

As análises em DRX permitem também inferir o grau de liga, se formada, entre os dois metais. O grande indício de formação de liga através dos difratogramas é a observação do deslocamento dos picos com relação às posições de referência, fenômeno devido à alteração do tamanho da rede cristalina pela inserção de átomos alheios ao metal nobre. Este comportamento é característico da formação da chamada “solução sólida”, onde é possível aplicar a lei de Vegard para estimar a composição desta,¹³⁵ apresentada na equação 8, onde a_{bim} é o parâmetro de rede do material bimetálico, a_{mon} é o parâmetro de rede do material nobre monometálico, k_m é a variação do parâmetro de rede na liga na faixa de solubilidade do segundo metal no metal nobre e x_m é a fração do segundo metal na liga (“solução sólida”).

$$a_{bim} = a_{mon} - k_m x_m \quad (8)$$

Após a determinação da fração do segundo metal na composição da liga (x_m), a porcentagem de segundo metal na liga (X_{liga}) pode ser determinada pela equação 9, onde X/M é a razão atômica entre o segundo metal e o metal nobre.

$$X_{liga} = \frac{x_m}{(1-x_m) \left(\frac{X}{M} \right)} \quad (9)$$

Para estimar o parâmetro de rede, é necessário calcular a distância interplanar (d), para o que é necessário aplicar a lei de Bragg (equação 10) e, em seguida, através da equação 11, estimar o parâmetro de rede (a) com ajuda dos índices de Miller do plano cristalino considerado (hkl).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

$$a=d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (11)$$

a) Materiais baseados na platina

Os parâmetros de rede dos diferentes materiais, calculados através da aplicação das equações anteriores, encontram-se recolhidos na Tabela 10.

Tabela 10. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Pt obtida a partir dos difratogramas

Catalisador	Parâmetro de rede / nm
Pt/C	0,3916
PtBi/C	Sem cristalinidade
Pt ₃ Sb/C	0,3918
Pt ₃ Bi/C	0,3929
Pt ₃ Ru/C	0,3881
Pt ₃ Ag/C	0,3913

A partir dos dados, podem ser extraídas as seguintes informações:

No caso do Sb, não houve mudanças no parâmetro de rede, o que indica que não houve formação de liga. Isto supõe que o segundo metal se encontra segregado, bem na forma metálica, ou na forma de óxido. Por outro lado, a ausência de qualquer pico relacionado a este indica que se encontra na forma amorfa.

Para o caso do Bi, existe um leve aumento do parâmetro de rede, o que poderia indicar que há inclusão de átomos de Bi dentro da rede cristalina da Pt, já que o raio atômico do Bi é maior que o da Pt. No entanto, não existem dados disponíveis da capacidade de formação de solução sólida do Bi em Pt, já que se considera apenas a formação de compostos intermetálicos.¹⁴⁶ No entanto, a existência a nível nanoparticulado de soluções sólidas em sistemas de muito baixa solubilidade já tem sido evidenciado para outros sistemas, como é o caso do sistema PtAg.¹⁴⁷ De fato, a formação de liga entre Pt e Bi tem sido recentemente apresentada por Lee e col.¹⁴⁸ para o sistema PtBi e PtSb, com um aumento no tamanho do parâmetro de rede. A ausência de outros picos indica que a restante fração de Bi se encontra na forma amorfa segregada, na forma metálica ou de óxido de bismuto.

Para o caso do Ru, o valor da constante k_m é de 0,0124 nm. É possível formar ligas (soluções sólidas) até Pt:Ru aproximadamente um 70% de com estrutura fcc.¹⁴⁹ Como pode ser observado, existe um deslocamento para ângulos maiores em relação ao pico (220) da Pt, o que indica a

formação de liga. Após aplicar as equações pertinentes apresentadas, é possível observar que todo o Ru se encontraria formando parte da estrutura cristalina da Pt.

Finalmente, no caso do sistema PtAg, aparentemente os dois metais não chegam a formar liga. De fato, existe segregação da Ag, o que pode ser inferido a partir de uma análise detalhada do pico (111) a aproximadamente 39°. Este pode ser deconvoluído em dois picos, um cujo centro se encontra a 39,9°, atribuído à Pt e um segundo pico, a 38,6°, atribuído à presença de Ag segregada. Como comentado acima, o sistema Pt-Ag possui tendência à segregação das duas fases cristalinas metálicas Ag e Pt.

b) Materiais baseados em ouro

Os parâmetros de rede para os diferentes materiais se encontram recolhidos na Tabela 11.

Tabela 11. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Au obtida a partir dos difratogramas.

Catalisador	Parâmetro de rede / nm
Au/C	0,4076
Au ₃ Bi/C	0,4067
Au ₃ Ru/C	0,3965
Au ₃ Ag/C	0,4057

Como pode ser observado, em todos os casos existe um leve deslocamento para menores valores do parâmetro de rede, o que pode ser indicativo da formação de liga entre o Au e os outros metais. Contudo, as variações são muito pequenas para poder realizar a quantificação no caso do Bi e da Ag. A presença de formação entre Au e Bi tem sido recentemente apresentada na literatura.¹⁵⁰ De igual forma, para o sistema Au₃Ag também tem sido evidenciada a formação de liga, com a limitação da dificuldade na quantificação do grau de liga devido à proximidade nos valores dos parâmetros de rede.¹¹⁴ Já no caso do Ru, existe uma queda no parâmetro de rede, indicativo da formação de liga AuRu. É importante salientar que Au e Ru são praticamente imiscíveis para qualquer composição.¹⁵¹ Entretanto, na forma de nanopartícula, em 2019 foi mostrado, pela primeira vez, a formação de liga entre Au e Ru com estrutura fcc e sua aplicação para redução de oxigênio.¹⁵² Portanto, o resultado obtido corrobora a possibilidade de formação de ligas a nível nanoparticulado em sistemas onde não existe a possibilidade quando os metais se encontram na forma bulk.

c) Materiais baseados no paládio

Os parâmetros de rede dos materiais baseados em paládio são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Informação dos catalisadores bimetálicos baseados em Pd obtida a partir dos difratogramas

Catalisador	Parâmetro de rede / nm
Pd/C	0,3891
Pd ₃ Sb/C	0,3882
Pd ₃ Bi/C	0,4057
Pd ₃ Ru/C	0,3882
Pd ₃ Ag/C	0,3996

Como pode ser observado, no caso dos materiais Pd₃Sb e Pd₃Ru, não existe alteração alguma no parâmetro de rede, o que indica que não houve formação de liga, o que supõe que o segundo metal se encontra na forma amorfa, segregado na forma de metal ou na forma de óxido. Dada a capacidade de hidrolisar destes metais na água, é possível que uma fração importante destes se encontrem na forma de óxido. Já no caso do catalisador do Pd₃Bi/C, existe um aumento no parâmetro de rede, o que é indicativo da formação de liga entre ambos os metais. Estudos prévios em literatura não evidenciam a formação de liga.¹⁵³ Entretanto, como já foi mencionado anteriormente, a nível de nanopartículas, na presença de um redutor forte como é o borohidreto, é possível a formação de ligas não esperadas para materiais bulk. Isto também tem sido visto para o sistema PdBi.¹⁵⁴ Finalmente, no caso do material Pd₃Ag/C, existe um evidente aumento no parâmetro de rede, associado à formação de liga. Em função da formação de “solução sólida” em todo o intervalo de composições PdAg,¹⁵⁵ e dos parâmetros de rede do Pd (0,3891 nm) e da Ag (0,4086 nm, obtido da base de dados ICSD da CAPES), o valor da constante da lei de Veggard, k_m é de 0,0196 nm. A aplicação da equação 8 leva a uma teórica composição da liga acima da composição nominal ($x_m = 0,54$), pelo que pode ser concluído que houve formação completa de liga PdAg neste material.

A formação de liga é importante já que a inserção do segundo metal dentro da rede cristalina do metal nobre é associada diretamente ao efeito eletrônico, em que as energias de adsorção são alteradas como consequência das mudanças nas bandas de valência dos metais nobres.

4.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

4.2.1. Ensaio na célula de vidro de três eletrodos

No seguinte capítulo serão apresentados e discutidos os resultados eletroquímicos dos eletrocatalisadores testados, abrangendo estudos mais fundamentais em célula de vidro de três eletrodos, incluindo resultados de voltametria cíclica dos materiais no eletrólito suporte (branco) e na presença de glicerol, junto com análises cronoamperométricas. Seguidamente foram realizados estudos na célula unitária, incluindo curvas de polarização e medidas cronopotenciométricas para recolhimento do hidrogênio gás gerado e verificação da lei de Faraday.

a) Medidas na célula de vidro de três eletrodos

- Voltamperometrias de eletroxidação de glicerol

A Figura 31 apresenta os voltamogramas dos diferentes catalisadores de Pt no eletrólito suporte de KOH 1 mol L⁻¹. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo normal de hidrogênio. Os materiais bimetálicos foram ciclados até aproximadamente 1 V para evitar qualquer fenômeno de dissolução do segundo metal, com a exceção do catalisador PtBi/C. No caso do catalisador de Pt/C, podem ser observados os picos característicos do processo de adsorção (picos de redução na varredura catódica) e do processo de dessorção (picos de oxidação na varredura anódica) de hidrogênio na Pt para potenciais inferiores a 0,5 V. Seguidamente, pode ser observado um pico a aproximadamente 0,8 V, associado à adsorção de espécies oxigenadas sobre a Pt para formar os correspondentes (hidr)óxidos (Pt-OH_{ads}).¹⁵⁶

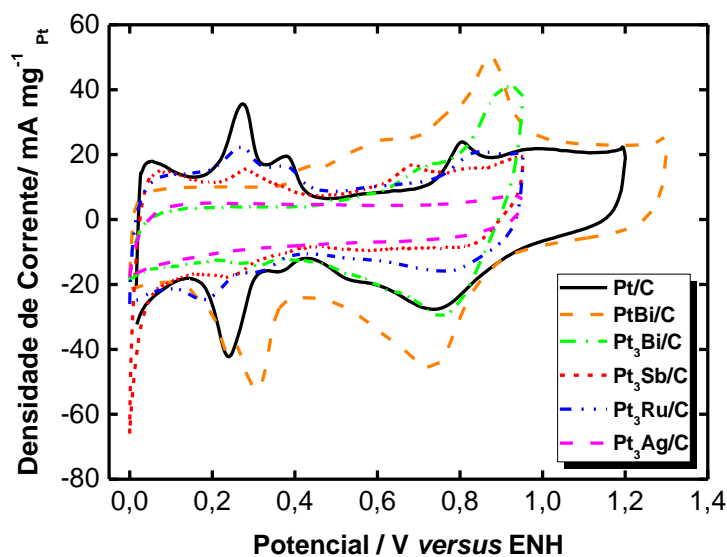


Figura 31. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pt em KOH 1 mol L⁻¹

No caso dos materiais bimetálicos, os sinais característicos da Pt ficam menos evidentes. Isto é característicos dos sistemas em que se incluem metais alheios à Pt, devido à redução da quantidade de Pt exposta ao eletrólito e à contribuição capacitiva proveniente do segundo metal, especialmente quando este se encontra na forma de óxido.⁶⁷ Além disto, cabe destacar o aumento no sinal dos catalisadores de Pt₃Bi/C e PtBi/C. Os sinais que aparecem a aproximadamente 0,7-0,8 e 0,9-1 V, os quais são atribuídos a sucessivas oxidações do bismuto, sendo o primeiro pico atribuído ao Bi segregado na superfície do suporte, e o segundo pico atribuído ao Bi em contato com a Pt.^{108,157,158} De fato, estes picos resultam mais intensos no material com uma composição equiatômica PtBi/C comparado ao catalisador Pt₃Bi/C. Relacionando estes resultados com os correspondentes à caracterização estrutural e composicional dos materiais, os catalisadores em que não houve formação de liga apresentaram picos específicos aos pares redox dos óxidos, com é o caso do Pt₃Bi e Pt₃Sb/C. No caso do material amorfo PtBi/C, este parece seguir a mesma tendência que no caso do PtBi/C, com uma ampla presença de óxidos. No caso do Pt₃Ru/C, o voltamograma apresenta uma redução significativa dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, o que é devido ao efeito mascarante do Ru/RuO_x sobre a Pt.

A Figura 32 apresenta os resultados correspondentes aos brancos realizados nos catalisadores de Au/C. Como no caso da Pt, os voltamogramas dos materiais bimetálicos apenas foram realizados até aproximadamente 1 V. No caso do material monometálico, pode ser observada a presença de um pico a aproximadamente 1,25 V, associado à formação do óxido de ouro, junto com o correspondente pico de redução a aproximadamente 1,15 V.¹⁵⁹

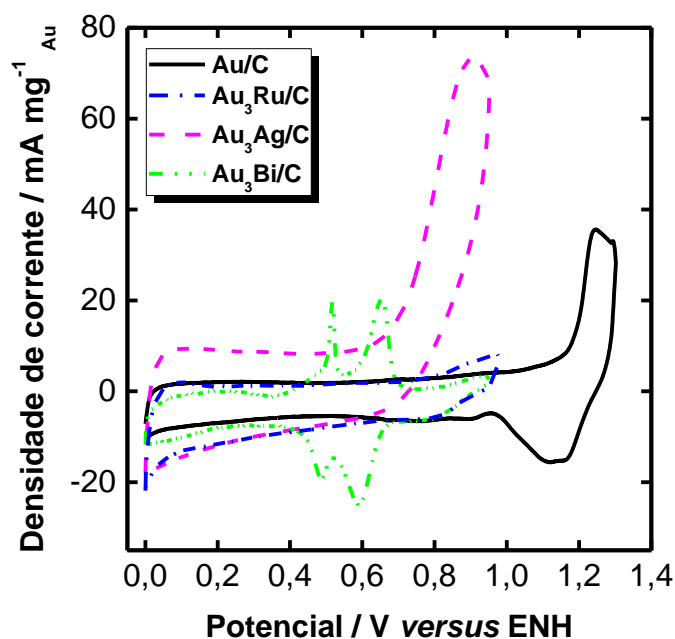


Figura 32. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Au em KOH 1 mol L⁻¹

No caso dos materiais bimetálicos, pode ser observados picos evidentes no $\text{Au}_3\text{Bi}/\text{C}$ a 0,55 e 0,65 V, correspondentes à formação dos hidróxidos/óxidos de bismuto, com os correspondentes picos de redução na varredura catódica. Como visto nos resultados de DRX, a ausência de formação de liga deve levar à deposição do Bi na forma de óxido (semi-condutor) com os correspondentes pares redox. No material com Ag, pode ser observado um marcante pico de oxidação começando a aproximadamente 0,7 V e alcançando o máximo para 0,9 V. Este pico poderia ser atribuído a um processo de formação do óxido de $\text{Ag}(\text{I})$ com o correspondente processo redutivo.¹⁶⁰ O surgimento do par redox da Ag neste caso e não no caso da Pt poderia ser devido ao diferente estado de oxidação ou formação de liga em cada caso.

No caso dos materiais com Pt, pode ocorrer que a Ag se encontre depositada na forma de óxido de Ag, material que se apresentaria inerte do ponto de vista eletroquímico o que, de fato, poderia explicar a ausência de picos no voltamograma $\text{Pt}_3\text{Ag}/\text{C}$. Já no caso do $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$, a possível formação de liga pode garantir a presença de Ag metálica na superfície do catalisador que consegue formar o supracitado par redox. Finalmente, no caso do Ru não é observada variação significativa com relação ao branco de Au, o que pode ser devido à limitada presença de Ru (apenas 9%) no material AuRu.

A Figura 33 apresenta os correspondentes voltamogramas para os catalisadores de Pd. No caso do material monometálico, podem ser observados os picos correspondentes à adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a superfície ativa do catalisador, junto com a formação do óxido de paládio aos potenciais mais elevados, e o correspondente pico de redução do óxido de paládio a aproximadamente 0,72 V.

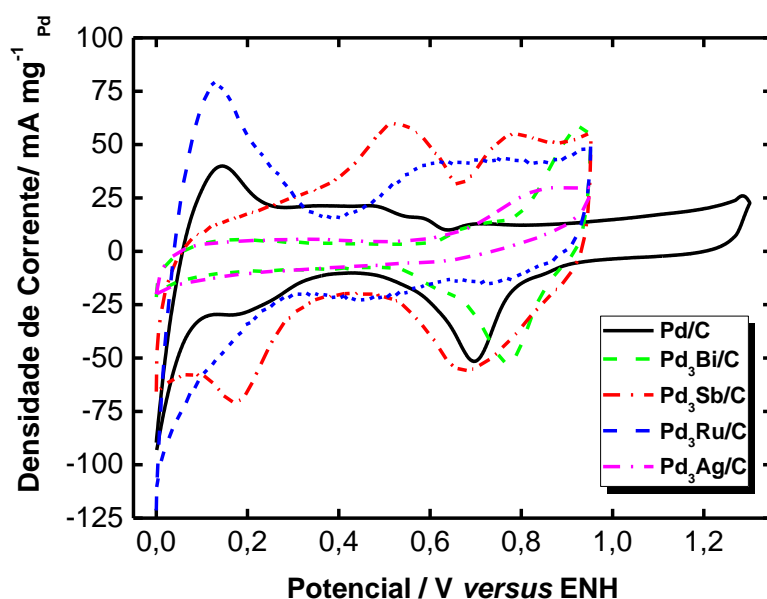


Figura 33. Voltamogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pd em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$

No caso dos materiais bimetálicos, podem ser observadas mudanças associadas à presença do segundo metal, fundamentalmente vinculados à formação de óxidos de Bi (0,7 e 0,9 V) e aos óxidos de antimônio (0,55 e 0,75 V). Já que a voltametria cíclica permite visualizar a superfície dos catalisadores, pode dizer-se que os materiais bimetálicos alteram a superfície e, portanto, o comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores. Finalmente, no caso do material com Ru e Ag, também é possível a observação de alterações devido à formação dos óxidos de Ru,¹⁶¹ e dos óxidos de Ag. Em todos os casos, existe um aumento das correntes capacitivas comparados ao material monometálico, o que é devido à presença do segundo metal com a correspondente formação de óxidos a potenciais inferiores aos correspondentes ao Pd.

Analisados os brancos, as Figuras 34, 35 e 36 apresentam os voltamogramas dos catalisadores baseados em Pt, Au e Pd, respectivamente, para a eletroxidação do glicerol e com o intuito de ajudar na interpretação dos dados eletroquímicos, as Tabelas 13, 14 e 15 recolhem os principais parâmetros eletroquímicos dos catalisadores de Pt, Au e Pd, respectivamente. Estes são o potencial de partida (*onset potential*), máxima corrente ($i_{\text{máxima}}$) na varredura anódica e catódica, junto com a comparação das duas correntes, parâmetro que dá uma ideia aproximada da tendência ao acúmulo de adsorvatos sobre a superfície metálica,¹⁶² sempre que seja possível quantificar as correntes máximas.

Em termos gerais, é observado que alguns dos catalisadores baseados em Pt apresentam picos de oxidação do glicerol na varredura anódica e posterior queda na corrente. Para entender este comportamento, é necessário conhecer o mecanismo de oxidação dos álcoois. A oxidação destes requer da presença de espécies oxigenadas (M-OH_{ads}) que apenas são obtidas em potenciais elevados. No entanto, a presença dos metais auxiliares já na forma de óxidos ou resultando oxidados a potenciais inferiores aos correspondentes a Pt leva a uma redução no sobre-potencial necessário. Por isto, os potenciais de partida da eletroxidação do glicerol se reduzem com os materiais bimetálicos. Quando o potencial continua elevando-se, a superfície ativa da Pt passa a ser recoberta massivamente pelos grupos oxigenados. Isto a torna inativa (envenenamento) com o conseguinte decréscimo na corrente. Finalmente, na varredura catódica existe uma regeneração da superfície pela queda no recobrimento de espécies oxigenadas até um valor máximo, após o qual se produz um novo decréscimo na corrente pela queda no recobrimento de espécies oxigenadas. A presença do metal auxiliar consegue alterar estes equilíbrios, além de modificar, em alguns casos, as correspondentes energias de adsorção do glicerol e das espécies formadas durante o processo de eletroxidação.

Analisando especificamente cada um dos materiais pode ser observado que a adição do segundo metal foi positiva nos casos dos materiais bimetálicos preparados com Bi, especialmente no caso do material $\text{Pt}_3\text{Bi}/\text{C}$, com a maior redução no potencial de partida comparado com a Pt, junto com uma maior taxa entre as intensidades máximas, revelando um menor acúmulo de adsorvatos sobre a superfície do catalisador. No caso do material PtBi/C , o potencial de partida se reduz em

menor medida, assim como a razão entre as duas correntes máxima nas varreduras anódicas e catódicas é menor. No entanto, destaca-se a ausência da queda drástica na corrente como consequência do envenenamento da superfície da Pt, o que pode ser uma primeira evidência de um material com umas características electrocatalíticas adequadas para a oxidação do glicerol.

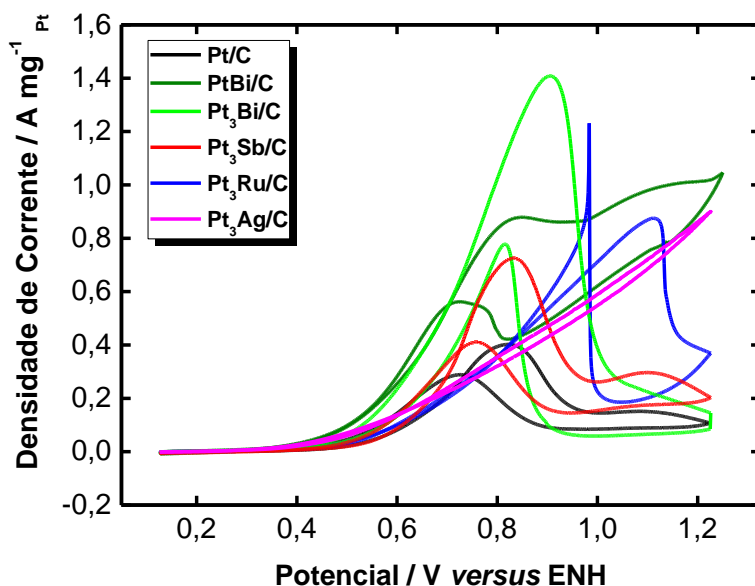


Figura 34. Voltamogramas para a eletrooxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Pt em glicerol e KOH 1 mol L⁻¹.

Tabela 13. Principais parâmetros electroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Pt.

Catalisador	Potencial de partida / V	$i_{\text{máxima}}$ varredura anódica / A mg ⁻¹	$i_{\text{máxima}}$ varredura catódica / A mg ⁻¹	$i_{\text{máx}}$ anódica / $i_{\text{máx}}$ catódica
Pt/C	0,524	0,402	0,288	1,35
PtBi/C	0,489	0,878*	0,562*	1,56
Pt ₃ Bi/C	0,458	1,41	0,765	1,84
Pt ₃ Sb/C	0,530	0,725	0,412	1,76
Pt ₃ Ru/C	0,567	1,110	1,230	0,715
Pt ₃ Ag/C	0,361	0,589**	0,547**	1,08

*Neste material não se observa uma queda significativa na corrente a diferença dos outros como resultado do envenenamento da superfície do catalisador pelos resíduos formados na eletrooxidação do glicerol e a adsorção de espécies OH_{ads} a altos potenciais.

** Avalia-se a densidade de corrente no potencial de 1V tanto na varredura anódica quando na varredura catódica em função da inexistência de máximo de corrente para o material de Pt₃Ag/C.

No caso do Sb, destaca-se também a menor taxa de adsorção de resíduos devido à presença deste metal que pode auxiliar na regeneração da superfície da Pt. O material com Ru não se apresentou promissor, comparados com trabalhos prévios realizados por este grupo de pesquisa. Um possível motivo para este comportamento diferencial pode ser o alto grau de liga observado neste trabalho em comparação ao trabalho de mestrado anterior.¹⁶³ De fato, alguns trabalhos tem destacado o efeito promotor que o óxido de rutênio exerce sobre a Pt,¹⁶⁴ o que na forma de liga pode não ser tão intenso quando na forma de óxido segregado. Finalmente o catalisador de Pt₃Ag/C, apesar de possuir o menor potencial de partida, o que pode ser atribuído à presença dos óxidos de Ag, não apresenta um bom desempenho eletroquímico em termos de corrente.

No caso do Au, em função da inexistência de máximo na densidade de corrente, avalia-se a densidade de corrente a um potencial de 1 V ($i_{@1V}$) tanto na varredura anódica quanto na varredura catódica. A ausência da queda de corrente em comparação à Pt e aos posteriores voltamogramas de Pd indica que a superfície do Au não se envenena completamente na faixa de potencial utilizada. Como no caso anterior, a presença do segundo metal, em geral, melhora o desempenho eletroquímico dos materiais. O material baseado em Ag parece ser o mais eficiente em termos de potencial de partida, o que é atribuído ao efeito eletrônico que a Ag exerce sobre o Au, o que enfraquece a força de adsorção da molécula de glicerol sobre o Au, facilitando uma oxidação a potenciais menores.¹¹⁵ No entanto, este efeito pode se tornar negativo a potenciais superiores em que são alcançadas correntes mais elevadas e, portanto, é necessária uma maior velocidade de reação.

No caso do Bi, existe um incremento no potencial de partida. Como possível motivo, a presença do Bi na forma de óxido pode dificultar a necessária formação de uma camada de espécies oxigenadas sobre a superfície do Au ($Au-OH_{ads}$),¹⁶⁵ comportamento já observado com a Pt,¹⁰⁸ o que pode deslocar para potenciais mais positivos a partida para o processo de eletroxidação de glicerol. No entanto, para o potencial mais elevado, podem ser alcançadas densidades de corrente mais elevadas, o que pode ser explicado justamente pelo efeito benéfico que as espécies oxigenadas oriundas do metal menos nobre bismuto exercem sobre o Au para facilitar a oxidação e dessorção dos adsorvatos formados na oxidação do glicerol. De fato, este material apresenta a maior relação entre as correntes a 1 V das varreduras anódicas e catódicas, o que é indicativo de um menor acúmulo de resíduos na superfície do Au. Finalmente o Ru apresenta um efeito similar ao apresentado pela Ag, com uma redução no potencial de partida. No entanto, a altas densidades de corrente, o material apresenta um desempenho menor comparado ao material de referência monometálico.

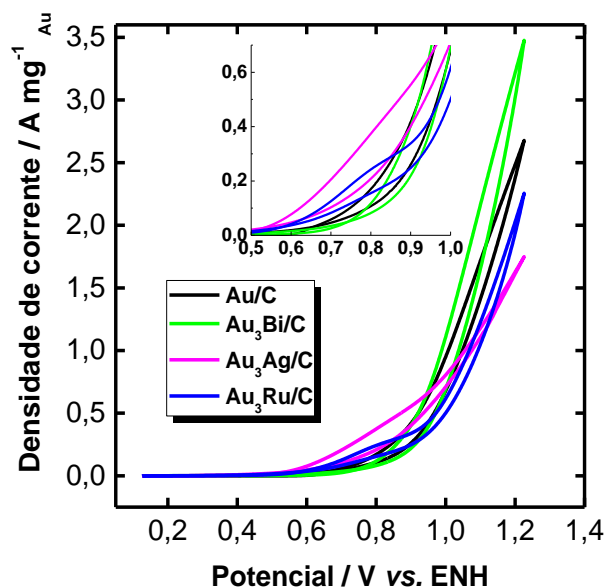


Figura 35. Voltamogramas para a eletroxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Au em 1 mol L⁻¹ glicerol e KOH.

Tabela 14. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Au.

Catalisador	Potencial de partida / V	$i_{@1V}$ varredura anódica / A mg ⁻¹	$i_{@1V}$ varredura catódica / A mg ⁻¹	$i_{@1V}$ anódica / $i_{@1V}$ catódica
Au/C	0,627	0,942	0,678	1,39
Au ₃ Bi/C	0,714	1,11	0,692	1,60
Au ₃ Ru/C	0,585	0,613	0,501	1,22
Au ₃ Ag/C	0,535	0,801	0,706	1,13

Como pode ser observado no caso do paládio (Tabela 15), a adição do segundo metal tem um efeito benéfico tanto na redução do potencial de partida, quanto na densidade de corrente máxima que pode ser atingida na varredura anódica. No entanto, em termos do quociente entre os máximos de corrente das varreduras anódicas e catódicas, o material em que se acumulam menos adsorvatos é aparentemente o monometal. No entanto, é possível que os valores apresentados pelos materiais bimetalicos sejam inferiores e, portanto, indiquem uma tendência maior ao acúmulo em função da própria densidade dos próprios máximos de densidade de corrente serem muito superiores aos do Pd/C, favorecendo intrinsecamente um nível de adsorção maior de espécies geradas na eletroxidação do glicerol. Estes resultados mostram a boa predisposição dos materiais bimetalicos para a eletroxidação do glicerol.

Em geral, dos resultados obtidos, os materiais modificados com Bi são os que apresentam o melhor desempenho, tanto em termos de um menor potencial de partida para a eletroxidação do glicerol, quanto em termos de densidade de corrente e tendência à acumulação de adsorvatos na superfície do metal nobre de referência. O material baseado em Sb também apresenta uma boa predisposição para a eletroxidação do glicerol, em menor medida que os materiais com Bi, bem como o material baseado em Au₃Ag/C pode ser também promissor em função do menor potencial de partida.

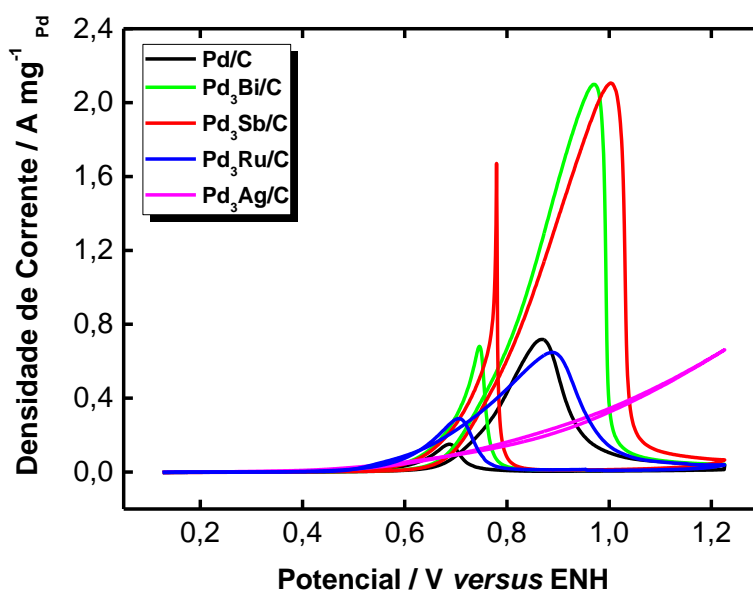


Figura 36. Voltamogramas para a eletroxidação do glicerol nos catalisadores baseados em Pd em 1 mol L⁻¹ glicerol e KOH.

Tabela 15. Principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das voltametrias cíclicas utilizando diferentes catalisadores baseados em Pd

Catalisador	Potencial de partida / V	$i_{\text{máxima}}$ varredura anódica / A mg ⁻¹	$i_{\text{máxima}}$ varredura catódica / A mg ⁻¹	$i_{\text{máx}}$ anódica / $i_{\text{máx}}$ catódica
Pd/C	0,658	0,710	0,148	4,80
Pd ₃ Bi/C	0,616	2,09	0,67	3,12
Pd ₃ Sb/C	0,626	2,10	1,66	1,26
Pd ₃ Ru/C	0,510	0,89	0,29	3,08
Pd ₃ Ag/C*	0,505	0,34	0,32	1,06

* Avalia-se a densidade de corrente no potencial de 1V tanto na varredura anódica quando na varredura catódica em função da inexistência de máximo de corrente para o material de Pd₃Ag/C.

- Estudos cronoamperométricos

Para confirmar os resultados da seção anterior, realizou-se um estudo cronoamperométrico aos diferentes catalisadores, com o intuito de avaliar o desempenho a um potencial constante de 0,726 V durante um período de 12 horas. Isto permite avaliar a tendência dos materiais ao envenenamento pelo acúmulo dos produtos de eletroxidação sobre a superfície do metal de referência. As Figuras 37, 38 e 39 apresentam os correspondentes cronoamperogramas dos diferentes materiais.

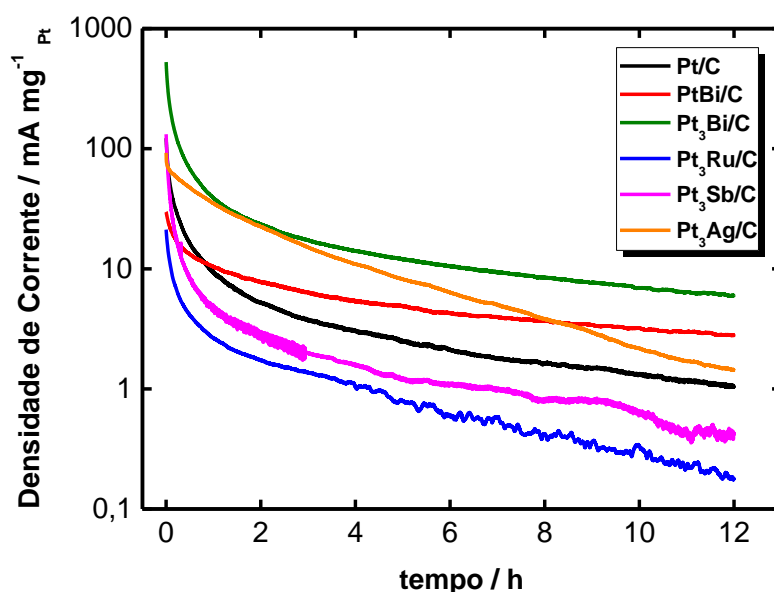


Figura 37. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pt a 0,726 V.

Como pode ser observado, os materiais que apresentam o melhor desempenho são, no caso dos catalisadores baseados em Pt e Pd, aqueles combinados com Bi como metal auxiliar, enquanto no caso do Au, a Ag aparece como o melhor metal auxiliar. Além disto, a Tabela 16 recolhe os valores correspondentes à velocidade de decréscimo da densidade de corrente com o tempo para os diferentes materiais, o que pode dar uma ideia do acúmulo com o tempo de espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador e, portanto, o envenenamento da superfície do catalisador para os diferentes materiais. Esta velocidade foi apenas avaliada na região de decaimento linear após aproximadamente 2 horas de eletrólise.

Também é possível observar que a adição do Bi aos catalisadores baseados em Pt e Pd possui um efeito notoriamente benéfico em termos de um menor decaimento da densidade de corrente, confirmando a atenuação no envenenamento da superfície da Pt e do Pd quando colocado Bi. No caso do Au, o metal que reduz em maior medida o envenenamento da superfície catalítica é a Ag. Desta forma, as cronoamperometrias confirmam os resultados apresentados nas voltametrias cíclicas.

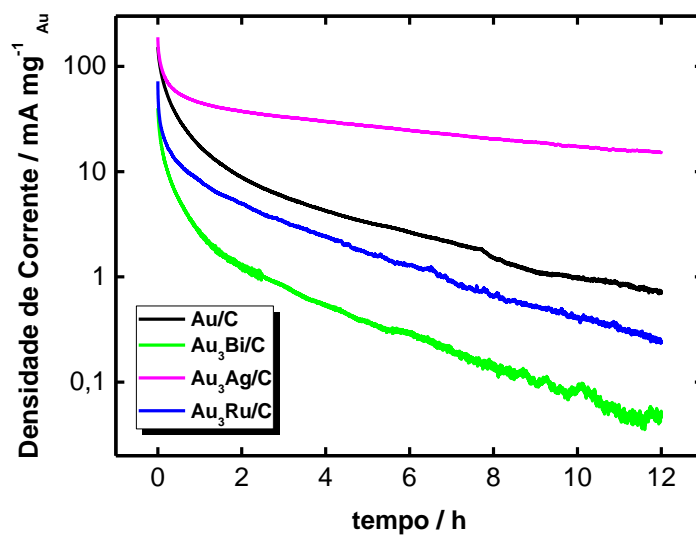


Figura 38. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Au a 0,726 V

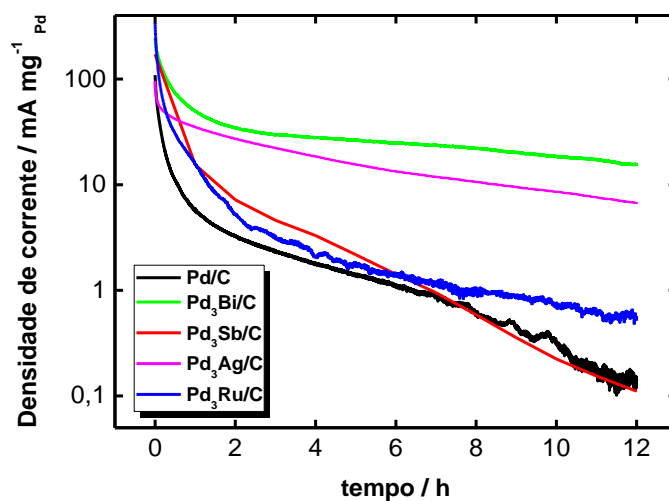


Figura 39. Cronoamperogramas dos diferentes catalisadores baseados em Pd a 0,726 V

Tabela 16. Velocidade de decaimento da densidade de corrente para os diferentes materiais na região linear (em 10^5 h^{-1})

Metal base	Metal auxiliar					
	Monometálico	Bi (1:1)	Bi(3:1)	Sb	Ru	Ag
Pt	1,76	1,13	1,49	2,07	2,65	3,26
Au	2,96	-	4,01	-	3,54	1,09
Pd	3,79	-	0,859	5,15	2,42	1,60

4.2.2. Ensaio na célula unitária

A partir dos ensaios realizados na célula de vidro, escolheram-se os catalisadores bimetálicos PtBi/C, Pt₃Bi/C, Au₃Ag/C, e Pd₃Bi/C como os mais promissores em termo de desempenho e estabilidade. Estes materiais foram comparados aos respectivos materiais monometálicos, Pt/C, Au/C e Pd/C, considerados de referência.

Prévio a estes ensaios, foram realizadas micrografias eletrônicas de transmissão a este conjunto de materiais, cujas imagens são apresentadas na Figura 40. Como pode ser observado, as micrografias dos materiais baseados em Pt apresentam uma distribuição fina de partículas com tamanho médio de 3 nm, conforme apresenta a Tabela 17. Apesar do uso do forte agente redutor NaBH₄, sabe-se que além de sua atividade como solvente, o etilenoglicol também é um agente protetor para evitar a aglomeração de nanopartículas de Pt.¹⁶⁶

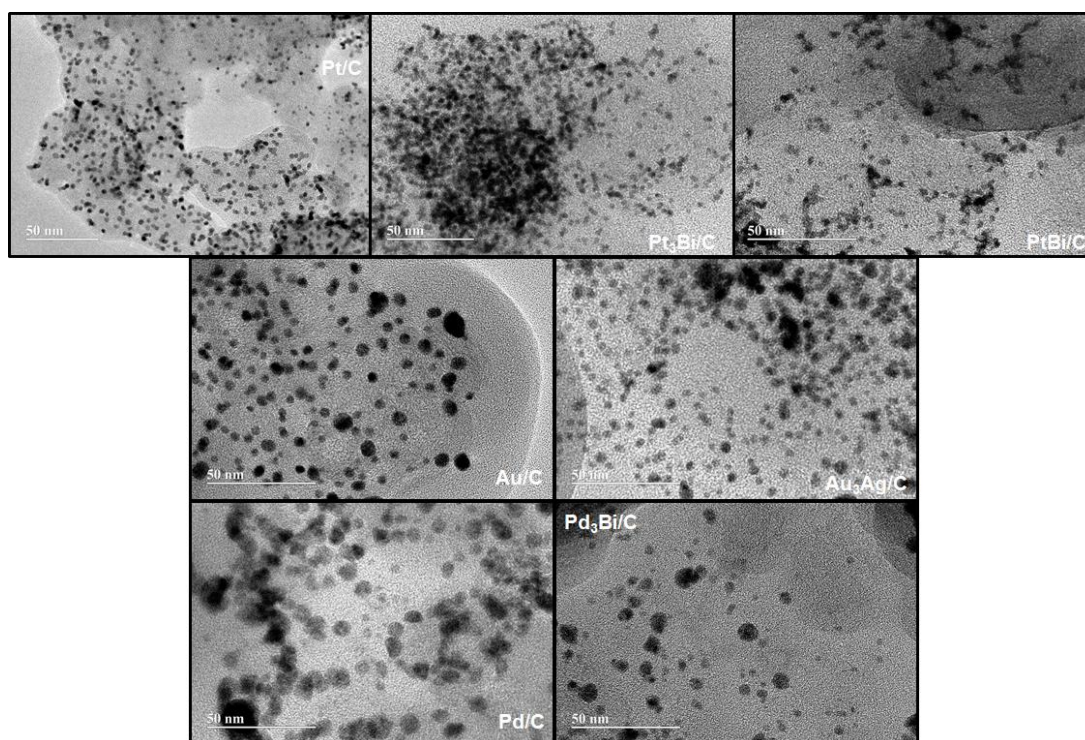


Figura 40. Imagens de MET para os diferentes catalisadores submetidos a análise eletroquímica em célula unitária

Para os eletrocatalisadores monometálicos de Au e Pd, há a presença de maiores partículas, especialmente para o Pd/C, mostrando que o uso de um forte agente redutor parece ser mais crítica, favorecendo a formação e aglomeração de partículas maiores que podem ter influenciado na atividade eletroquímica apresentada. No entanto, a adição do metal auxiliar Ag e Bi a Au e Pd, respectivamente, reduziu o tamanho médio das partículas. Nesses casos, os metais

auxiliares podem ter atuado como um agente protetor, diminuindo assim a aglomeração dos metais nobres.

Tabela 17. Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores utilizados nos ensaios em célula unitária determinadas por MET.

Catalisador	Tamanho médio das partículas
Pt/C	2,7
Pt₃Bi/C	3,3
PtBi/C	3,0
Au/C	6,1
Au₃Ag/C	5,0
Pd/C	6,9
Pd₃Bi/C	5,5

A Figura 41 apresenta as correspondentes curvas de polarização de todos os eletrocatalisadores selecionados após os estudos prévios. A partir das curvas de polarização apresentadas é possível observar uma redução no potencial de partida para todos os materiais bimetálicos quando comparados aos seus respectivos monometálicos como resultado do efeito benéfico da adição do metal auxiliar. Para os eletrocatalisadores baseados em Pt, as correntes mais altas foram obtidas a partir dos modificados com Bi. Destes bimetálicos, o melhor resultado foi com o eletrocatalisador de Pt₃Bi/C. Com ajuda dos comportamentos já vistos em bibliografia,^{71,108,167-169} a melhora no desempenho se deve à combinação entre os efeitos eletrônicos e bifuncionais que o Bi exerce sobre a Pt, com independência da temperatura de operação. Este efeito também é aplicável ao catalisador de Pd₃Bi/C.

Para os eletrocatalisadores baseados em Au, o eletrocatalisador de Au₃Ag/C apresenta um melhor desempenho para voltagem de célula de até aproximadamente 1,2 V, confirmando o efeito benéfico exercido pela Ag sobre o Au. Este efeito é mais intensamente atribuído ao efeito eletrônico que a Ag exerce sobre o Au,¹¹⁵ todavia tampouco possa ser descartado o mecanismo bifuncional. Acima de 1,2 V, o Au/C ultrapassa ao Au₃Ag/C, resultado que poderia ser interpretado a partir da necessidade de uma elevada superfície disponível para poder alcançar altas correntes. A presença da Ag pode reduzir efetivamente esta área exposta, com a conseguinte redução da performance.

A reforma eletroquímica do glicerol quando comparada a eletrolise da água tem como característica a menor quantidade de energia consumida devido aos menores potenciais da eletroxidação do glicerol. Para efeito de comparação, a estimativa energética para a eletrólise da água em meio alcalino é cerca de 55 kWh (kg H₂)⁻¹. O consumo de energia a partir da reforma

eletroquímica do glicerol normalizada foi estimada a partir da massa de hidrogênio produzido, das medidas cronopotenciométricas e a equação 12, onde E é a voltagem do reformador, I é a corrente aplicada, t é o tempo de eletrólise e $V_{H_2,exp}$ é volume de H_2 recolhido durante a eletrólise.

$$W_e \left[kWh (kg H_2)^{-1} \right] = \frac{E(V) \times I(A) \times t(h) \times 0.001 \left[kWh (Wh)^{-1} \right]}{V_{H_2,exp} \times 10^{-6} (m^3 mL^{-1}) \frac{100000(Pa) \cdot 0.002 (kg H_2 mol^{-1})}{8.314 (J mol^{-1} K^{-1}) \cdot 298K}} \quad (12)$$

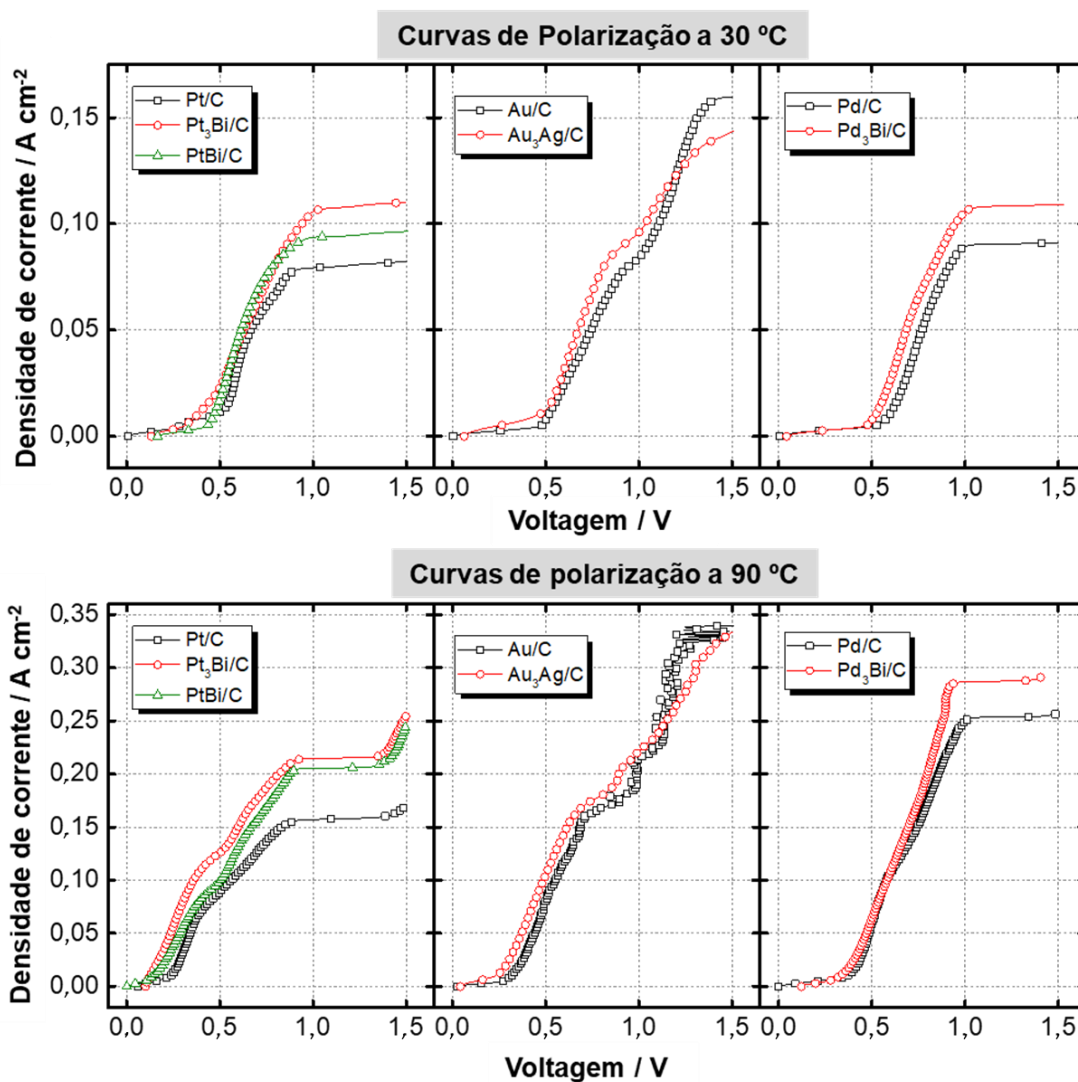


Figura 41. Curvas de polarização dos catalisadores selecionados.

Esses dados são apresentados na Figura 42 para as diferentes temperaturas e correntes aplicadas. Cabe salientar que todos os materiais produziram uma quantidade de hidrogênio próxima ao previsto pela lei de Faraday, apresentando desvios abaixo de 5%. Este resultado é interessante

já que supõe que praticamente todo o hidrogênio produzido não experimenta cruzamento ao ânodo através da membrana, como tinha sido observado em trabalhos anteriores.^{50,70}

Confirmando os resultados apresentados nas curvas de polarização, a adição de metais auxiliares aos catalisadores monometálicos diminui a quantidade de energia necessária para a reforma eletroquímica do glicerol. Os dados apresentados mostram que o uso desses catalisadores, bimetalícos em especial, podem ser uma alternativa promissora quando comparados a energia consumida na eletrólise da água. Para o caso dos materiais a base de Pt, o catalisador bimetalíco que requereu menor quantidade de energia para a reforma eletroquímica do glicerol foi o Pt₃Bi/C. Analisando os dados apresentados na Figura 42 pode parecer mais interessante operar em altas temperaturas pois o processo exige menor energia. Entretanto, há que se considerar a energia extra requerida para atingir a temperatura de operação e seus reflexos na distribuição de produtos que será discutida na próxima sessão.

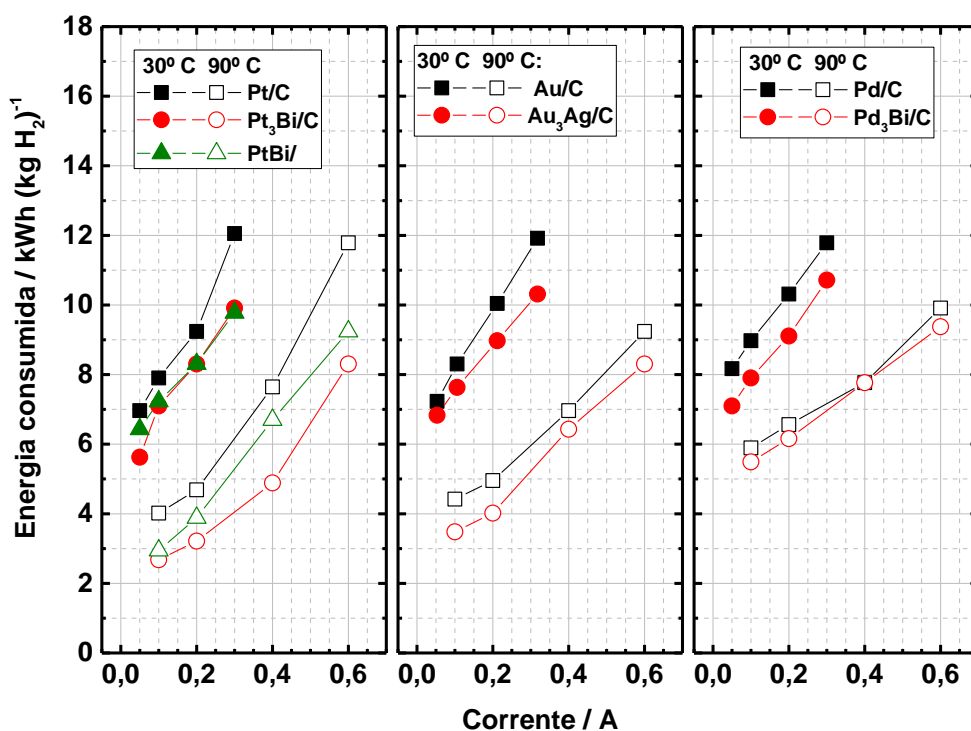


Figura 42. Consumo de energia para os diferentes catalisadores

A estabilidade dos diferentes catalisadores sintetizados foi testada em longo tempo de operação em uma eletrólise de 24 horas sob um potencial constante de 0,7 V. O potencial intermediário foi selecionado em função da alta atividade que os eletrocatalisadores apresentam nesse valor sem usar voltagens maiores que poderiam favorecer fenômenos de corrosão dos materiais, especialmente o suporte de carbono. A Figura 43 apresenta as curvas obtidas, junto com

os valores das constantes aparentes de velocidade do processo de degradação, obtidas do ajuste experimental dos dados à equação 13, onde J é a densidade de corrente medida, J_0 é uma densidade de corrente aparente inicial e k é a constante de velocidade aparente do processo de queda de corrente.

$$J \text{ (A cm}^2\text{)} = J_0 \text{ (A cm}^2\text{)} \exp \left[-k \text{ (h}^{-1}\text{)} t \text{ (h)} \right] \quad (13)$$

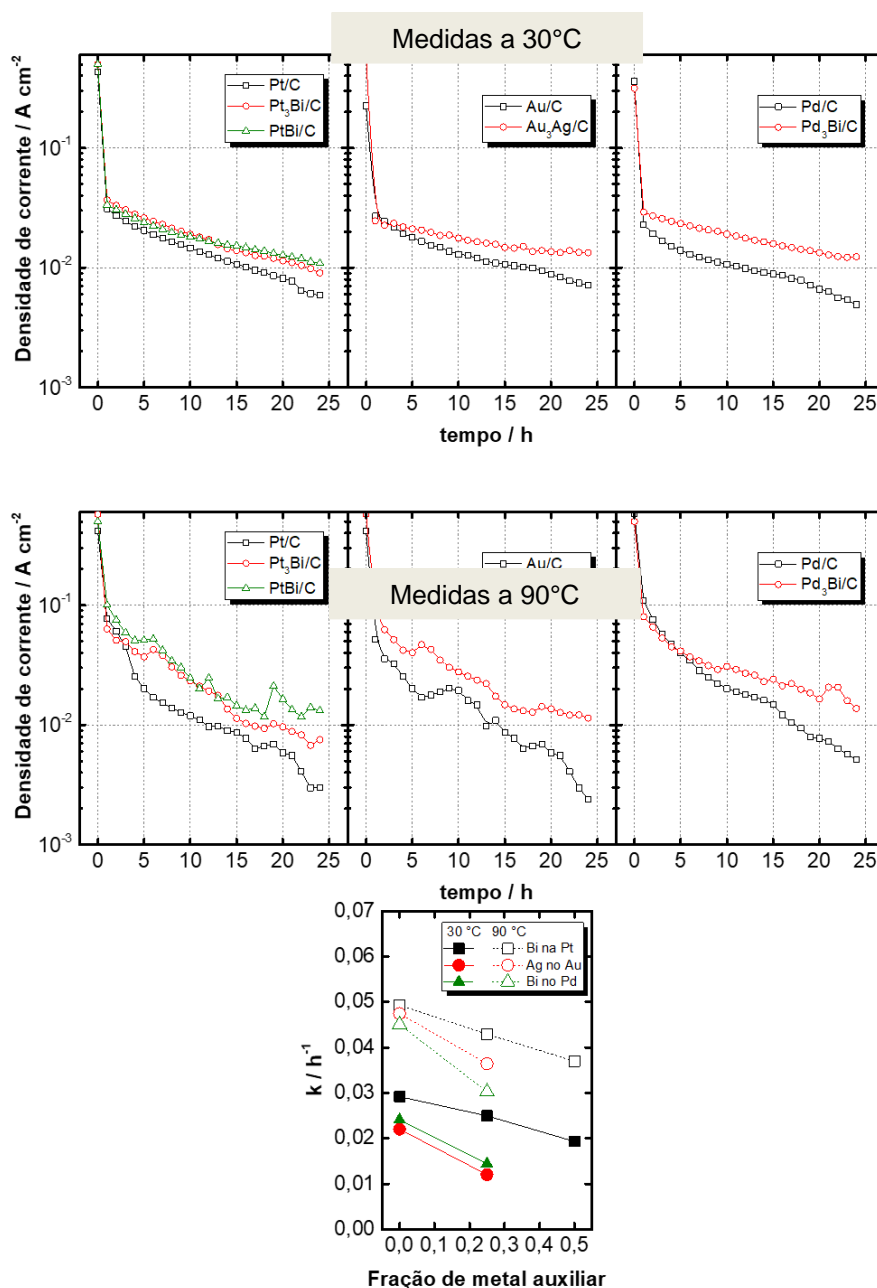


Figura 43. Medidas cronoamperométricas dos diferentes catalisadores nas temperaturas de 30°C e 90°C e constante de degradação para cada material.

Todos os materiais bimetálicos apresentaram uma maior estabilidade. Sendo assim, é possível inferir que a presença do metal auxiliar faz com que os eletrocatalisadores apresentem menor tendência ao envenenamento aos compostos formados no processo de eletroxidação. Os efeitos mais intensos de estabilidade puderam ser observados para os catalisadores Au₃Ag/C e Pd₃Bi/C, sendo o último de maior destaque a 90 °C. Esse catalisador foi o que apresentou maior formação de liga, de modo que o efeito benéfico bifuncional e eletrônico resultou em sua maior estabilidade. Para o caso do catalisador de Pt, apesar do menor desempenho nas curvas de polarização, PtBi/C apresentou um desempenho mais estável, fato esse associado a maior quantidade do metal auxiliar.

4.3. Identificação e quantificação dos produtos da eletroxidação do glicerol

As curvas de analíticas referente aos produtos da eletrólise do glicerol tais como ácido glicérico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido mesoxálico, ácido oxálico e ácido tartrônico são apresentados na Figura 44. Através da figura é possível observar que há um aumento da concentração de acordo com o aumento do sinal apresentado pelo detector. Essas curvas de calibração são possíveis de serem realizadas uma vez que há uma relação linear entre as áreas dos picos apresentadas nos cromatogramas e as suas respectivas concentrações, sendo possível estimar a concentração das amostras.

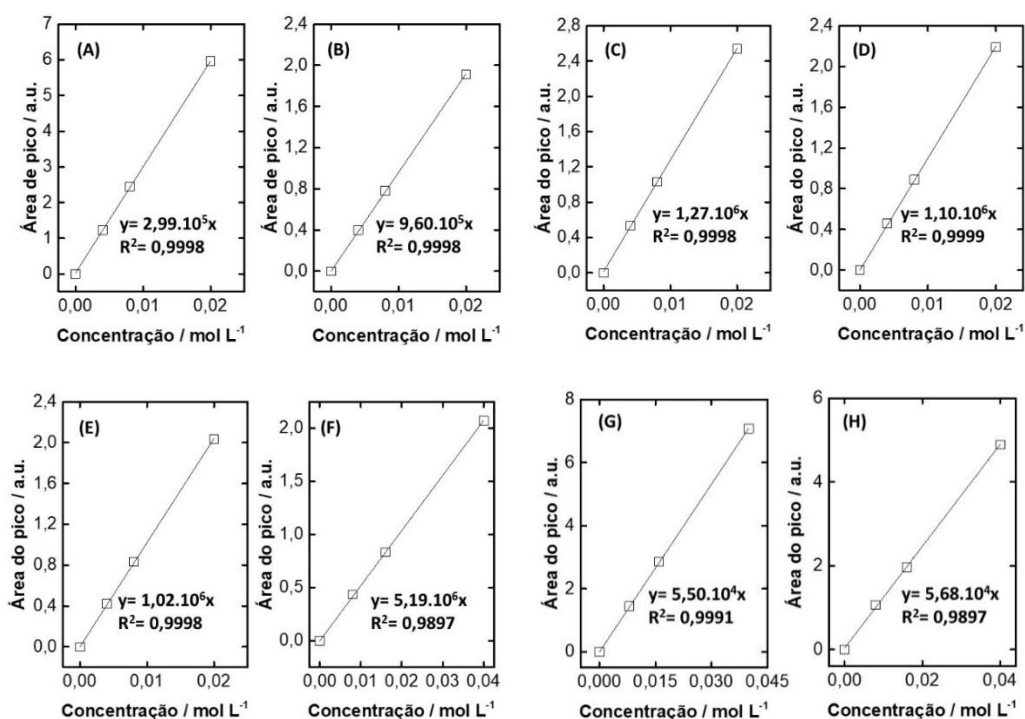


Figura 44. Curvas de Analíticas: (A) Ácido Fórmico, (B) Ácido Glicólico, (C) Ácido Glicérico, (D) Ácido Glioxílico, (E) Ácido Láctico, (F) Ácido Mesoxálico, (G) Ácido Oxálico, (H) Ácido Tartrônico

A partir das curvas de analíticas foi possível elucidar os produtos da eletroxidação do glicerol e analisar a seletividade para cada catalisador testado. A Figura 45 apresenta os resultados dessa análise. Como pode ser observado, a adição de um metal auxiliar a composição do catalisador apresenta uma nítida mudança na seletividade dos produtos.

Para o caso da Pt, a adição de Bi favorece a formação de carboxilatos C_3 com 90% de seletividade nas duas temperaturas analisadas. Neste caso houve maior seletividade para a formação ácido tartrônico, formado a partir da oxidação dos dois álcoois primários presentes no glicerol. O favorecimento na formação de espécies C_3 pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional que o Bi induz sobre Pt, fornecendo $OH_{(ads)}$ para a eletroxidação do glicerol e inibindo a quebra da ligação C-C, conforme relatado em literatura.^{71,108}

Comparado aos materiais baseados em Pt, os materiais baseados em Pd são mais propensos a cisão da ligação C-C, já relatado em literatura.¹⁷⁰ O que se observa é o Bi com uma tendência a reduzir os efeitos do Pd para a quebra da ligação C-C. Um efeito que pode estar favorecendo ainda a quebra da ligação C-C é o fato da energia de ativação para a eletroxidação do glicerol para o Pd/C ser maior que Pt/C no intervalo de potencial anódico entre 0,4V e 0,8V, dentro do potencial operacional da célula usada nesse estudo.

Para o caso do Au, estudos prévios demonstram a alta seletividade desse catalisador para a formação de ácido tartrônico, baseada na redução da atividade desse produto para posterior oxidação. Entretanto, quando Ag é adicionado a Au, a quebra da ligação C-C é favorecida, aumentando a seletividade para a formação de ácido oxálico e fórmico. A literatura atribui esse comportamento ao efeito eletrônico que Ag exerce sobre Au, modificando a força de adsorção dos diferentes adsorvatos formados durante o processo de eletroxidação do glicerol.

É possível observar de uma maneira geral que há maior seletividade para a formação de espécies C_1 e C_2 a 90°C em comparação a 30°C, reflexo da maior quantidade de energia disponível para a clivagem da ligação C-C. Embora o ácido tartrônico seja o produto mais estável para materiais a base de Pt/ Pd-Bi, há a formação de ácido oxálico e fórmico com maior representatividade a 90°C. Esses resultados mostram que o Bi tem efeito significativo na seletividade de Pt e Pd, especialmente no primeiro caso, com seletividade acima de 80% para o ácido tartrônico a 30°C.

Finalmente, a Figura 46 apresenta as conversões do glicerol nos diferentes experimentos de eletrólise. Como esperado, a operação a temperaturas mais elevadas, junto com a inclusão do metal auxiliar na formulação do catalisador permitem aumentar a conversão do glicerol por consequência das mais elevadas correntes alcançadas. Desta forma, consegue-se chegar à conversão completa (e mais seletiva) no caso dos materiais onde o Bi é incluído como segundo metal, reforçando mais uma vez a boa predisposição do Bi na promoção da eletroxidação do glicerol quando incluído na formulação de catalisadores de Pt e Pd.

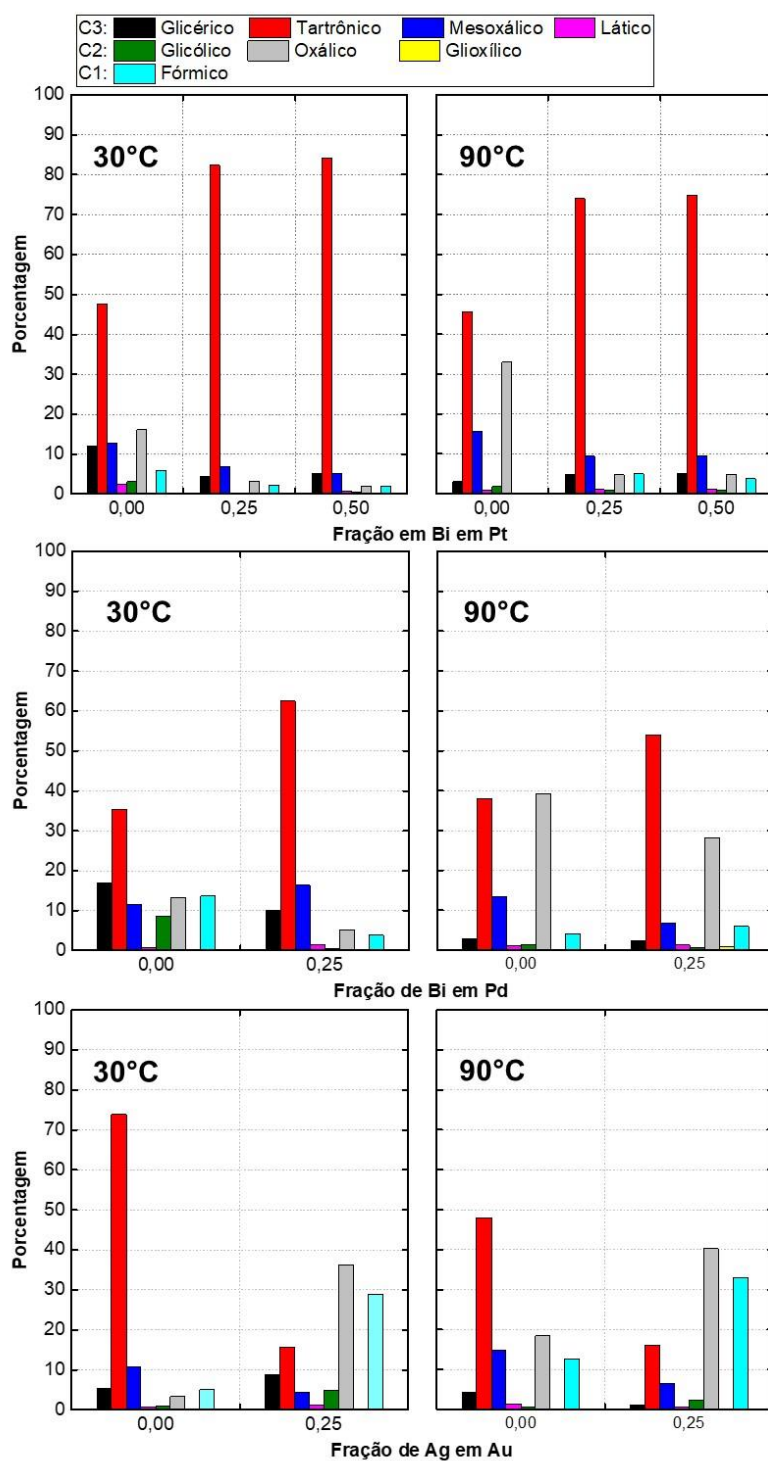


Figura 45. Distribuição percentual dos produtos da eletroxidação do glicerol.

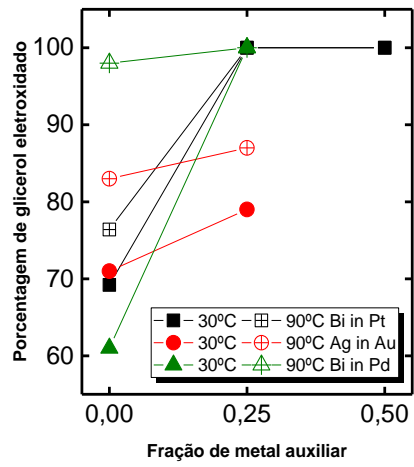


Figura 46. Porcentagem de eletroxidação do glicerol para cada catalisador analisado.

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores preparados pelos diferentes métodos de redução química foram depositados satisfatoriamente no suporte de carbono, distribuindo-se de forma relativamente homogênea sobre o suporte. Os materiais apresentaram tamanhos médios dos cristais em escalas de poucos nanômetros. Nos materiais bimetálicos, observou-se formação de liga naqueles metais com mais afinidade com o metal base, como é o caso do Ru com a Pt, e do Bi e a Ag com o Pd. Nos outros casos, o segundo metal se encontra em fase amorfa segregado, na forma metálica ou, mais provavelmente, na forma de óxido. A composição dos materiais bimetálicos foi relativamente próxima à nominal com exceção dos materiais baseados em Sb em que se observou valores levemente inferiores em relação à proporção com o metal nobre de referência.

No desempenho eletroquímico em célula de vidro, apresentaram-se especialmente promissores os materiais combinados com Bi para a Pt e o Pd, e a Ag para o Au, por apresentar altos desempenhos e melhor estabilidade. Estes materiais foram levados a um reformador eletroquímico, onde se confirmou o efeito positivo do ponto de vista da promoção da atividade eletroquímica e estabilidade por longos períodos. Além desse comportamento, a adição de um metal auxiliar diminuiu o potencial para a eletroxidação do glicerol, permitindo com que haja a produção de gás hidrogênio a baixo custo, sendo observado com maior ênfase quando o Bi está presente. Isto corrobora que a eletrólise do glicerol é uma alternativa interessante em termos de consumo energético em comparação a eletrólise da água. Finalmente, a presença de metais auxiliares modifica a seletividade dos produtos da eletroxidação do glicerol. A adição de Bi a Pt e Pd favorece notavelmente a formação de ácido tartrônico com destaque para o primeiro caso que apresentou seletividade acima de 80% a 30°C. No caso de Ag, o efeito é diferente resultando em uma distribuição mais heterogênea de produtos através da cisão da ligação C-C quando comparado com o catalisador monometálico, o que se contrapõe à melhor no desempenho eletroquímico.

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

O presente trabalho de doutorado permitiu publicar e/ou apresentar em congressos os seguintes trabalhos:

- Artigo científico:

COSTA SANTOS, JOÃO B.; VIEIRA, CAROLINA; CRISAFULLI, RUDY; LINARES, JOSÉ J. Promotional effect of auxiliary metals Bi on Pt, Pd, and Ag on Au, for glycerol electrolysis. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2019. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.11.225](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.225)

- Capítulo de livro

LINARES, JOSÉ J.; Vieira, Carolina C.; COSTA SANTOS, JOÃO B.; Magalhães, Monah M.; dos Santos, Jonathan R. N.; Carvalho, Leandro L.; dos Reis, Renan G. C. S.; Colmati, Flávio Chapter 4. Electrochemical Reforming of Alcohols In: Energy and Environment Series.1 ed.: Royal Society of Chemistry, 2019, p. 94-135. DOI: [10.1039/9781788016049-00094](https://doi.org/10.1039/9781788016049-00094)

- Simpósio internacional

COSTA SANTOS, J. B.; VIEIRA, C.; LINARES, JOSÉ J. Promotional effect of auxiliary metals on Pt, Pd and Au for glycerol electrolysis, *Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium*; (Painel). Home page: <https://www.hypothesis.ws/index.php>; Local: Itaipu Binacional Convention Center; Cidade: Foz do Iguaçu Inst.promotora/financiadora: Comitato Convegna EmHyTec, 2019.

- Simpósio nacional

SANTOS, JOÃO B. COSTA; LINARES, JOSÉ J. Efeito benéfico do Bi como metal auxiliar na eletrólise de glicerol sobre Pt e Pd, XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE (Apresentação Oral) Home page: <http://xxiisibee.com.br/>; Local: Centro de Convenções Ribeirão Preto; Cidade: Ribeirão Preto - SP; Evento: Inst.promotora/financiadora: Universidade de São Paulo – USP, 2019.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Da ; *Quim. Nova* **2009**.
2. Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; César Nadaleti, W.; De Rossi, E.; Feiden, A.; De Camargo, M. P.; Cremonez, F. E.; Klajn, F. F.; Nadaleti, W. C.; De Rossi, E.; Feiden, A.; De Camargo, M. P.; Cremonez, F. E.; Klajn, F. F. ; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 415.
3. Petroleum, B. *BP statistical review of world energy*; 2018.
4. Enerdata World Energy Consumption Statistics <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> (accessed Jul 8, 2018).
5. ANEEL ; *Atlas Energ. Elétrica do Bras.* **2008**.
6. United Nations *World Population Prospects*; 2017.
7. The U.S. Energy Information Administration (EIA) *Annual Energy Outlook 2018*; 2018.
8. Difiglio, C. ; *Energy Strateg. Rev.* **2014**, *5*, 48.
9. Chookaew, T.; Prasertsan, P.; Ren, Z. J. ; *N. Biotechnol.* **2014**, *31*, 179.
10. CO2 Earth CO2 Earth <https://www.co2.earth/monthly-co2> (accessed Jul 8, 2018).
11. Abbati de Assis, C.; Gonzalez, R.; Kelley, S.; Jameel, H.; Bilek, T.; Daystar, J.; Handfield, R.; Golden, J.; Prestemon, J.; Singh, D. ; *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2017**, *11*, 549.
12. Rodionova, M. V.; Poudyal, R. S.; Tiwari, I.; Voloshin, R. A.; Zharmukhamedov, S. K.; Nam, H. G.; Zayadan, B. K.; Bruce, B. D.; Hou, H. J. M.; Allakhverdiev, S. I. ; *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 8450.
13. Naylor, R. L.; Higgins, M. M. ; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *77*, 695.
14. Sorda, G.; Banse, M.; Kemfert, C. ; *Energy Policy* **2010**, *38*, 6977.
15. ANP *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*; Agência Nacional do Petróleo: Rio de Janeiro, Brazil, 2018.
16. Empresa de Pesquisa Energética *Balanco Energético Nacional 2018. Relatório Síntese*; Rio de Janeiro, 2018.
17. Salles-Filho, S. L. M.; de Castro, P. F. D.; Bin, A.; Edquist, C.; Ferro, A. F. P.; Corder, S. ; *Energy Policy* **2017**, *108*, 70.
18. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. ; *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1258.
19. Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K. ; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4378.
20. Andreani, L.; Rocha, J. D. ; *Brazilian J. Chem. Eng.* **2012**, *29*, 1.
21. Meng, X.; Yang, J.; Xu, X.; Zhang, L.; Nie, Q.; Xian, M. ; *Renew. Energy* **2009**, *34*, 1.
22. Gouveia, L. *Microalgae as a feedstock for biodiesel*; Gouveia, L., Ed.; 1st ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011.
23. Kiss, A. A.; Ignat, R. M. ; *Appl. Energy* **2012**, *99*, 146.
24. ANP ; *Anuário estatístico ANP 2018*.
25. Albarelli, J. Q.; Santos, D. T.; Holanda, M. R. ; *Brazilian J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 691.
26. Umpierre, A. P.; Machado, F. ; *Rev. Virtual Química* **2013**, *5*, 106.
27. Xiao, Y.; Xiao, G.; Varma, A. ; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 14291.
28. Beltrán-Prieto, J. C.; Kolomazník, K.; Pecha, J. ; *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 511.
29. Lin, Y.-C. ; *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2678.
30. Yang, F.; Hanna, M. A.; Sun, R. ; *Biotechnol. Biofuels* **2012**, *5*, 13.
31. Mota, C. J. A.; Peres Pinto, B.; de Lima, A. L. In *Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*; Mota, C. J. A.; Peres Pinto, B.; de Lima, A. L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 11–19.
32. Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. ; *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *119–120*, 40.
33. Marshall, A. T.; Sunde, S.; Tsytkin, M.; Tunold, R. ; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2320.
34. Bambagioni, V.; Bevilacqua, M.; Bianchini, C.; Filippi, J.; Lavacchi, A.; Marchionni, A.; Vizza, F.; Shen, P. K. ; *ChemSusChem* **2010**, *3*, 851.
35. Soares Mamede Dos Santos, F. M.; Castilho Mamede Dos Santos, F. A. ; *Millenium* **2005**, *31*, 252.
36. Weger, L.; Abánades, A.; Butler, T. ; *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 720.
37. Satyapal, S. Hydrogen and Fuel Cells https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_may_2017_h2_scale_wkshp_satyapal.pdf (accessed Jun 18, 2018).

38. Moliner, R.; Lazaro, M. J.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Suelves, I. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19500.
39. Andrews, J.; Shabani, B. In *Procedia Engineering*; 2012; Vol. 49, pp. 15–25.
40. Petroff, A. These countries want to ditch gas and diesel cars <http://money.cnn.com/2017/09/11/autos/countries-banning-diesel-gas-cars/index.html> (accessed Jun 17, 2018).
41. Schmidt, O.; Gambhir, A.; Staffell, I.; Hawkes, A.; Nelson, J.; Few, S. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 30470.
42. Coutanceau, C.; Baranton, S. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2016**, *5*, 388.
43. Guenot, B.; Cretin, M.; Lamy, C. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 28128.
44. Lamy, C.; Jaubert, T.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*J. Power Sources* **2014**, *245*, 927.
45. Lamy, C.; Devadas, A.; Simoes, M.; Coutanceau, C. ;*Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 112.
46. de Lucas-Consuegra, A.; de la Osa, A. R. A. R.; Calcerrada, A. B. A. B.; Linares, J. J. J. J.; Horwat, D. ;*J. Power Sources* **2016**, *321*, 248.
47. Gutiérrez-Guerra, N.; Jiménez-Vázquez, M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Valverde, J. L.; de Lucas-Consuegra, A. ;*Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *95*, 9.
48. Caravaca, A.; de Lucas-Consuegra, A.; Calcerrada, A. B.; Lobato, J.; Valverde, J. L.; Dorado, F. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 302.
49. Caravaca, A.; Sapountzi, F. M.; de Lucas-Consuegra, A.; Molina-Mora, C.; Dorado, F.; Valverde, J. L. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9504.
50. de Paula, J.; Nascimento, D.; Linares, J. J. ;*J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45*, 689.
51. Narayanan, S. R.; Chun, W.; Jeffries-Nakamura, B.; Valdez, T. I. Hydrogen generation by electrolysis of aqueous organic solutions **2002**, *11*.
52. Sasikumar, G.; Muthumeenal, A.; Pethaiah, S. S.; Nachiappan, N.; Balaji, R. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5905.
53. Sethu, S. P.; Gangadharan, S.; Chan, S. H.; Stimming, U. ;*J. Power Sources* **2014**, *254*, 161.
54. Pham, A. T.; Baba, T.; Shudo, T. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 9945.
55. Uhm, S.; Jeon, H.; Kim, T. J.; Lee, J. ;*J. Power Sources* **2012**, *198*, 218.
56. Take, T.; Tsurutani, K.; Umeda, M. ;*J. Power Sources* **2007**, *164*, 9.
57. Ulusoy, I.; Uzunoglu, A.; Ata, A.; Ozturk, O.; Ider, M. ;*ECS Trans.* **2009**, *19*, 77.
58. Pham, A. T.; Shudo, T. ;*Int. J. Automot. Eng.* **2012**, *3*, 125.
59. Pham, A. T.; Baba, T.; Sugiyama, T.; Shudo, T. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 73.
60. Tuomi, S.; Santasalo-Aarnio, A.; Kanninen, P.; Kallio, T. ;*J. Power Sources* **2013**, *229*, 32.
61. Hu, Z.; Wu, M.; Wei, Z.; Song, S.; Shen, P. K. ;*J. Power Sources* **2007**, *166*, 458.
62. Cloutier, C. R.; Wilkinson, D. P. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3967.
63. Chen, Y. X.; Lavacchi, A.; Miller, H. A.; Bevilacqua, M.; Filippi, J.; Innocenti, M.; Marchionni, A.; Oberhauser, W.; Wang, L.; Vizza, F. ;*Nat. Commun.* **2014**, *5*.
64. Altarawneh, R. M.; Majidi, P.; Pickup, P. G. ;*J. Power Sources* **2017**, *351*, 106.
65. Calcerrada, A. B.; de la Osa, A. R.; Llanos, J.; Dorado, F.; de Lucas-Consuegra, A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *231*, 310.
66. Calcerrada, A. B.; de la Osa, A. R.; Dole, H. A. E.; Dorado, F.; Baranova, E. A.; de Lucas-Consuegra, A. ;*Electrocatalysis* **2018**, *9*, 293.
67. Almeida, T. S.; Kokoh, K. B.; De Andrade, A. R. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3803.
68. de la Osa, A. R.; Calcerrada, A. B.; Valverde, J. L.; Baranova, E. A.; de Lucas-Consuegra, A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 276.
69. de Lucas-Consuegra, A.; Calcerrada, A. B.; de la Osa, A. R.; Valverde, J. L. ;*Fuel Process. Technol.* **2014**, *127*, 13.
70. De Paula, J.; Nascimento, D.; Linares, J. J. ;*Chem. Eng. Trans.* **2014**, *41*, 205.
71. González-Cobos, J.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*ChemElectroChem* **2016**, *3*, 1694.
72. Marshall, A. T.; Haverkamp, R. G. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4649.
73. Kongjao, S.; Damronglerd, S.; Hunsom, M. ;*J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 215.
74. Kiliç, E. Ö.; Koparal, A. S.; Ögütveren, Ü. B. ;*Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 158.
75. Guo, W. L.; Li, L.; Li, L. L.; Tian, S.; Liu, S. L.; Wu, Y. P. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 9415.
76. Mahmoudian, J.; Bellini, M.; Pagliaro, M. V.; Oberhauser, W.; Innocenti, M.; Vizza, F.; Miller, H. A. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6090.
77. Gomes, J. F.; Pratta, P. M. P.; Tremiliosi-Filho, G. In *Direct Alcohol Fuel Cells. Materials,*

- Performance, Durability and Applications*; Corti, H. R.; Gonzalez, E. R., Eds.; Springer, 2014; pp. 79–98.
78. Corti, H. R.; Gonzalez, E. R. *Direct alcohol fuel cells: Materials, performance, durability and applications*; Corti, H. R.; Gonzalez, E. R., Eds.; 1st ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 2014; Vol. 9789400777.
 79. Mukerjee, S.; Srinivasan, S.; Soriaga, M. P.; McBreen, J. ;*J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409.
 80. Wang, Y.; Zou, S.; Cai, W.-B. ;*Catalysts* **2015**, *5*, 1507.
 81. Antolini, E. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 1.
 82. Soboleva, T.; Zhao, X.; Malek, K.; Xie, Z.; Navessin, T.; Holdcroft, S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 375.
 83. Yaldagard, M.; Jahanshahi, M.; Seghatoleslami, N. ;*World J. Nano Sci. Eng.* **2013**, 121.
 84. Yang, P.; Wu, X.; Xie, Z.; Wang, P.; Liu, C.; Huang, Q. ;*Corros. Sci.* **2018**, *130*, 95.
 85. Holdcroft, S. ;*Chem. Mater.* **2014**, *26*, 381.
 86. Lobato, J.; Rodrigo, M. A.; Linares, J. J.; Scott, K. ;*J. Power Sources* **2006**, *157*, 284.
 87. Ferreira Frota Jr, E. Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino, Universidade de Brasília, 2015.
 88. Hamelin, A.; Ho, Y.; Chang, S. C.; Gao, X.; Weaver, M. J. ;*Langmuir* **1992**, *8*, 975.
 89. Roquet, L.; Belgsir, E. M.; Léger, J.-M.; Lamy, C. ;*Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2387.
 90. Yildiz, G.; Kadırgan, F. ;*J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 725.
 91. Avramov-Ivić, M.; Jovanović, V.; Vljajnić, G.; Popić, J. ;*J. Electroanal. Chem.* **1997**, *423*, 119.
 92. Kalcheva, S.; Iotov, P. ;*Turkish J. Chem.* **1999**, *23*, 369.
 93. Xu, C.; Shen, P. K. ;*Chem. Commun.* **2004**, 2238.
 94. Martins, C. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A. ;*Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4549.
 95. Gomes, J. F.; Tremiliosi-Filho, G. ;*Electrocatalysis* **2011**, *2*, 96.
 96. Gomes, J. F.; de Paula, F. B. C.; Gasparotto, L. H. S.; Tremiliosi-Filho, G. ;*Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 88.
 97. Garcia, A. C.; Kolb, M. J.; van Nierop y Sanchez, C.; Vos, J.; Birdja, Y. Y.; Kwon, Y.; Tremiliosi-Filho, G.; Koper, M. T. M. ;*ACS Catal.* **2016**, *6*, 4491.
 98. Gomes, J. F.; Martins, C. A.; Giz, M. J.; Tremiliosi-Filho, G.; Camara, G. A. ;*J. Catal.* **2013**, *301*, 154.
 99. Fernández, P. S.; Martins, C. A.; Martins, M. E.; Camara, G. A. ;*Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 686.
 100. Huang, L.; Sun, J.-Y.; Cao, S.-H.; Zhan, M.; Ni, Z.-R.; Sun, H.-J.; Chen, Z.; Zhou, Z.-Y.; Sorte, E. G.; Tong, Y. J.; Sun, S.-G. ;*ACS Catal.* **2016**, *6*, 7686.
 101. Kim, Y.; Kim, H. W. J.; Lee, S.; Han, J.; Lee, D.; Kim, J.-R. R.; Kim, T.-W. W.; Kim, C.-U. U.; Jeong, S.-Y. Y.; Chae, H.-J. J.; Kim, B.-S. S.; Chang, H.; Kim, W. B.; Choi, S. M.; Kim, H. W. J. ;*ChemCatChem* **2017**, *9*, 1683.
 102. Caneppele, G. L.; Almeida, T. S.; Zanata, C. R.; Teixeira-Neto, É.; Fernández, P. S.; Camara, G. A.; Martins, C. A. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *200*, 114.
 103. Sitta, E.; Nagao, R.; Varela, H. ;*PLoS One* **2013**, *8*, e75086.
 104. Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhiani, M. ;*J. Power Sources* **2009**, *190*, 241.
 105. Bianchini, C.; Shen, P. K. ;*Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183.
 106. Kwon, Y.; Koper, M. T. M. ;*Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5420.
 107. Jeffery, D. Z.; Camara, G. A. ;*Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1129.
 108. Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *110*, 40.
 109. De Souza, M. B. C. C.; Vicente, R. A.; Yukuhiro, V. Y.; V. M. T. Pires, C. T. G.; Cheuquepán, W.; Bott-Neto, J. L.; Solla-Gullón, J.; Fernández, P. S.; Pires, C. T. G.; Cheuquepán, W.; Bott-Neto, J. L.; Solla-Gullón, J.; Fernández, P. S. ;*ACS Catal.* **2019**, *9*, 5104.
 110. Kouamé, B. S. R.; Baranton, S.; Brault, P.; Canaff, C.; Chamorro-Coral, W.; Caillard, A.; Vigier, K. D. O.; Coutanceau, C. ;*Electrochim. Acta* **2020**, *329*, 135161.
 111. de Souza, M. B. C.; Yukuhiro, V. Y.; Vicente, R. A.; Vilela Menegaz Teixeira Pires, C. T. G.; Bott-Neto, J. L.; Fernández, P. S. ;*ACS Catal.* **2020**, *10*.1021/acscatal.9b04805.
 112. Nguyen, T. G. H. P. T.; Pham, T. V. A.; Phuong, T. X.; Lam, T. X. B.; Tran, V. M.; Nguyen, T. G. H. P. T. ;*Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 35008.
 113. Gomes, J. F.; Garcia, A. C.; Pires, C.; Ferreira, E. B.; Albuquerque, R. Q.; Tremiliosi-Filho,

- G.; Gasparotto, L. H. S. ; *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28868.
114. Garcia, A. G.; Lopes, P. P.; Gomes, J. F.; Pires, C.; Ferreira, E. B.; Lucena, R. G. M.; Gasparotto, L. H. S.; Tremiliosi-Filho, G. ; *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2865.
 115. Gomes, J. F.; Garcia, A. C.; Gasparotto, L. H. S.; De Souza, N. E.; Ferreira, E. B.; Pires, C.; Tremiliosi-Filho, G. ; *Electrochim. Acta* **2014**, *144*, 361.
 116. Garcia, A. C.; Caliman, J.; Ferreira, E. B.; Tremiliosi-Filho, G.; Linares, J. J. ; *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1036.
 117. Garcia, A. C.; Ferreira, E. B.; Silva de Barros, V. V.; Linares, J. J.; Tremiliosi-Filho, G. ; *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *793*.
 118. Yongprapat, S.; Therdthianwong, A.; Therdthianwong, S. ; *J. Appl. Electrochem.* **2018**, *48*, 317.
 119. Kang, Y.; Wang, W.; Pu, Y.; Li, J.; Chai, D.; Lei, Z. ; *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 419.
 120. Pittayaporn, N.; Therdthianwong, A.; Therdthianwong, S. ; *J. Appl. Electrochem.* **2018**, *48*, 251.
 121. Fathirad, F.; Mostafavi, A.; Afzali, D. ; *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 3215.
 122. Thia, L.; Xie, M.; Liu, Z.; Ge, X.; Lu, Y.; Fong, W. E.; Wang, X. ; *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3272.
 123. Rezaei, B.; Saeidi-Boroujeni, S.; Havakeshian, E.; Ensafi, A. A. ; *Electrochim. Acta* **2016**, *203*, 41.
 124. Wang, W.; Jing, W.; Sheng, L.; Chai, D.; Kang, Y.; Lei, Z. ; *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *538*, 123.
 125. Ejikeme, P. M.; Makgopa, K.; Raju, K. K.; Ozoemena, K. I. ; *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 2243.
 126. Wang, H.; Thia, L.; Li, N.; Ge, X.; Liu, Z.; Wang, X. ; *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3174.
 127. Almeida, T. S. D.; Guima, K.-E.; Silveira, R. M.; da Silva, G. C.; Martines, M. A. U.; Martins, C. A. ; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 12006.
 128. Houache, M. S. E.; Cossar, E.; Ntais, S.; Baranova, E. A. ; *J. Power Sources* **2018**, *375*, 310.
 129. Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi-Filho, G.; Kokoh, K. B. ; *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *703*, 56.
 130. Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Olivi, P.; Kokoh, K. B.; Tremiliosi-Filho, G. ; *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 447.
 131. Sun, S.; Sun, L.; Xi, S.; Du, Y.; Anu Prathap, M. U.; Wang, Z.; Zhang, Q.; Fisher, A.; Xu, Z. J. ; *Electrochim. Acta* **2017**, *228*, 183.
 132. Liu, C.; Hirohara, M.; Maekawa, T.; Chang, R.; Hayashi, T.; Chiang, C.-Y. ; *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *265*, 118543.
 133. 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, Universidade de São Paulo, 2012.
 134. Bona, I. A. T.; Sarkis, J. E. S.; Salvador, V. L. R.; Soares, A. L. R.; Klamt, S. C. ; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 785.
 135. Smith, F. *Industrial applications of X-ray diffraction*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1999.
 136. McLaren, A. C. *Transmission electron microscopy of minerals and rocks*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Canberra, Australia, 1991.
 137. Thacker, R. ; *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 180.
 138. Nascimento, A. P.; Linares, J. J. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 509.
 139. Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. In *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Eds.; New York, NY, USA, 1996; pp. 127–140.
 140. Hamnett, A. In *Handbook of Fuel Cells*; Vielstich, W.; Gasteiger, H. A.; Lamm, A.; Yokokawa, H., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
 141. Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowski, J. *Electrocatalysis : Theoretical Foundations and Model Experiments*; Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowski, J., Eds.; 1st ed.; Wiley, 2014.
 142. Peuckert, M. ; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2481.
 143. Kosmulski, M. ; *Langmuir* **1997**, *13*, 6315.
 144. Kosmulski, M. ; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *238*, 1.
 145. Falase, A.; Main, M.; Garcia, K.; Serov, A.; Lau, C.; Atanassov, P. ; *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 295.
 146. Okamoto, H. ; *J. Phase Equilibria* **1991**, *12*, 207.
 147. Peng, Z. Platinum alloy nanoparticles : composition, shape, structure and electrocatalytic

- property, University of Rochester, 2010.
148. Lee, S.; Kim, H. J.; Lim, E. J.; Kim, Y.; Noh, Y.; Huber, G. W.; Kim, W. B. ;*Green Chem.* **2016**, *18*, 2877.
 149. Pearson, W. B. In *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*; PEARSON, W. B., Ed.; International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy; Pergamon Press: Belfast, United Kingdom, 1958; Vol. 4, pp. 254–894.
 150. Barrezzi, K. O desenvolvimento de nanopartículas de intermetálicos ordenados de ouro e estudo da atividade eletroquímica da reação de oxidação do glicerol, Universidade Estadual Paulista, 2015.
 151. Okamoto, H.; Massalski, T. B. ;*Bull. Alloy Phase Diagrams* **1984**, *5*, 388.
 152. Zhang, Q.; Kusada, K.; Wu, D.; Ogiwara, N.; Yamamoto, T.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Kawaguchi, S.; Kubota, Y.; Honma, T.; Kitagawa, H. ;*Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5133.
 153. Okamoto, H. ;*J. Phase Equilibria* **1994**, *15*, 191.
 154. Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 580.
 155. Mandal, K.; Bhattacharjee, D.; Dasgupta, S. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4786.
 156. Rheinländer, P. J.; Herranz, J.; Durst, J.; Gasteiger, H. A. ;*J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F1448.
 157. Demarconnay, L.; Brimaud, S.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. ;*J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 169.
 158. Demarconnay, L.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. ;*Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3232.
 159. Yongprapat, S.; Therdthianwong, A.; Therdthianwong, S. ;*J. Electroanal. Chem.* **2013**, *697*, 46.
 160. Grushevskaya, S.; Kudryashov, D.; Vvedenskii, A. ;*Croat. Chem. Acta* **2008**, *81*, 467.
 161. Chalupczok, S.; Kurzweil, P.; Hartmann, H.; Schell, C. ;*Int. J. Electrochem.* **2018**, *2018*, 1273768.
 162. Arjona, N.; Rivas, S.; Álvarez-Contreras, L.; Guerra-Balcázar, M.; Ledesma-García, J.; Kjeang, E.; Arriaga, L. G. ;*New J. Chem.* **2017**, *41*, 1854.
 163. da Silveira Araújo, B. R. Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol utilizando catalisadores bimetálicos ES BIMETÁLICOS, Universidade de Brasília, 2017.
 164. Garcia, A. C.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B.; Tremiliosi-Filho, G. ;*ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1314.
 165. Ocón, P.; Alonso, C.; Celdrán, R.; González-Velasco, J. ;*J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *206*, 179.
 166. Wang, Y.-J.; Zhao, N.; Fang, B.; Li, H.; Bi, X. T.; Wang, H. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 56570.
 167. Zalineeva, A.; Serov, A.; Padilla, M.; Martinez, U.; Artyushkova, K.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Atanassov, P. B. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3937.
 168. Zalineeva, A.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 705.
 169. Zalineeva, A.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Electrochem. commun.* **2013**, *34*, 335.
 170. Holade, Y.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B. ;*ACS Catal.* **2013**, *3*, 2403.

7. APÊNDICE

7.1. Análise Cromatográfica

Para avaliar a seletividade do sistema foram realizadas análises por cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE. Antes de injetar as amostras, foram realizadas curvas analíticas para os padrões gliceraldeído, ácido mesoxálico, oxálico, tartrônico, glicérico, glioxílico, láctico, fórmico e glicerol. O gliceraldeído foi incluído nessa lista pois trata-se de um intermediário já relatado do processo de eletroxidação mas que não foi identificado nesse trabalho. As curvas analíticas foram realizadas em várias concentrações a 210 nm, apresentadas na Figura A1. Entretanto, o ácido mesoxálico e oxálico apresentam tempos de eluição semelhantes, conforme apresenta a Figura 43, o que limita o processo de quantificação do analito.

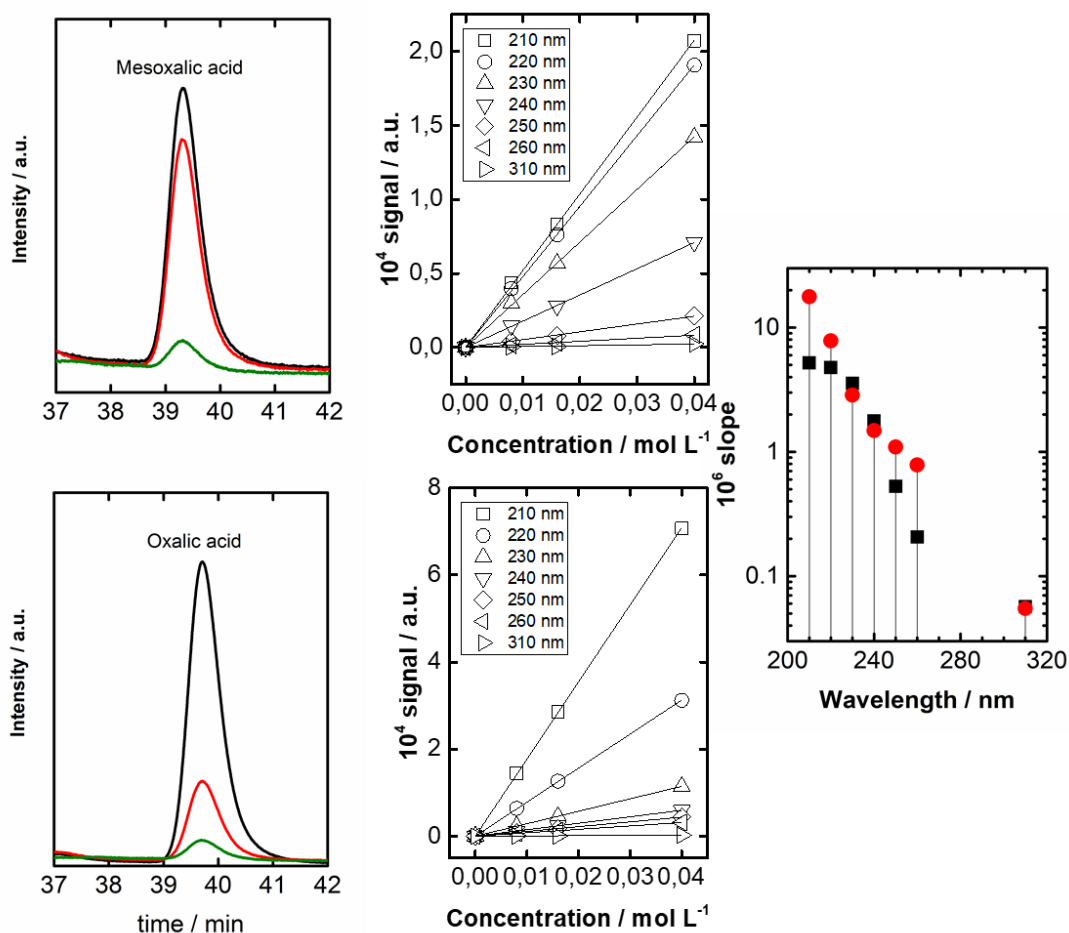


Figura A1. Tempo de eluição, curvas de calibração em diferentes comprimentos de onda e intensidade do sinal para o ácido oxálico (●) e ácido mesoxálico (■).

Para resolver essa limitação fez-se um estudo das curvas de calibração em diferentes comprimentos de onda para se inferir se os coeficientes de absorção (ϵ) eram diferentes. Como pode ser observado, diferentes valores de ϵ são detectados para cada composto. Sendo assim, considerando a concentração de oxalato (c_o) e a concentração de mesoxalato (c_m) é possível estimar a área teórica dos picos cromatográficos ($A_{\lambda,th}$) em cada comprimento de onda (λ) como apresentado na equação A1, onde m_λ and o_λ são as respectivas inclinações em cada comprimento de onda (210, 220, 230, 240, 250, 260 e 310 nm).

$$A_{\lambda,th} = m_\lambda c_m + o_\lambda c_o \quad (A1)$$

O valor de $A_{\lambda,th}$ obtido pode ser então comparado a área cromatográfica experimental ($A_{\lambda,exp}$), definindo o erro da função ($e_{\lambda,}$) a partir da equação A2. Como a intensidade dos sinais varia com o comprimento de onda, foi possível estimar os erros relativos.

$$e_\lambda = \frac{|A_{\lambda,th} - A_{\lambda,exp}|}{A_{\lambda,exp}} \quad (A2)$$

Portanto, o erro total (e) pode ser definido como a soma dos erros relativos em cada comprimento de onda, como apresentado na equação A3.

$$e = \sum_{\lambda} e_\lambda \quad (A3)$$

Para estimar as concentrações de mesoxalato e oxalato, empregou-se o método de regressão não-linear. Para esse caso, utilizou-se a ferramenta Solver do Microsoft Excel para minimizar o erro total da função, procurando a concentração exata de c_m e c_o .

A Figura A2 apresenta gráficos da intensidade do sinal em função do tempo de eluição do glicerol e dos demais possíveis produtos da eletroxidação sob as condições experimentais apresentadas na sessão 3.3.2. Em todos os casos, o comprimento de onda usado foi de 210 nm, com exceção da dihidroxiacetona, cujos resultados foram apresentados a 270 nm.

Como pode ser observado, o gliceraldeído e o ácido glicérico apresentam tempos de eluição relativamente semelhantes. Entretanto, é possível distinguir os dois compostos se considerarmos os espectros de absorção de cada molécula. A Figura A3 apresenta o sinal em 3D obtido no detector DAD. Como pode ser observado, o gliceraldeído possui uma região de absorção em torno de 270nm que pode ser monitorado para confirmar sua presença.

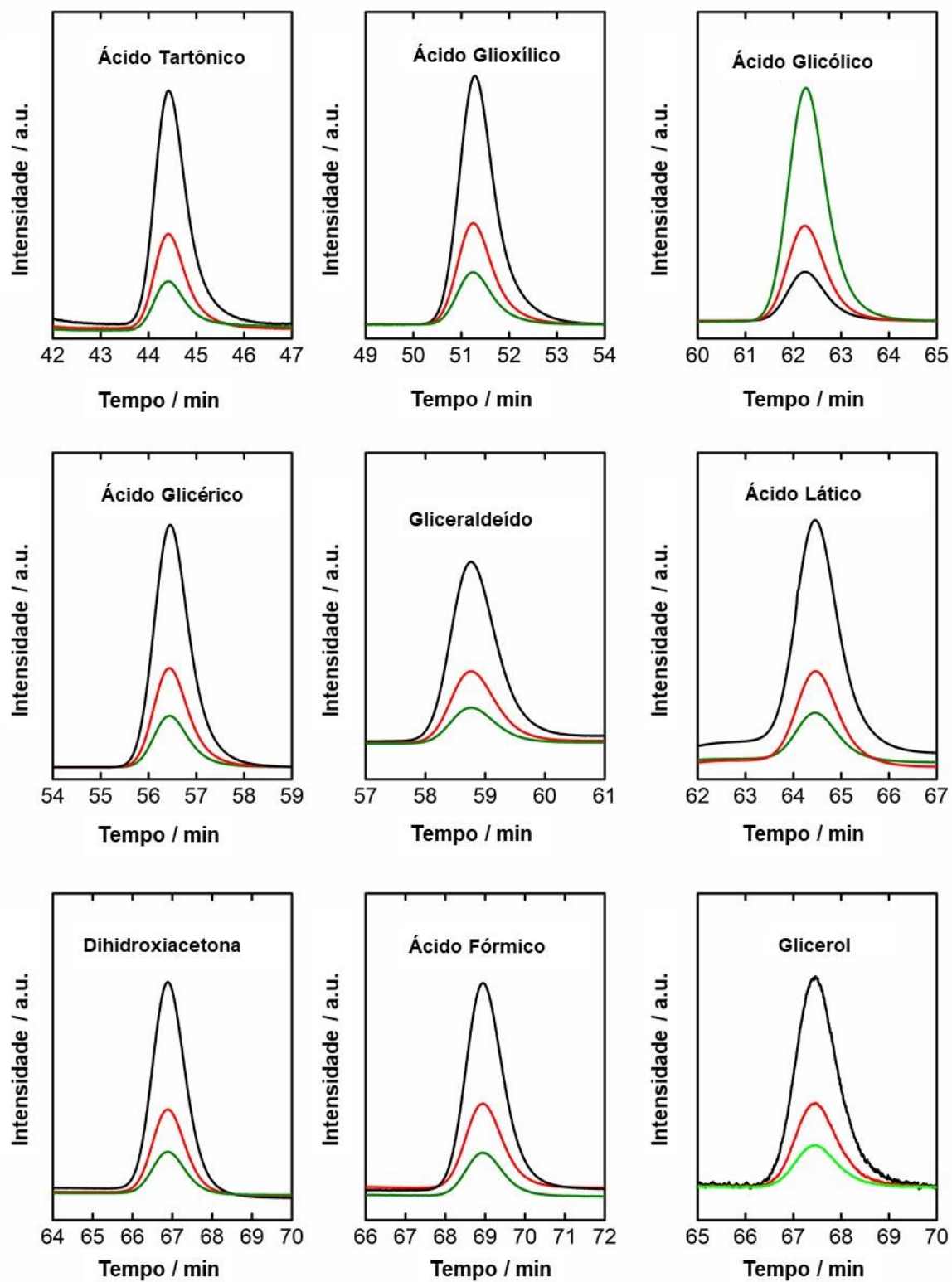


Figura A2. Tempo de eluição do glicerol e demais produtos de eletrooxidação.

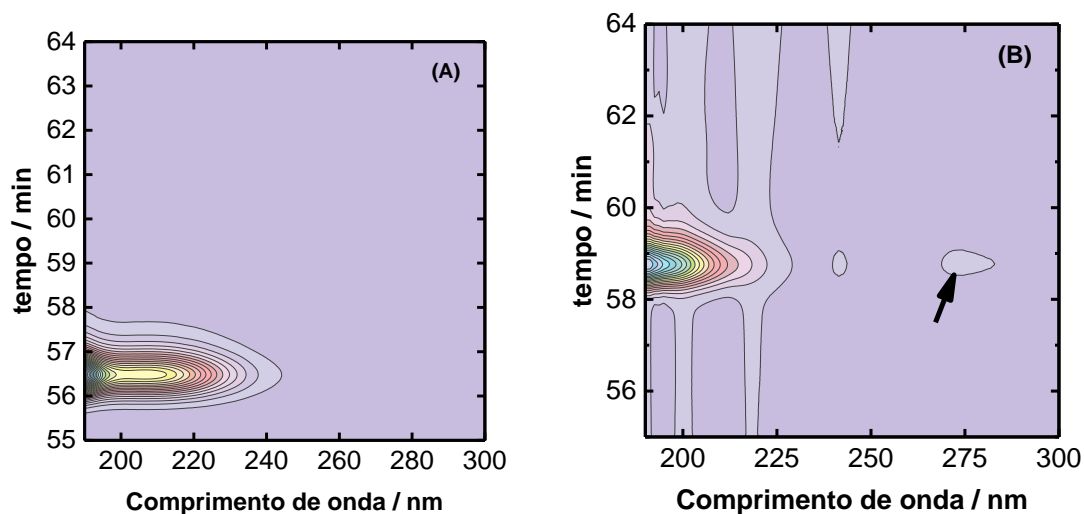


Figura A3. Cromatograma 3D do (A) Ácido Glicérico e (B) Gliceraldeído.

A mesma atenção é necessária se considerarmos o glicerol, dihidroxiacetona e ácido fórmico. A Figura A4 apresenta os espectros em 3D dos compostos citados. Como o gliceraldeído, a dihidroxiacetona também possui um pico de absorção a 270 nm, sendo possível acusar a sua presença. Já o glicerol não absorve nesse comprimento de onda. Percebe-se inclusive que seu sinal cai abruptamente no intervalo de 190-205 nm. No caso do ácido fórmico, a absorção máxima é observada em torno de 210 nm. Dessa forma, o estudo dos cromatogramas 3D foram importantes para identificar, separar e quantificar os produtos da eletroxidação do glicerol.

As Figuras A5 e A6 mostram um exemplo de cromatograma correspondente aos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt₃Bi/C, respectivamente. Para Pt/C os picos atribuídos às diferentes espécies podem ser identificados nos cromatogramas. Observa-se que no cromatograma 3D não há sinal relevante para os comprimentos de onda típicos da dihidroxiacetona e gliceraldeído. Já na análise do glicerol e ácido fórmico, observa-se a presença dos dois compostos. As mesmas conclusões podem ser obtidas para o eletrocatalisador de Pt₃Bi/C com exceção da expressiva concentração de ácido tartrônico em relação aos demais compostos. Esta análise foi realizada para todos os eletrocatalisadores testados.

A Tabela A1 apresenta as concentrações obtidas para cada espécie após o experimento de eletrólise, juntamente com as cargas experimentais e cargas previstas a partir da integração da densidade de corrente no processo. A carga teórica foi estimada a partir dos elétrons obtidos de cada espécie, das concentrações e do volume aplicando a lei de Faraday. Como pode ser observado, os valores previstos são ligeiramente inferiores aos valores observados, podendo ser atribuído a algum cruzamento dos produtos formados através da membrana e a formação de algum produto não identificado.

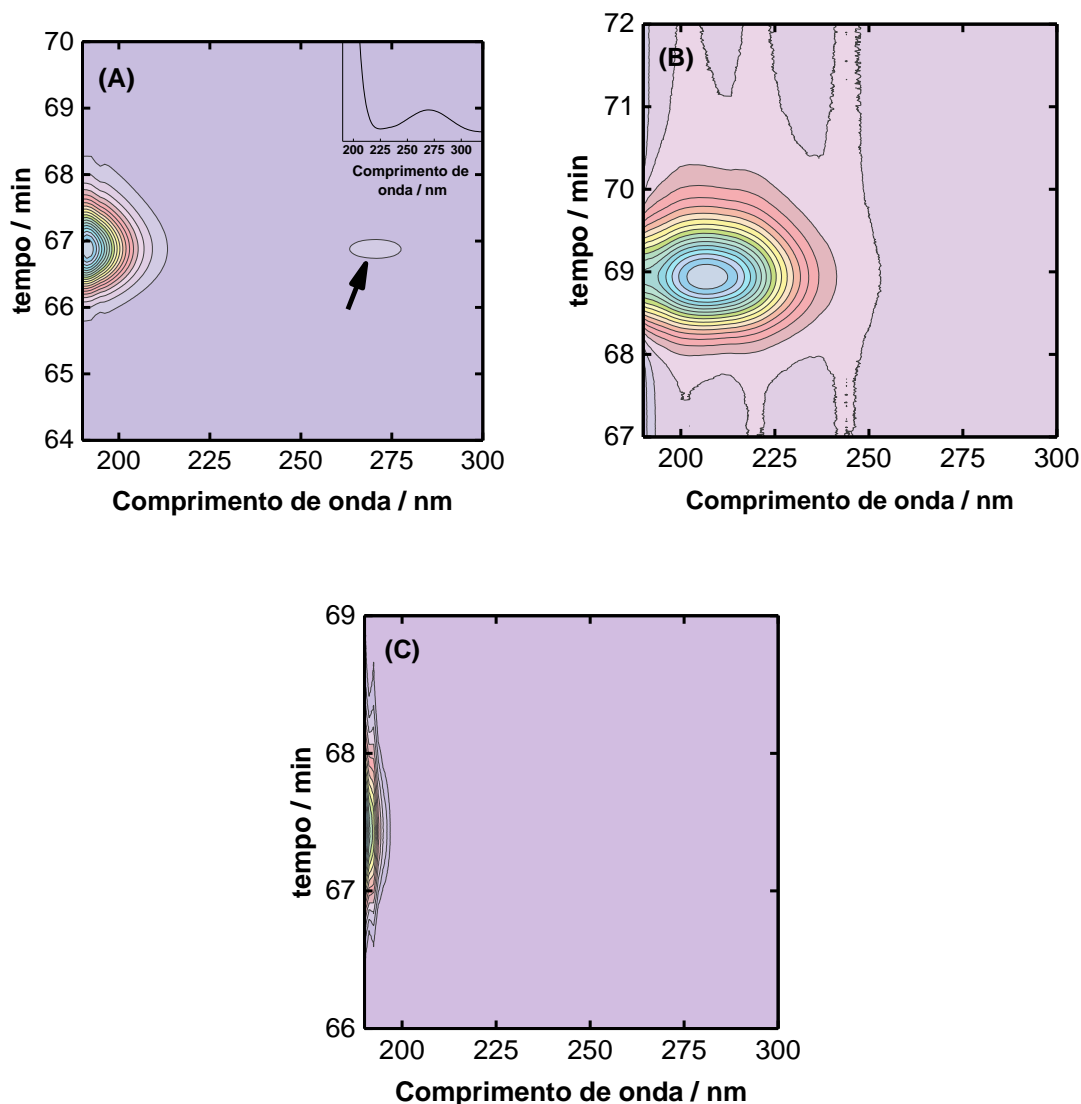


Figura A4. Cromatograma 3D do (A) di-hidroxiacetona, (B) Ácido Fórmico e (C) Glicerol.

Além disso, o balanço de massa de carbono normalizado (BCM) em relação a massa inicial de carbono, foi calculado a partir da equação 16, onde $[glyc]_0$ e $[glyc]_f$ são as concentrações inicial e final de glicerol, respectivamente, $[glyca]$ é a concentração de ácido glicérico, $[tarta]$ é a concentração de ácido tartrônico, $[mesoxa]$ é a concentração de ácido mesoxálico, $[lata]$ é a concentração de ácido láctico, $[glioixa]$ é a concentração de ácido glioxílico, $[glyca]$ é a concentração de ácido glicólico, $[oxala]$ é a concentração de ácido oxálico e $[forma]$ é a concentração de ácido fórmico. Os números à frente das concentrações de cada espécie representam o número de átomos de C presentes na estrutura do composto. Valores negativos podem ser uma indicação de superestimação da concentração de produtos, enquanto valores positivos podem indicar uma

subestimação das concentrações e / ou a presença de produtos não detectados, como é o caso de carbonatos ou produtos cruzados para o cátodo.

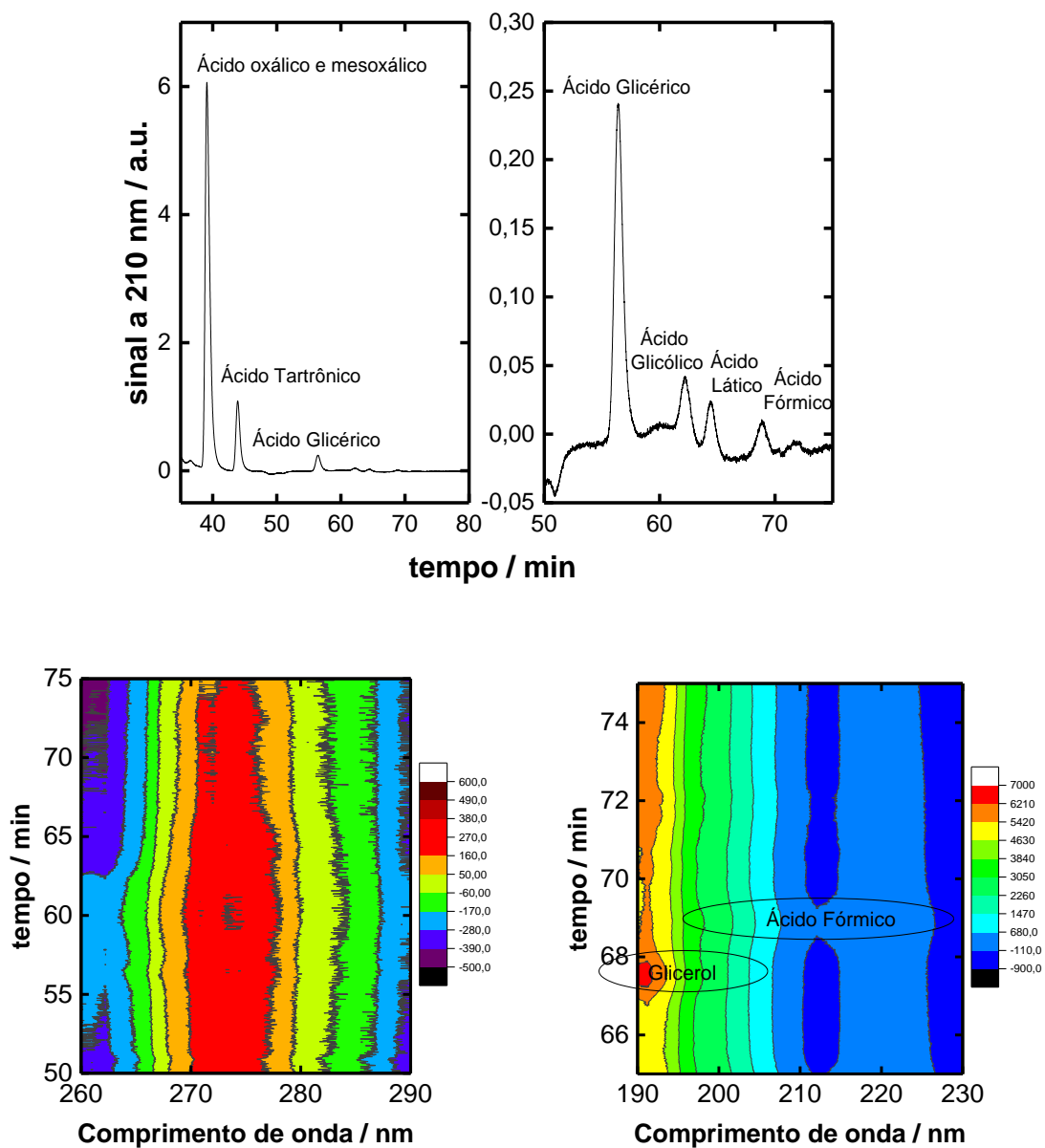
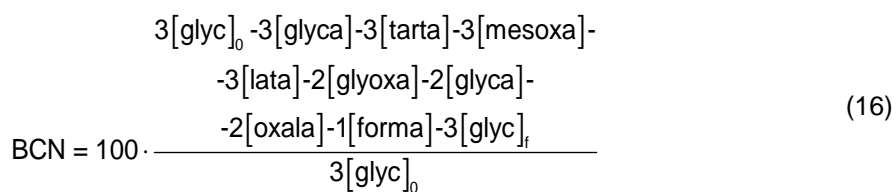


Figura A5. Análise cromatográfica da amostra usando o eletrocatalisador de Pt/C a 30°C.

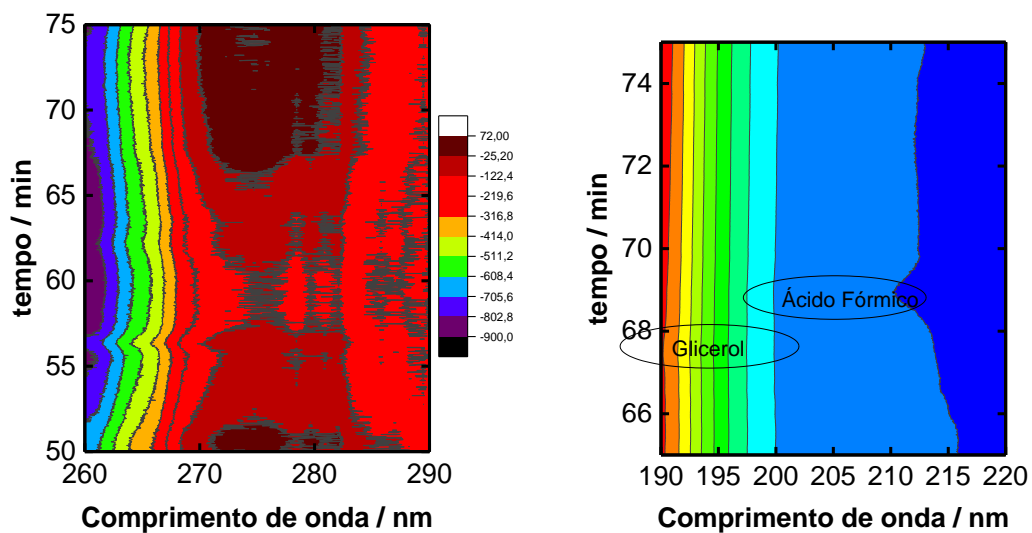
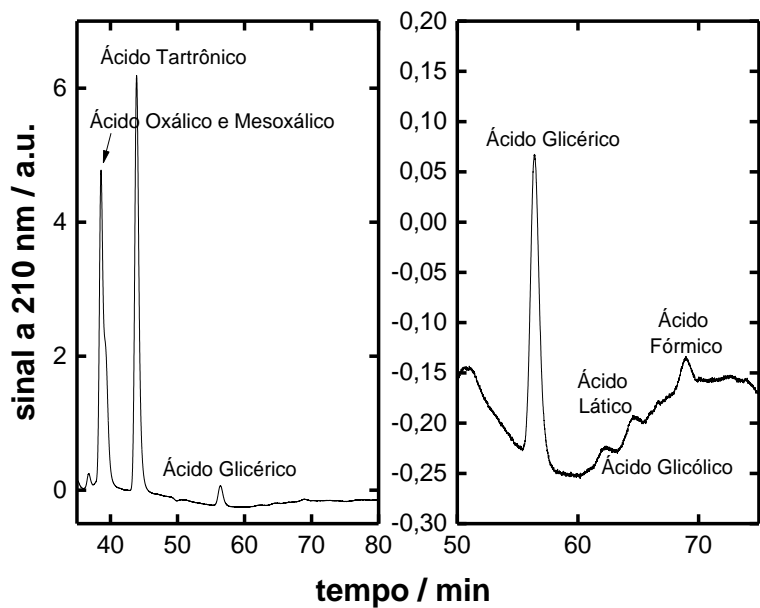


Figura A6. Análise cromatográfica da amostra usando eletrocatalisador de Pt_3Bi/C a $30^\circ C$.

Tabela A1. Concentrações das diferentes espécies após o teste de 24 horas de reforma eletroquímica do glicerol, balanço de massa de carbono e cargas estimadas de experimentais.

Catalisador	Pt/C- 30°C	Pt/C- 90°C	Pt ₃ Bi/C- 30°C	Pt ₃ Bi/C- 90°C	PtBi/C- 30°C	PtBi/C- 90°C	Au/C- 30°C	Au/C- 90°C	Au ₃ Ag/C- 30°C	Au ₃ Ag/C- 90°C	Pd/C- 30°C	Pd/C- 90°C	Pd ₃ Bi/C- 30°C	Pd ₃ Bi/C- 90°C
Ácido Glicérico	0,081	0,023	0,041	0,051	0,056	0,049	0,034	0,034	0,089	0,013	0,106	0,030	0,089	0,008
Ácido Tartrônico	0,315	0,356	0,765	0,740	0,840	0,732	0,468	0,400	0,157	0,183	0,221	0,387	0,561	0,611
Ácido Mesoxálico	0,086	0,122	0,063	0,094	0,044	0,095	0,068	0,123	0,043	0,072	0,072	0,136	0,149	0,079
Ácido Láctico	0,018	0,009	0,005	0,013	0,008	0,011	0,004	0,013	0,013	0,004	0,004	0,013	0,013	0,008
Ácido Glicólico	0,023	0,014	0,005	0,009	0,004	0,007	0,009	0,004	0,051	0,030	0,055	0,013	0,004	0,026
Ácido oxálico	0,108	0,257	0,032	0,047	0,016	0,049	0,021	0,153	0,366	0,455	0,081	0,400	0,047	0,319
Ácido Glioxílico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido Fórmico	0,041	0,000	0,023	0,051	0,016	0,035	0,030	0,106	0,293	0,374	0,085	0,043	0,034	0,015
Balanço de Carbono	12,10	9,55	9,55	4,94	3,07	6,55	15,00	11,18	17,83	16,98	14,58	12,88	14,29	6,00
Carga prevista (C)	5763,7	7597,2	7994,8	9163,1	9442,2	10853,5	5803,9	8081,2	9891,4	11878,0	5542,6	10662,8	8121,7	12843,7
Carga experimental (C)	6963,0	8668,8	9925,2	11232,8	9820,0	13176,8	6184,8	9968,4	10168,4	13939,2	6224,4	12999,6	8496,0	14241,6