



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologia Química e
Biológica

Dissertação de mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE
GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS**

Mestranda: Brenda Roberta Silveira de Araújo

Orientador: Prof. José Joaquin Linares León

Linha de pesquisa: Energia–PPTQB

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Brenda Roberta Silveira de Araújo**, matrícula nº **15/0102470**, intitulada “*Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol utilizando catalisadores bimetálicos*”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 12 de julho de 2017.

Prof. Dr. José Joaquín Linares León
Presidente de Banca (IQ/UnB)

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

Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Carlos Martín Infante
Córdova Membro Suplente
(IQ/UnB)

Em 12 de julho de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial ao meu marido Yuri Oliveira, que acreditou e motivou a elaboração desse trabalho do início ao fim de maneira essencial

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me proporcionado fé e força para continuar enfrentando obstáculos e por ter me honrado com felicidades e com a vida.

Aos meus pais, Afonso Murilo e Marluci Almeida, meus irmãos Marlon Bruno e Bárbara Maria e toda minha família que me apoiam e me dão forças. Amo muito todos.

Em especial ao meu amigo e orientador, Professor Dr. José Joaquin Linares Leon, pela paciência, experiência, sabedoria, entusiasmo, paixão pela profissão e principalmente por ser um ótimo orientador e um exemplo de profissional!

Ao Rudy, por toda a ajuda e pelo grande conhecimento na área de células a combustível, e a todo o pessoal da pesquisa de células a combustível com o José.

Ao Yuri, pelo amor, incentivo, burgões, batatas fritas com bacon e cervejas nos momentos difíceis. Agradeço também pela sua essencial motivação e apoio, sem palavras para dimensionar a minha gratidão sinto à ele.

Aos meus colegas e amigos da UnB, obrigada por todos os momentos e toda ajuda.

Aos meus amigos Érick e Mayara, por todos os momentos felizes e apoio!

Enfim, a todos que contribuíram para a conclusão deste mestrado, o meu sincero obrigada!!!

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS

Autor: Brenda Roberta Silveira de Araújo

Orientador: Prof. José Joaquín Linares León

Programa de pós-graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas

Brasília, 1 de junho de 2017

O uso do glicerol como combustível é muito promissor, já que este álcool não é tóxico e possui alto ponto de ebulição (290 °C) e uma densidade energética elevada (5 kWh kg⁻¹). Vários estudos vêm sendo realizados aplicando-o como combustível em células a combustível alcalinas, onde pode ser oxidado na presença de catalisadores para gerar energia e produtos de oxidação com maior aplicabilidade e valor agregado. Neste trabalho foram preparados os eletrocatalisadores Pt₄₉Ru₅₁/C, Pt₇₇Sn₂₃/C, Pt₇₅Bi₂₅/C, Pt₇₈Co₂₂/C e Pt₇₅Ni₂₅/C e, todos com 20% de carga metálica aproximada. Os resultados deste trabalho demonstraram que PtRu e PtBi foram os eletrocatalisadores com maior potencial para a oxidação do glicerol. A presença do segundo metal promove atividades eletrocatalíticas do efeito bifuncional e eletrônico melhorando a oxidação do glicerol sem alterar o mecanismo de eletroxidação. Entretanto, favorece a formação de sais de ácidos orgânicos de três carbonos, especialmente o tartronato e glicerato de potássio, que são bastante utilizados pela indústria farmacêutica, com seletividades próximas a 80% no caso do catalisador PtRu para o primeiro sal orgânico.

Palavras-chave: Electrocatálise, Célula a Combustível, Glicerol, Desempenho Eletroquímico, Produtos de Oxidação.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A DIRECT GLYCEROL FUEL CELLS USING BIMETALLIC CATALYSTS

Author: Brenda Roberta Silveira de Araújo

Supervisor: Prof. José Joaquín Linares León

Post-graduation program in Biological and Chemical Technologies

Brasília, June 1st 2017

The use of glycerol as fuel is very promising, since this alcohol is not toxic and possesses a high boiling point (290 °C) and a high energy density (5 kWh kg⁻¹). Several works have applied glycerol as fuel in alkaline fuel cells, where it can be oxidized for generating electricity and more valuable oxidation products. In this work, the electrocatalysts Pt₄₉Ru₅₁/C, Pt₇₇Sn₂₃/C, Pt₇₅Bi₂₅/C, Pt₇₈Co₂₂/C e Pt₇₅Ni₂₅/C were prepared, all of them with an approximate metallic loading of 20%. The results demonstrated that PtRu and PtBi were the catalysts with the highest potential for the glycerol electrooxidation. The presence of the second metal promotes electrocatalytic activities of the bifunctional and electronic effect, improving glycerol oxidation without altering the electrooxidation mechanism. However, it favors the formation of three-carbon organic acid salts, especially potassium tartronate and glycerate, which are widely applied by the pharmaceutical industry, with a selectivity close to 80% in the case of the PtRu electrocatalysts for the first organic salt.

Keywords: Electrocatalysis, Fuel Cell, Glycerol, Electrochemical Performance, Oxidation Products.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo geral	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. O cenário energético mundial	7
3.2. Cenário energético brasileiro.....	8
3.3. Os biocombustíveis no Brasil.....	10
3.4. A problemática do glicerol	13
3.5. Células a combustível.....	15
3.5.1. Tecnologia das células a combustível.....	15
3.5.2. Desempenho das células a combustível.....	20
3.6.1. Célula a Combustível de glicerol direto.....	23
3.6.1. Introdução.....	23
3.6.2. Estado da arte das Células a combustível de glicerol direto (DGFC)	23
3.6.3. Tecnologia das DGFC	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1. Síntese e preparação dos catalisadores	35
4.1.1. Catalisadores de $Pt_{50}Ru_{50}/C$, $Pt_{75}Sn_{25}/C$, $Pt_{75}Co_{25}/C$ e $Pt_{75}Ni_{25}/C$	35
4.1.2. Preparação do catalisador de $Pt_{75}Bi_{25}/C$	36
4.1.3. Filtração e lavagem dos catalisadores.....	37
4.2. Caracterização estrutural dos catalisadores	37
4.2.1. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.....	37
4.2.2. Difração de Raio-X.....	38

4.2.3. Análises termogravimétricas.....	38
4.2.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão.....	39
4.3. Caracterização eletroquímica ⁷⁹	40
4.3.1. Ensaio na célula de vidro de três eletrodos.....	40
4.3.2. Ensaio na célula unitária.....	41
4.4. Quantificação dos produtos de oxidação do glicerol na célula unitária.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. Caracterização estrutural dos catalisadores	49
5.1.1. Determinação da carga de metal por ATG	49
5.1.2. Determinação da razão metálica mediante EDS	50
5.1.3. Determinação da cristalinidade por DRX.....	52
5.1.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos electrocatalisadores.....	55
5.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores.....	57
5.2.1. Análise de stripping de monóxido de carbono.....	57
5.2.2. Perfis voltamperométricos e cronoamperométricos de oxidação do glicerol.....	60
5.2.3. Resultados na célula unitária DGFC.....	63
5.3. Distribuição dos produtos de oxidação para os diferentes electrocatalisadores.....	66
6. CONCLUSÕES	72
7. RECOMENDAÇÕES.....	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mix energético do Brasil em 2016. Fonte: Empresa de Pesquisas Energéticas	9
Figura 2. Ciclos de carbono virtual zero dos biocombustíveis. Fonte: http://www.ebah.com.br/content/ABAAAw7YAI/biocombustivel (acessado no dia 30 de maio de 2017).....	10
Figura 3. Reação de obtenção de biodiesel.	11
Figura 4. Principais marcos alcançados no desenvolvimento do mercado dos biocombustíveis. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015.....	12
Figura 5. Evolução da produção nacional de biodiesel no período 2005-2016 (fonte: <i>Agência Nacional do Petróleo, ANP</i>)	13
Figura 6. Esquema básico do funcionamento de uma célula.....	16
Figura 7. Modelo comum do gráfico de polarização. Em vermelho é referente a potência e em verde em célula a combustível.....	20
Figura 8. Mecanismo de eletroxidação do glicerol proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper.....	26
Figura 9. Elementos básicos integrantes de uma célula DGFC	26
Figura 10. Principais mecanismos de transporte dos OH ⁻ através das membranas poliméricas alcalinas.....	28
Figura 11. Esquema da camada catalítica em um eletrodo de célula a combustível	31
Figura 12. Esquema da estrutura fundamental de um eletrodo de célula a combustível	32
Figura 13. Exemplo de célula unitária com placas monopolares de grafite e camada protetora.....	32
Figura 14. Exemplo de canais de placas monopolares para o acesso dos reagentes e a saída dos produtos	33
Figura 15. Imagem da célula de vidro de três eletrodos utilizada para os estudos eletroquímicos fundamentais	41
Figura 16. Desenho básico da geometria paralela para as placas monopolares de grafite	42
Figura 17. Imagem da célula unitária utilizada para realizar os ensaios	43

Figura 18. Esquema da instalação experimental utilizada para as medidas na célula unitária	43
Figura 19. Esquema do sistema UME	45
Figura 20. Resultado da análise termogravimétrica dos catalisadores preparados.....	49
Figura 21. Imagens de mapeamento dos metais contidos nos catalisadores bimetálicos de Pt ₇₅ Bi ₂₅ /C e Pt ₇₅ Co ₂₅ /C.....	51
Figura 22. Difratoograma dos diferentes catalisadores bimetálicos preparados. As linhas horizontais correspondem aos picos padrão de difração da Pt (JCPDS Carta N. 04-0783).....	52
Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes catalisadores.....	56
Figura 24. Perfis voltamétricos dos stripping de CO dos diferentes catalisadores.....	59
Figura 25. Voltamogramas cíclicos de eletroxidação de glicerol (1 mol L ⁻¹) em KOH (1 mol L ⁻¹) dos diferentes catalisadores.....	61
Figura 26. Curvas cronoamperométricas dos diferentes catalisadores em célula de vidro de três eletrodos (1 mol L ⁻¹ KOH e glicerol)	62
Figura 27. Curvas de polarização (a, 60 °C e c, 80 °C) e de potência (b, 60 °C e d, 80 °C) para os diferentes catalisadores ■□: Pt ₄₉ Ru ₅₁ /C; ●○: Pt ₇₇ Sn ₂₃ /C; ▲△: Pt ₇₄ Bi ₂₆ /C; ▼▽: Pt ₇₈ Co ₂₂ /C; ◆◇: Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C; linha pontilhada cinza representa a Pt/C; símbolos cheios: voltagem; símbolos ocos: potência)	63
Figura 28. Exemplo de perfil cromatográfico do catalisador de Pt ₄₉ Ru ₅₁ /C obtido da subtração dos cromatogramas das amostras com a célula polarizada e do branco (espectro obtido a 225 nm)	66
Figura 29. Distribuição dos produtos de eletroxidação para diferentes temperaturas e densidades de corrente	67
Figura 30. Mecanismo de eletroxidação do glicerol proposto por Kwon e Koper	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas características dos principais tipos de células a combustível	19
Tabela 2. Proporções atômicas dos catalisadores, massa dos reagentes e quantidade precursores adicionados na síntese de catalisadores	36
Tabela 3. Carga metálica dos catalisadores obtida mediante ATG	50
Tabela 4. Razões atômicas dos catalisadores extraídas a partir dos resultados de EDS	50
Tabela 5. Informação dos catalisadores bimetálicos obtida a partir dos difratogramas	53
Tabela 6. Valores médios dos tamanhos das nanopartículas a partir das imagens de MET	57
Tabela 7. Potencial de onset da eletroxidação de CO para os diferentes catalisadores	58
Tabela 8. Principais parâmetros eletroquímicos da eletroxidação de glicerol..	61

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A demanda por maiores produções de biocombustíveis vem se intensificando devido à crescente demanda de energia renovável. Isto é devido à ameaça de esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e mudanças climáticas observadas durante os últimos anos. Neste contexto, somado ao potencial do Brasil pela sua agropecuária, a produção de biodiesel é estimulada no país, a partir da extração de grande quantidade de óleo vegetal e sebo animal que são matéria-prima para a produção do biodiesel.

A desvantagem do processo de biodiesel é a grande quantidade do subproduto glicerol que é formado. Este, por sua vez, tem bastante dificuldade em ser reaproveitado por outros processos industriais, muitas vezes devido a exigência de um alto grau de pureza. Isto demanda de um processo de purificação eficaz que normalmente é acompanhado de um elevado custo. Recentemente alguns estudos demonstraram a capacidade de funcionamento da célula a combustível utilizando diretamente glicerol proveniente da produção de biodiesel sem tratamento prévio, demonstrando uma atraente aplicação do glicerol nessa função.

Com isso, esse trabalho traz a proposta da utilização de uma célula de glicerol direto em meio alcalino junto com o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos (PtRu, PtSn, PtBi, PtNi e PtCo) com suas respectivas caracterizações, desempenhos eletroquímicos e elucidaciones de mecanismo a partir dos produtos gerados. Todos os catalisadores sintetizados tiveram a proposta de possuir 20% de carga metálica e utilizar como suporte o carbono Vulcan XC 72-R. A deposição dos metais foi realizada por um método de redução química simples com NaBH_4 para a síntese dos catalisadores $\text{Pt}_{49}\text{Ru}_{51}/\text{C}$, $\text{Pt}_{77}\text{Sn}_{23}/\text{C}$, $\text{Pt}_{78}\text{Co}_{22}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}/\text{C}$, e com etilenoglicol para a obtenção de $\text{Pt}_{74}\text{Bi}_{26}/\text{C}$. A caracterização do material catalítico foi realizada por meio das análises termogravimétricas (ATG), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), difração de raio-X e microscopia eletrônica. Foi observado que as porcentagens reais de metais e suas proporções se aproximam da porcentagem nominal. O tamanho das partículas de todos os catalisadores foi obtido na faixa nanométrica com graus de ligas, entre Pt e o

segundo metal, variáveis. Estas características estruturais serviram de base para justificar os distintos desempenhos obtidos nas análises eletroquímicas.

O desempenho dos catalisadores foram testados e analisados em uma célula de vidro de três eletrodos, e na célula unitária onde se constatou que as atividades eletroquímicas de todos os catalisadores bimetálicos que foram superiores ao de Pt/C. A ordem dos materiais estudados de acordo com o seu desempenho eletroquímico seguiu a seguinte ordem: $Pt_{49}Ru_{51}/C > Pt_{74}Bi_{26}/C > Pt_{78}Ni_{22}/C > Pt_{78}Co_{22}/C \geq Pt_{77}Sn_{23}/C > Pt/C$, onde $Pt_{49}Ru_{51}/C$ e $Pt_{74}Bi_{26}/C$, eles se demonstraram promissores para a eletroxidação do glicerol comparados com o Pt/C. A melhora no desempenho foi atribuída à disponibilidade grupos oxigenados procedentes do segundo metal e ao enfraquecimento das forças de adsorção das espécies formadas na eletroxidação do glicerol. Isto se traduz em uma superfície catalítica menos propensa ao envenenamento pelos resíduos carbonosos gerados e, portanto, mais ativa. Estes efeitos são especialmente evidentes no caso da incorporação do Ru e do Bi à formulação catalítica.

Picos identificando o mesoxalato, oxalato, tartronato e glicerato foram identificados em todas as amostras. A distribuição dos compostos variou significativamente de acordo com os catalisadores, porém de um modo geral foi verificado uma menor propensão de quebra das ligações C-C presentes no glicerol, favorecendo formação de sais de ácidos orgânicos de três carbonos, fundamentalmente tartronato de potássio e, em menor medida, glicerato de potássio. Os compostos obtidos possuem maior agregado que o glicerol devido a sua aplicabilidade na indústria farmacêutica e entre outros processos que o ácido oxálico é aplicado.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho de mestrado é o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos baseados em platina para serem aplicados em uma célula a combustível alimentada com glicerol, com o intuito de produzir de forma simultânea energia elétrica e produtos de maior valor agregado.

2.2. Objetivos específicos

Almejando alcançar o objetivo geral, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Preparação de catalisadores bimetálicos com composições nominais de $Pt_{50}Ru_{50}/C$, $Pt_{75}Sn_{25}/C$, $Pt_{75}Co_{25}/C$, $Pt_{75}Ni_{25}/C$ e $Pt_{75}Bi_{25}/C$ suportados em carbono com porcentagem metálica de 20%, como materiais de referência para a eletroxidação de álcoois.
- Caracterização estrutural dos catalisadores através de diferentes técnicas como a análise termogravimétrica, difração de raios-X, espectroscopia de raios X por dispersão em energia e microscopia eletrônica de transmissão. Esta caracterização serve de suporte para uma melhor discussão dos resultados eletroquímicos.
- Análise do desempenho eletroquímico dos eletrocatalisadores para a reação de eletroxidação do glicerol.
- Investigação e acompanhamento dos produtos de oxidação do glicerol para auxiliar a elucidar o mecanismo de reação de acordo com os diferentes materiais.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O cenário energético mundial

Para entender melhor o cenário energético mundial, é necessário, em primeiro lugar, analisar a evolução demográfica experimentada no último século. No ano de 1950, a população mundial era de 2,5 bilhões de pessoas, passando a 5 bilhões em 1985.¹ Segundo a mesmo estudo da Organização das Nações Unidas, a estimativa da população mundial é de 7,16 bilhões de habitantes, com uma previsão para 2100 de 11 bilhões, com base na disposição em recursos naturais, lucros empresariais e consumo energético.² O aumento populacional é um dos principais fatores que, previsivelmente, intensificará a demanda de energia e consumo dos recursos naturais que, associado a outros fatos, justifica a necessidade de se obter novas alternativas energéticas.

A procura por meios alternativos de produção de energia associado a questões ambientais e de sustentabilidade é uma das maiores preocupações do século XXI.^{3,4} A agência internacional de energia, no seu informe do Word Energy Outlook 2016, prevê um aumento de aproximadamente um 33% no consumo de energia até 2035.⁵ Se este aumento na demanda energética for vinculado aos combustíveis fósseis, provocaria um aumento significativo nas emissões dos gases de efeito estufa (GEE), com o conseqüente aumento da temperatura terrestre, chuva ácida e outras mudanças climáticas com possíveis efeitos devastadores para o ecossistema e a sociedade.⁶⁻⁸ Os combustíveis de origem renovável, chamados comumente biocombustível, podem ser uma alternativa à redução das emissões de GEE em base ao surgimento de um ciclo de carbono virtualmente fechado construído através da fotossíntese.^{9,10}

Atualmente, existe um grande apoio ao desenvolvimento dos biocombustíveis, pois além da explosão demográfica e da preocupação ambiental, a dependência de combustíveis fósseis traz insegurança devido as suas reservas limitadas e aos conflitos políticos dos principais países produtores, principalmente em relação aos países do Oriente Médio.¹⁰⁻¹² Estes países foram os principais responsáveis pelos três choques do petróleo, os

quais mudaram a visão e valor agregado do petróleo. O primeiro choque aconteceu em 1973, devido à descoberta que o petróleo era um recurso não renovável. Isto provocou uma redução da oferta, o que elevou seu preço em aproximadamente 400% em 3 meses.¹³ A segunda crise foi em 1979 em função da paralisação da produção no Irã, proporcionada pela revolução Islâmica, que causou uma nova elevação do preço do barril de petróleo.¹⁴ O último grande choque aconteceu na primeira Guerra do Golfo, quando o Iraque tentou anexar o Kuwait. Neste caso, o golfo pérsico foi fechado e o petróleo dos dois países foi bloqueado, elevando o preço do petróleo.¹⁵

A redução da dependência dos combustíveis fósseis é de grande relevância estratégica para a economia de um país, já que se reduz a vulnerabilidade com as variações do preço do barril. Em recentes anos, mais de 50 países adotaram medidas políticas de implementação de biocombustíveis no cenário energético.^{10,16} Isto tem permitido incrementar a produção mundial de biocombustíveis. Em 2012, foram produzidos 23 bilhões de litros de etanol e 2 bilhões de litro de biodiesel. Já em 2016, foram comercializados 28 bilhões de litros de etanol (aumento de 21% com relação a 2012) e 3 bilhões de biodiesel, aumentando (aumento de 40% comparado a 2012).¹⁷

3.2. Cenário energético brasileiro

A diferença da realidade energética mundial para a realidade energética brasileira é muito significativa. O Brasil se mantém em um estágio diferenciado por ter sua matriz energética com aproximadamente 41% de participação de fontes renováveis, comparada com a média mundial de 12%.¹⁸ A oferta interna de energia do país é bastante diversificada (ver Figura 1), pois além da matriz fóssil do petróleo e gás natural, também possui grande pluralidade em seus recursos renováveis. Como pode ser observado, há um grande potencial hídrico para produção de energia elétrica, ampla agricultura de cana de açúcar que atende o setor alimentício e o setor de combustível (para a produção do

álcool, alternativa aos combustíveis fósseis) e de produção de soja e outras matérias primas para a produção de biodiesel.¹⁸

Além da maior agricultura de cana de açúcar, o país também é um grande produtor mundial de grãos e óleos vegetais, o que justifica a produção de 4,1 milhões de m³ de biodiesel em 2015.¹⁷ Ademais, existem perspectivas alentadoras de aumento da produção, garantindo a segunda posição no ranking de produtores de biodiesel, apenas atrás dos Estados Unidos de América.¹⁹ Já por consumidores, a Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE) ilustra que o setor dos transportes é um dos que mais consome energia no país sendo, portanto, um dos nichos de interesse de aplicação dos biocombustíveis. O consumo de biocombustível, apesar de ainda ser minoritário, cada vez vai ocupando um espaço maior, chegando, em 2016, de acordo com a EPE a 18,4% do total dos combustíveis consumidos, no caso do etanol e 2,3% no caso do biodiesel.¹⁸ Estas porcentagens devem incrementar-se nos próximos anos fruto das políticas de estimulação de desenvolvimento de fontes renováveis no Brasil, de acordo com o Plano Decenal da Energia elaborado pelo Ministério de Minas e Energia até 2024.²⁰

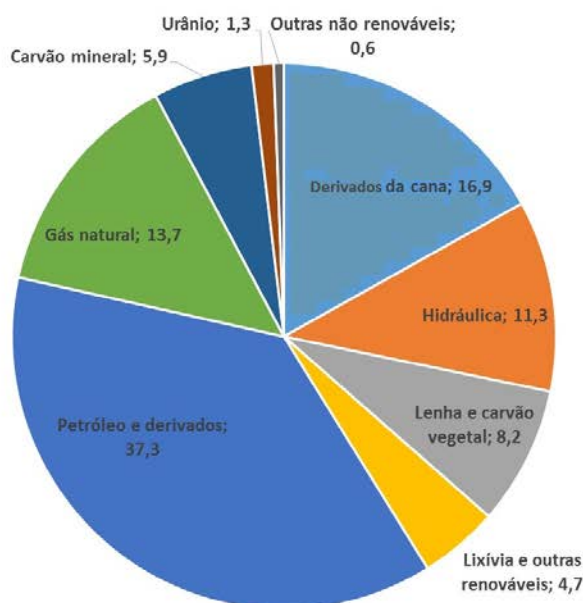


Figura 1. Mix energético, incluindo derivativos, do Brasil em 2016. Fonte: Empresa de Pesquisas Energéticas (Adaptado)

3.3. Os biocombustíveis no Brasil

Todos aqueles combustíveis cuja procedência é a biomassa são chamados de biocombustíveis. Sua finalidade é diminuir a emissão de dióxido de carbono e outros poluentes à atmosfera e diminuir a dependência com os combustíveis fósseis. A redução na emissão de CO₂ se produz através do baixo teor de carbono dos biocombustíveis e pelo ciclo curto do carbono que é formado (Figura 2). O dióxido liberado na queima do combustível é absorvido no crescimento das plantas origem na fotossíntese. Com este ciclo, é possível capturar e estocar naturalmente carbono através da formação de biomassa.

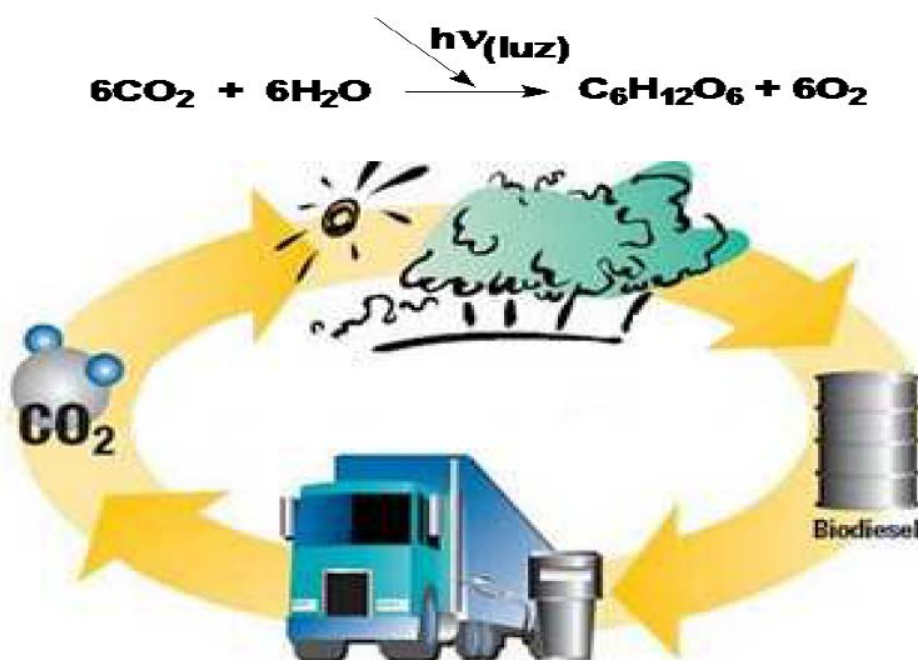


Figura 2. Ciclo curto do carbono. Fonte: Tese de doutorado. Juliana Petrocchi, 2011

Os biocombustíveis mais utilizados e produzidos no Brasil são o etanol e o biodiesel, sendo o etanol proveniente do processo de fermentação caldo da cana de açúcar e o biodiesel proveniente principalmente da transesterificação de óleos vegetais e também de gordura animal. Apesar de o país ser considerado uma grande potência no quesito biocombustíveis, é importante

ressaltar que após 2006, com a descoberta do pré-sal, aumentou-se expressivamente a produção de petróleo, demonstrando que a ampliação do mercado de biocombustíveis no Brasil almeja efetivamente ingressar na discussão internacional de mudanças climáticas e ampliação de novas alternativas energéticas.²¹

O processo de produção para obtenção do bioetanol no Brasil é a partir da fermentação do caldo da cana de açúcar, já o biodiesel é produzido por rotas químicas, a esterificação e a transesterificação de óleos e gorduras vegetais e animais. A transesterificação é a principal rota para a obtenção de biodiesel no Brasil e consiste na reação entre o triacilglicerídeos e um álcool, sendo catalisada geralmente por uma base forte, ocorrendo em três etapas, em cada uma liberando um éster de álcool e na última também liberando um glicerol. Esta reação pode ser verificada na figura 3.

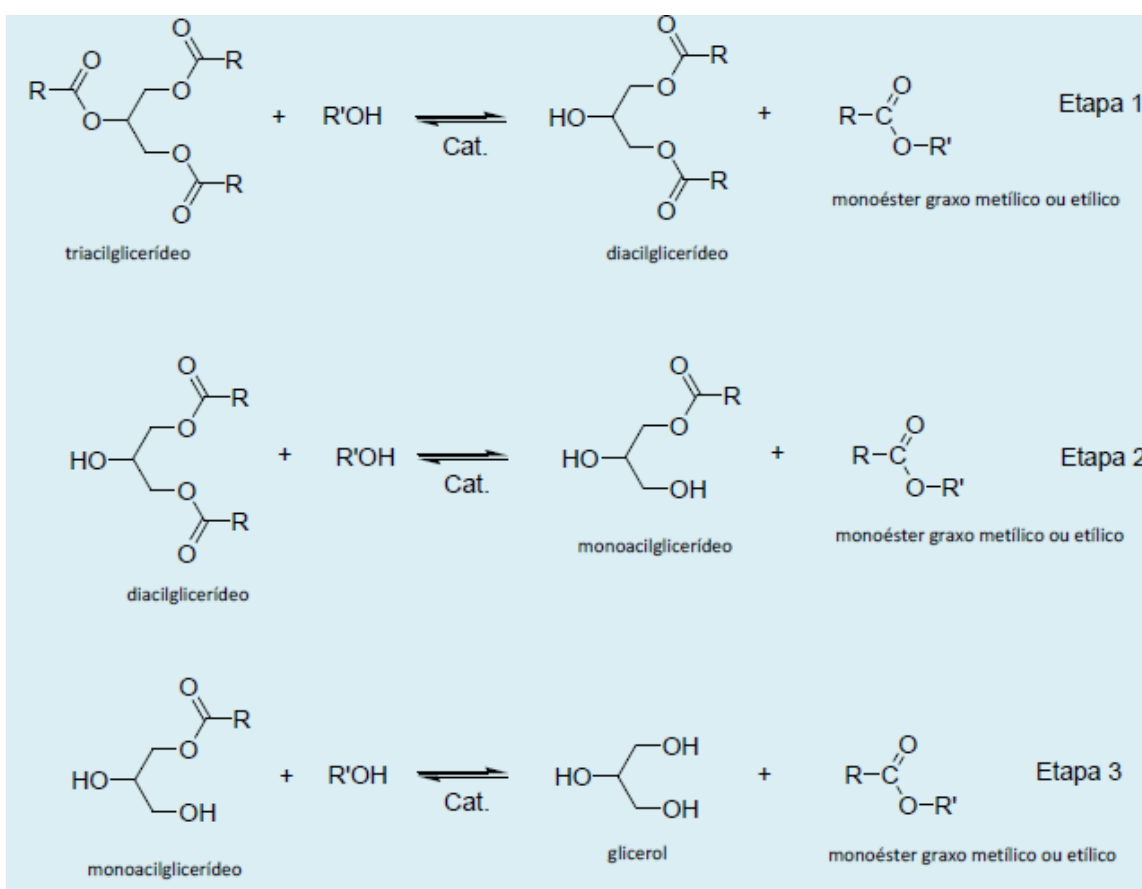


Figura 3. Reação de obtenção de biodiesel. Fonte: Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel, 2013

A inserção de biocombustíveis no Brasil foi iniciada devido à necessidade de haver combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis para assim diminuir a dependência da oferta e do valor do petróleo. Em 1974 foi criado o primeiro programa de inserção de biocombustíveis com o programa Pró-Álcool, e a partir deste ponto crescentes quantidades de bioetanol e biodiesel foram sendo inseridas nos combustíveis. Mostrando uma crescente demanda de biocombustíveis no país.²² A evolução histórica da inserção dos biocombustíveis pode ser acompanhada na figura 4.

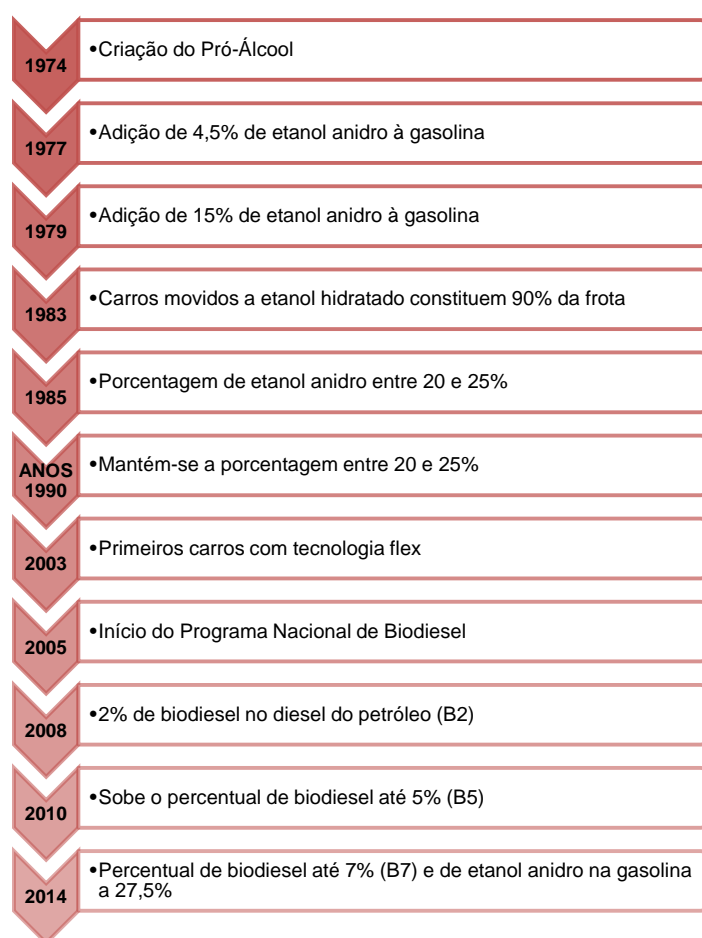


Figura 4. Principais marcos alcançados no desenvolvimento do mercado dos biocombustíveis. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

A evolução dos biocombustíveis no Brasil consolida questões ambientais e o desenvolvimento social e econômico, tendo em vista o aumento de

empregos que esse mercado pode trazer como numa usina sucro-alcooleira de médio porte que consegue empregar milhares de pessoas e a evolução do biodiesel que inclui pequenos produtores no fornecimento de matéria-prima para a sua produção.

3.4. A problemática do glicerol

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, em 2016 foram produzidos em média 3,8 bilhões de litros de biodiesel, e a expectativa agora é crescer 20% este ano, devido à possível inserção de 8% de biodiesel ao diesel comercial, estimando-se 4,5 bilhões de litros na produção.²³ Esse crescimento é capaz de ser alcançado, já que o país vem aumentando a sua área de produção de biodiesel com implantação de mais usinas.

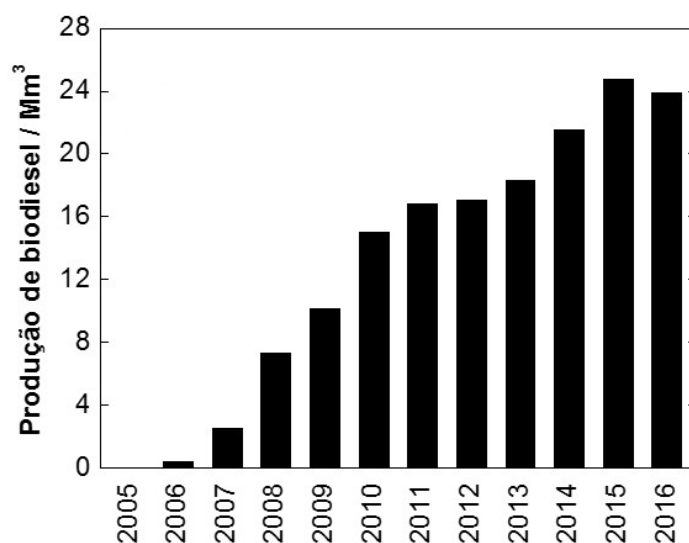


Figura 5. Evolução da produção nacional de biodiesel no período 2005-2016.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, ANP

O aumento na produção de biodiesel é acompanhado do aumento do resíduo glicerol, onde a cada 10 Kg de biodiesel é produzido 1 Kg de glicerol, indústrias do ramo de cosméticos e higiene consomem parte desse material,

porém o glicerol formado na produção de biodiesel contém resíduos de álcool (normalmente metanol), catalisador e sabão, diminuindo seu valor comercial já que seria necessário realizar um tratamento de purificação para ser utilizado na maioria das aplicações industriais.^{24,25} O glicerol com maior valor comercial possui um elevado grau de pureza entre 99,5 – 99,7 %, que só é alcançado com bastante dificuldade em seu refino.²⁵

Os produtos de oxidação do glicerol possuem ampla aplicabilidade, muitos são matéria-prima para a produção de princípios ativos farmacêuticos. Geralmente os produtos obtidos são os ácidos tartrônico, glicérico, dihidroacetona, oxalato e etc.²⁶⁻²⁸ A oxidação pode ser realizada por meio de fortes oxidantes, porém apresenta o problema de separar os compostos desejados da mistura.²⁹ Uma alternativa é a oxidação catalítica, que possui a via homogênea e heterogênea, a rota homogênea se torna mais dispendiosa, por necessitar da etapa de recuperação do catalisador.³⁰

De um modo geral os produtos de oxidação do glicerol se destacam pela sua aplicabilidade farmacêutica, aumentando o seu valor de mercado, se destaca entre eles o ácido mesoxálico pelas suas propriedades contra o vírus HIV juntamente com o ácido tartrônico que é seu precursor.³¹ O ácido glicérico é bastante utilizado como matéria-prima para a síntese de isômeros ópticos de aminoácido,^{32,33} já o ácido oxálico possui bastante facilidade em reagir com os minerais no organismo, podendo acumular como pedras nos rins, porém há um estudo que comprova sua aplicação como antioxidante, mas sua aplicação consolidada é na indústria de tinta.³⁴

O emprego de catalisadores heterogêneos para a oxidação do glicerol possibilita o emprego de oxigênio como agente oxidante. Os principais catalisadores empregados são Pt, Pd, Au e bimetálicos com base nesses elementos que vem demonstrando bons resultados.³⁵⁻⁴¹

A aplicação do glicerol como combustível é uma possibilidade atraente, pois ele possui uma baixa toxicidade, alto ponto de ebulição (290°C), preço relativamente baixo, já que necessita de uma simples purificação para essa aplicação e uma densidade energética elevada, 5 kWh kg⁻¹.⁴² Os grupos

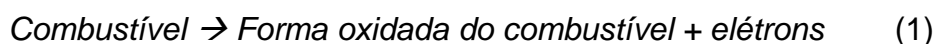
hidroxilas presente em cada carbono da sua estrutura viabiliza a oxidação catalítica na presença de oxigênio.²⁶ Uma possível aplicação do glicerol como combustível seria em células combustíveis que a partir da oxidação direta de suas três funções álcool, ele pode ser cataliticamente convertido em energia elétrica e em outros produtos de maior valor agregado.⁴³

3.5. Células a combustível

3.5.1. Tecnologia das células a combustível

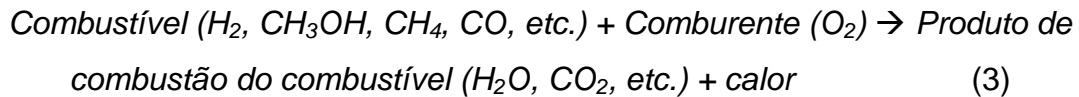
As células a combustível são baterias de alimentação contínua, onde as reações químicas fornecem eletricidade de maneira ininterrupta enquanto se tem o seu funcionamento. O principal diferencial entre células a combustível e baterias comuns é que com o tempo as baterias são descarregadas, já as células combustíveis trabalham por tempo indefinido, pois enquanto são alimentadas por combustível (hidrogênio) e agente oxidante (oxigênio) conseguem fornecer energia elétrica.⁴⁴

O funcionamento de uma célula acontece devido a reação de oxidação do combustível no ânodo, equação 1, e a redução do comburente no cátodo, equação 2.



Os eletrodos são separados por compartimentos, o ânodo normalmente é coberto por catalisadores que melhoram o processo de quebra das moléculas de combustível e libera produtos oxidados e íons, o cátodo há a presença de oxigênio, comburente do processo, que é reduzido. O processo de oxi-redução formado na célula estabelece a liberação e consumo de elétrons gerando uma

diferença de potencial proporcionando a circulação de elétrons que é realizado por meio de um circuito externo. A equação geral do processo pode ser representada pela equação 3.



A reação de combustão habitual, com o propósito de geração de corrente elétrica, é distinta da reação de combustão da célula, a combustão habitual necessita de um aparato complexo para converter a energia térmica em mecânica e posteriormente em elétrica. Já na célula as reações ocorrem em compartimentos separados de modo a incitar a movimentação de elétrons pela diferença de potencial proporcionando corrente elétrica.

O eletrólito é um componente bastante importante das células, pois por meio dele que as cargas se movimentam para fechar o circuito, e também possibilita a classificação das células de acordo com o eletrólito empregado. A figura 6 mostra o esquema básico do funcionamento de uma célula.

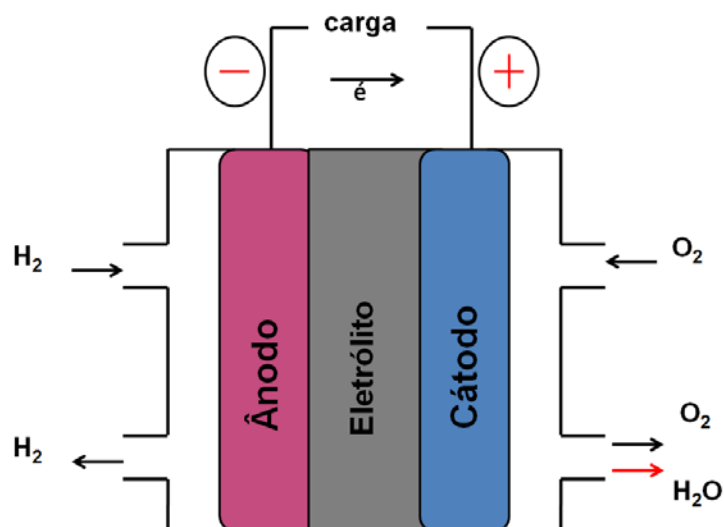


Figura 6. Esquema básico do funcionamento de uma célula

Os tipos de células a combustíveis são diversos e estão em diferentes etapas de desenvolvimento. Elas diferem entre si pelas condições de operação que são aplicadas, pelo eletrólito e combustível que são utilizados, muitas operam somente com hidrogênio puro, já outras conseguem utilizar hidrogênio, monóxido e alguns alcoóis que geralmente são metanol e etanol. Assim cada tipo de célula eletroquímica possui características adequadas para determinadas aplicações.⁴⁵

A classificação das células a combustível pode ser feita a partir do tipo de eletrólito, onde as principais que vem sendo desenvolvidas e utilizadas são:⁴⁶

- Célula a Combustível Alcalina, AFC (Alkaline Fuel Cell);
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell);
- Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons, PEMFC (Proton Exchange Membran Full Cell);
- Célula a Combustível de Carbonato Fundido MCFC, (Molten Carbonate Fuel Cell);
- Célula a Combustível de Óxido Sólido SOFC, (Solid Oxide Fuel Cell).

O eletrólito limita a faixa de temperatura que a célula deve ser operada de acordo com suas restrições, com isso dentro da classificação dos eletrólitos é possível realizar a classificação por temperatura de operação. A tabela 1 a seguir demonstra a classificação por temperatura das principais células. Os eletrólitos líquidos apresentam uma pressão de vapor consideravelmente baixa, por isso geralmente são utilizados em células de baixa temperatura, que trabalham abaixo de 250 °C. As células de alta temperatura trabalham acima de 600 °C com eletrólitos de materiais que conduzem apenas íons.

As células também podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado. O hidrogênio é o combustível mais associado às aplicações de célula a combustível, por ser um combustível renovável e não poluente, e em sua combustão ter como produto a água.

O emprego dos alcoóis como combustível para a célula é uma das alternativas mais atraentes e vem sendo consolidada devido à facilidade de estocagem, manuseio e transporte comparada com o hidrogênio, mas além do hidrogênio e do álcool vem sendo desenvolvida células que utilizam carvão como combustível e outras que utilizam qualquer substância passível de ser oxidada na superfície do anodo no sistema eletroquímico da célula.^{47,48}

Tabela 1. Algumas características dos principais tipos de células a combustível (Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015)

	Células de baixa temperatura			Células de alta temperatura	
Tipo de célula	Alcalinas (AFC)	Ácido fosfórico (PAFC)	Membrana polimérica (PEMFC)	Carbonatos fundidos (MCFC)	Óxido sólido (SOFC)
Eletrólito	KOH reciclado ou imobilizado em uma matriz de asbestos	Ácido fosfórico em matriz de SiC	Membrana de troca iônica	Carbonato fundido imobilizado em uma matriz de LiAlO_2	Perovskites (Cerâmicas)
Eletrodos	Metais de transição	Carbono	Carbono	Níquel e óxidos de níquel	Perovskites e cermetsperovskites/metal
Catalisador	Platina	Platina	Platina e ligas de platina	Níquel e óxido de níquel	Perovskitas y cermetsperovskitas/metal
Temperaturas de operação, °C	65-220	160-220	60-120 (200) [†]	600-800	600-1000
Íons transportados	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Aplicações	Transportes espaciais e militares, e sistemas de armazenamento de energia	Sistemas descentralizados de produção simultânea de eletricidade e calor	Transportes espaciais e militares, e sistemas de armazenamento de energia	Sistemas descentralizados de produção simultânea de eletricidade e calor e para transporte (trens, barcos,...)	

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

3.5.2. Desempenho das células a combustível

O desempenho da célula a combustível já foi estudado por vários autores que dão base as análises realizadas por elas.⁴⁹⁻⁵¹ Para a avaliação do desempenho eletroquímico das células a combustível, normalmente são comparados gráficos de curvas de polarização, onde são expostas a potência e a voltagem em função da densidade de corrente da célula. Na figura 7 a seguir é possível notar a forma comum de um gráfico de polarização.

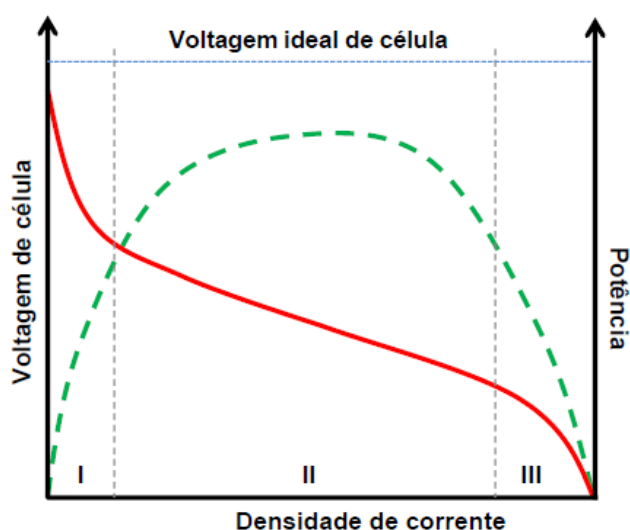


Figura 7. Modelo comum do gráfico de polarização. Em vermelho é referente a potência e em verde em célula a combustível (Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015)

Neste gráfico é possível a observação de regiões importantes para a definição do desempenho de uma célula a combustível, que são três regiões do gráfico e a linha de voltagem ideal da célula.

A região I é estritamente dependente da cinética eletroquímica, pois é a região que expressa o início, ou ativação da célula e, conseqüentemente, do catalisador. Nesta região é notada uma brusca queda da voltagem da célula com o avanço da densidade de corrente. Normalmente esta região é análoga à equação de Tafel, equação 4, que é uma simplificação da equação

fundamental da cinética eletroquímica de Butler-Volmer para sobrepotenciais acima de 50-100 mV.

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (4)$$

Na equação de Tafel, η_{act} é o sobrepotencial de ativação, α o coeficiente de transferência de carga, i a densidade de corrente, i_0 a densidade de corrente de troca (densidade de corrente absoluta no equilíbrio cátodo-ânodo), n o número de elétrons transferidos, T a temperatura absoluta do sistema, F a constante de Faraday e R : constante universal dos gases. A equação de Tafel também pode ser simplificada quanto ao logaritmo, gerando a equação 5. Onde a é constante dependente da densidade de corrente e b a inclinação de Tafel.

$$\eta_{\text{act}} = a + b \cdot \ln i \quad (5)$$

A região II representa a parte onde é expressa a resistência ôhmica e o sobrepotencial ôhmico, onde as perdas de valores de densidade de corrente são associados às diversas resistências dos componentes presentes na célula a combustível. A equação 6, equação do sobrepotencial ôhmico, demonstra o comportamento da célula nesta região. η_{ohm} é o sobrepotencial ôhmico e R a perda ôhmica.

$$\eta_{\text{ohm}} = R \cdot i \quad (6)$$

A exposição da influência do sobrepotencial de concentração na voltagem da célula é apresentada pela região III, onde há queda da concentração de reagentes devido ao consumo destes, diminuindo o contato com a superfície dos eletrodos. Nesta etapa há uma densidade de corrente terminal (densidade de corrente limite). A equação 7, equação de

sobrepotencial de concentração, expressa a polarização por concentração. η_{conc} é o sobrepotencial de concentração e i_L a corrente limite.

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (7)$$

A linha da voltagem ideal (E_{fem}) da célula à combustível de glicerol é definida em função da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) no sistema como mostrado na equação 8, equação de voltagem ideal da célula em função da energia livre de Gibbs. E_{fem} é a voltagem ideal da célula.

$$E_{\text{fem}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (8)$$

A voltagem ideal da célula à combustível também pode ser definida em função da razão da concentração de produtos e reagentes, como descrito por Nerst, pela equação 9, equação de voltagem ideal de célula. Onde E^0 é a Força eletromotriz padrão.⁵²

$$E_{\text{fem}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{produtos}]^p}{[\text{reativos}]^r}\right) \quad (9)$$

Destas partes descritas anteriormente a respeito das equações que regem cada região do gráfico de uma célula a combustível, podemos juntá-las para formar uma equação que mostra a voltagem da célula em função da densidade de corrente, a equação 10, equação de voltagem de uma célula a combustível.

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} = E_0 - |\eta_{\text{ânodo}}| - |\eta_{\text{cátodo}}| - i \cdot R \quad (10)$$

3.6. Células a combustível de glicerol direto

3.6.1. Introdução

A utilização de glicerol como combustível na célula traz boas vantagens como visto anteriormente onde se destaca a sua maior segurança em relação aos outros alcoóis, pelo seu alto ponto de ebulição, baixa toxicidade e por ser uma alternativa promissora para utilização da grande quantidade que é formada na produção de biodiesel sem a necessidade de uma grande exigência de purificação comparada a outras aplicações.⁵³

A estrutura do glicerol traz um grande diferencial, a presença de três hidroxilas que compõem a função álcool ligada a cada carbono da cadeia, que durante a eletroxidação pode liberar até 10 elétrons, para obter produtos mais oxidados como ácido oxálico e ácido tartônico, dos 14 elétrons pertencentes à molécula, como mostra a figura 8, sendo compatível a uma eficiência faradaica de 71,5%, mais expressiva que a eletroxidação do etanol que é um dos mais cogitados a ser utilizada em células de álcool direto (*Direct Alcohols Fuel Cells* em inglês, DAFC), devida sua produção em larga escala e distribuição nos postos de combustíveis.⁴²

3.6.2. Estado da arte das Células a combustível de glicerol direto

O glicerol foi aplicado em células a combustível pela primeira vez em 1964, onde em uma patente de autoria de Grimes e Seibold⁵⁴ foi proposto um sistema de placas bipolares com catalisadores de redução de água oxigenada e oxidação de glicerol. Como eletrólito este sistema utilizou carbonato de potássio.

Em 1983, Eggert e Heitbaum⁵⁵ estudaram a oxidação anódica do glicerol em soluções de hidróxido de potássio, sendo estudada também a desativação do catalisador pela formação de óxidos na superfície deste.

A década de 90 foi marcada por muitos avanços das Células a Combustível de Glicerol Direto (em inglês, *Direct Glycerol Fuel Cells*, DGFC), no ano de 1992 o Au foi empregado como catalisador para a oxidação eletroquímica do glicerol em um estudo inovador de Hamelin e colaboradores,⁵⁶ onde foi concluído que, em meio ácido, a orientação de diferentes faceta cristalina afeta significativamente a atividade do catalisador na célula. Em seguida, foram realizados dois importantes estudos, um sobre a influência do pH e do potencial aplicado à célula sobre desempenho desta e a distribuição dos produtos da oxidação do glicerol,⁵⁷ e outro sobre o mecanismo de eletroxidação do glicerol baseado em uma célula com catalisador de Pd em meio alcalino.⁵⁸ Em 1997 Avramov-Ivic⁵⁹ e colaboradores estudaram o efeito do uso de Ag e carbono reticulado vítreo modificado com prata como catalisadores para a oxidação de diversos alcoóis em uma célula alcalina onde o melhor rendimento foi obtido com o glicerol. Dois anos depois, Kalcheva e Iotov⁶⁰ utilizaram catalisadores bimetálicos pela primeira vez para oxidação de glicerol em células a combustível.

Xu e Shen,⁶¹ 2004, empregaram o óxido de cério em conjunto com a Pt como catalisadores para promoverem a oxidação do glicerol em uma célula a combustível de meio alcalino.

Os trabalhos mostrados neste texto desde 1964 a 2004 demonstram os esforços feitos para o desenvolvimento e aplicação do glicerol como combustível de uma célula a combustível. Sendo que em 2005 foi feita a primeira célula a combustível onde o glicerol foi testado como combustível efetivamente, onde, com o glicerol, foi reportado uma potência máxima de operação de aproximadamente 6,5 mW/cm².⁶² Este trabalho foi continuado por Ragsdale e Ashfield⁵³ com o desenvolvimento de células do tipo DGFC, onde foram empregadas membranas de troca iônica, glicerol procedente da síntese biodiesel e PtRu/C, obtendo resultados interessantes, demonstrando o não decaimento no desempenho da célula.

Outra aplicação interessante nas células a combustível foi o uso de nanotubos multi-parede de carbono com Pd e PtRu suportados. Onde foi notada uma alta atividade do Pd como catalisador para a eletroxidação de glicerol, onde foi obtido uma potência máxima de $7,5 \text{ mW/cm}^2$ e quando o comburente foi modificado e a temperatura aumentada, foi obtido aproximadamente 10 vezes mais potência.⁶³

As células do tipo DGFC também foram estudadas por Ilie e colaboradores,⁶⁴ onde foi verificada a influência das variáveis de operação destas células. Neste trabalho foram estudadas a composição do combustível, concentração de combustível e de hidróxido de potássio, vazão de oxigênio como agente comburente, aplicação de diferentes membranas de troca iônica comerciais e por fim a aplicação de catalisadores de Pt, PtBi, Pd e PdBi, onde o catalisador bimetálico de PtBi mostrou os melhores resultados. Outro trabalho estudando catalisadores tradicionais como o Pd/C e catalisadores bimetálicos foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor Wenzhen Li,⁶⁵⁻⁶⁷ onde foi estudada a otimização da célula à combustível por meio da otimização da composição dos catalisadores e variáveis operacionais. Neste grupo de pesquisa também foi desenvolvido um modelo matemático onde é possível estimar os resultados da operação de uma célula à combustível com base nos parâmetros operacionais desta.

Os mais recentes avanços e com maior relevância são em torno do conhecimento mais aprofundado do mecanismo de eletroxidação do glicerol na célula unitária no ácido e básico. O grupo do Prof. Tremiliosi-Filho⁶⁸⁻⁷² junto ao grupo do Prof. Mark Kopet^{73,74} propuseram um mecanismo em meio alcalino para a catálise com Pt e Au que vem sendo amplamente aceito. Os estudos realizados sobre o mecanismo dos grupos anteriores foram confirmados pelo grupo de pesquisa do Prof. Câmara,⁷⁵⁻⁷⁸ que também realizou uma profunda pesquisa em relação a oxidação do glicerol em meio ácido e básico.

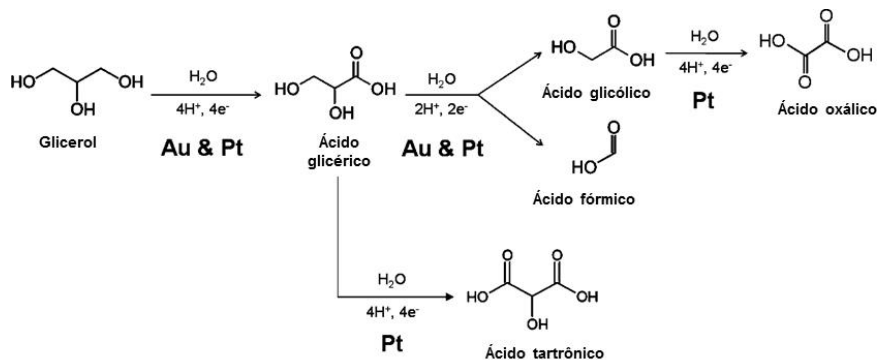


Figura 8. Mecanismo de eletrooxidação do glicerol proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper. Adaptado⁷⁴

3.6.3. Tecnologia das DGFC⁷⁹

O sistema da DGFC é constituído pela membrana de troca iônica, eletrocatalisadores, camada catalítica, camada difusora e placas monopolares.

A disposição dos elementos integrantes da célula apresentam-se na figura 9:

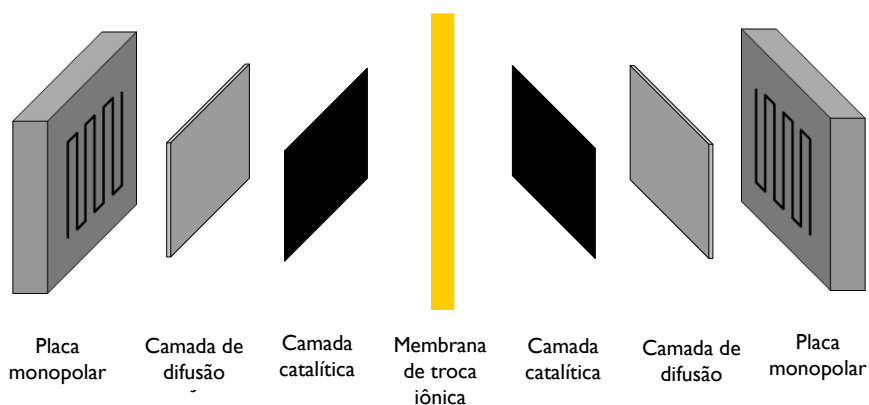


Figura 9. Elementos básicos integrantes de uma célula DGFC. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

Membrana de troca iônica

A aplicação de um eletrólito em sistemas eletroquímica permite a troca de íons, portanto é indispensável nos sistema de DGFC. Dando destaque as

membranas poliméricas, que possuem dois tipos essenciais as trocadoras catiônicas e as aniônicas, as membranas catiônicas são as mais relevantes, por serem trocadoras de prótons onde se destacam a membranas comerciais Nafion[®], elaborada por um esqueleto perfluorosulfonado trazendo grupos funcionais sulfônicos em cadeias laterais possibilitando através delas o transporte de íons hidrônio.

A cinética de reação do glicerol é favorável em meio alcalino, pois o meio auxilia o processo, promovendo a desprotonação do glicerol a glicerato que é uma espécie mais reativa que o glicerol.⁶⁵ Nesse contexto surge as membranas de troca aniônica, aplicadas em células alcalinas, que passaram por um período estagnada em seu desenvolvimento, devido as suas limitações com o meio e com a baixa estabilidade química em temperaturas elevadas.⁸⁰

O grupo do Prof. Savadoga vem desenvolvendo nos últimos 15 anos uma relevante pesquisa com o objetivo de melhorar as especificidades das membranas poliméricas de troca aniônica quanto à estabilidade termoquímica, mecânica e condutividade aniônica.⁸¹

Merle e colaboradores⁸² elaboraram parâmetros de classificação para as membranas de troca aniônica aplicadas a células combustíveis a partir da blenda polimérica: que é constituída por um polímero hidrofóbico com elevada resistência mecânica, térmica e química e por outro polímero que conduz ânions hidroxila, da membrana homogênea: desenvolvida por um polímero de troca iônica de fase única. Na cadeia polimérica principal encontram-se inseridos os grupos trocadores de aniônicos. Usualmente os grupos trocadores são aminas quaternárias, em menor dimensão tem-se os grupos sulfônicos e fosfônicos e pela membrana heterogênea: na qual o material de troca aniônica utilizado é molhado por um componente inerte. Essa classe possui ainda uma subdivisão em função de sua natureza (polímero de solvatação iônico: composto por um sal e membrana híbrida: composta por segmentos inorgânicos introduzidos ao esqueleto do polímero).

O transporte dos íons hidroxilas através das membranas de troca aniônica também foi discutidos pelo grupo de Merle,⁸² estabelecendo quatro tipos de mecanismo de transporte, apresentado na figura 10. Onde o primeiro mecanismo demonstra o salto dos íons OH^- entre os grupos trocadores de ânions ($-\text{NH}_3^+$), o segundo mecanismo tem como sustentação o deslocamento que o hidrogênio exibe incluso nas moléculas de água sob a ação de um campo elétrico reproduzindo o mecanismo do tipo *Grotthus*, reorganizando as moléculas de água possibilitando o salto dos prótons de uma molécula de água para outra (deslocamento em sentido inverso dos grupos hidroxilas OH^-). O surgimento de um gradiente entre os íons OH^- e o cátodo, onde são produzidos, e o ânodo, onde são empregados ao consumo, promovem o terceiro mecanismo de transporte. O último mecanismo é a convecção que é relacionada às moléculas de água pelo efeito do fluxo eletro-osmótico. O segundo e o terceiro mecanismos são os que possuem maior relevância para o transporte dos ânions OH^- .

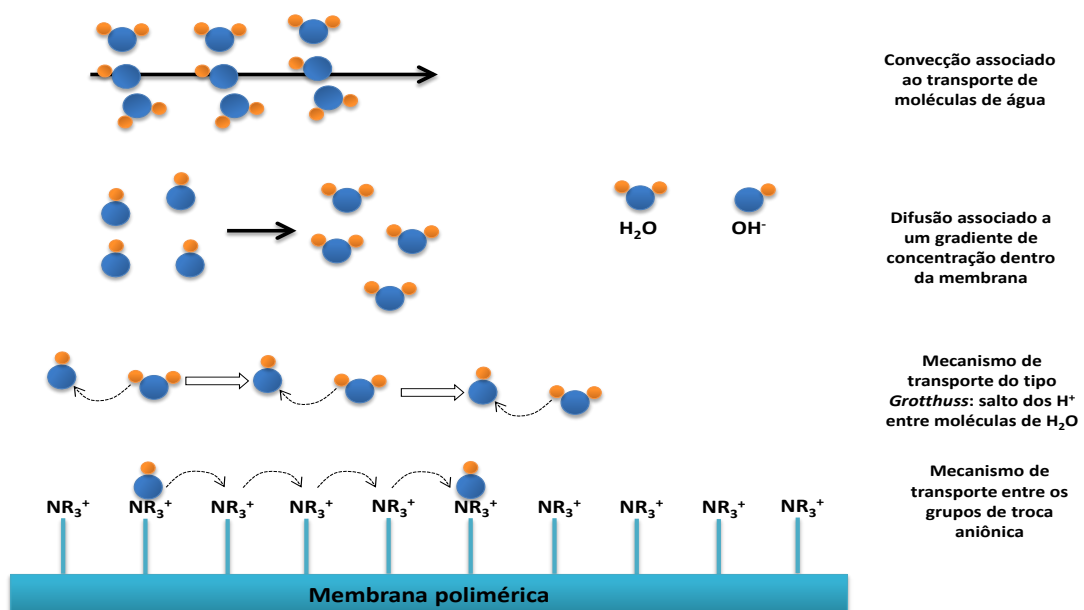


Figura 10. Principais mecanismos de transporte dos OH^- através das membranas poliméricas alcalinas. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio

Ferreira, 2015

Eletrocatalisadores e camada catalítica

A utilização de eletrocatalisadores no processo de eletroxidação do glicerol para promover eletricidade é indispensável para alcançar valores de velocidade de reação aceitáveis na perspectiva de produção de energia elétrica. A Pt, o Au e o Pd são catalisadores de referência para a oxidação do glicerol em meio alcalino, deste o único com atividade catalítica relevante em meio ácido é a Pt.⁸³ A Pt possui a configuração da camada de valência de $5d^9$, tornando-a bastante ativa para interagir com várias outras espécies como hidrogênio, grupos oxigenados, radicais/ânions que estão presentes no processo de eletroxidação do glicerol.

Catalisadores bimetálicos que possuem base em Pt, Au ou Pd associados a outros metais, muitas vezes menos nobres, como Ru, Sn, Rh, Co, Ni e Bi que são potenciais alternativas para obter vantagens no processo catalítico. A atividade dos bimetálicos tem como habitual dois fenômenos: 1) Mecanismo bifuncional, doação de um grupo OH^- do metal vizinho, quando oxidado, para o metal base do catalisador, Pt, Au ou Pd, possibilitando e simplificando o processo para a eletroxidação de prováveis intermediários fortemente adsorvidos. 2) Efeito eletrônico, modificações das energias de adsorção que influencia na capacidade de simplificar o processo eletroxidativo através da doação ou retirada da densidade de carga eletrônica pelo segundo metal. Comumente os dois fenômenos descritos acontecem de maneira associada, estimulando o desempenho dos metais base.⁸⁴

A escolha do suporte catalítico é bastante importante em relação a performance eletroquímica e resistência a corrosão. O suporte negro de fumo, frequentemente Vulcan XC-72R, possui características relevantes como área superficial satisfatória, em torno de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que garante uma boa distribuição das nanopartículas metálica na superfície, isso associado a sua fácil disponibilidade e baixo custo justificam a ampla utilização desse suporte para síntese de catalisadores. Entretanto o negro de fumo não é resistente a corrosão em operação de tempo mais longo, fomentando estudos de materiais mais robustos nesse quesito, e possuem quantidade significativa de microporos ($< 2 \text{ nm}$) na superfície direcionando as nanopartículas metálicas assentarem

em seu interior, tornando a transferência de massa mais dificultada devido a dificuldade do contato dos reagentes com o catalisador.⁸⁵

As cargas iônicas geradas no processo são transportadas por meio do eletrólito polimérico, que comumente são condutores de íons. Em meio ácido é bastante utilizado Nafion que funciona como aderente para o catalisador e permite a troca iônica. Células que operam com o pH alcalino não possuem eletrólito polimérico consolidado, devido a alimentação do sistema por íons hidroxilas que retira parte do rol de eletrólitos com a essência fundamental de transporte de carga. Durante os últimos anos teve-se um aumento no desenvolvimento de polímeros de troca aniônica, obtendo alguns destaques como a ionômero AS-4 da empresa Tokuyama, Japão e ionômero I2 da empresa Acta, Itália, os avanços obtidos permitiu benefícios significativos expressivos no desempenho de células em meio alcalino.⁶⁶

O posicionamento e contato entre o catalisador, suporte e o eletrólito devem ser realizados com o objetivo de aumentar ao máximo o contato entre eles para favorecer o ingresso dos reagentes nas reações de oxi-redução e o deslocamento dos produtos e radicais.⁸⁶

Camada difusora

A camada difusora possui diversas atribuições na célula, a mais relevante é a sua aplicação como suporte da camada catalítica, como mostrado na figura 11, e a regulagem da entrada de reagentes e saída de produtos, do sistema, promovendo a propagação de reagentes de maneira homogênea sobre a superfície do eletrodo e o curso da saída dos produtos de modo eficaz. O posicionamento dessa camada é estabelecido estrategicamente entre a camada catalítica e as placas monopolares da célula unitária possibilitando sua boa condutividade eletrônica de viabilizar o transporte dos elétrons da camada catalítica até as placas de grafite, e sua robustez as árduas condições de operação. O material de confecção da membrana possui em sua constituição suporte de carbono (tecido, papel ou outros materiais porosos e rígidos).⁸⁷

A aderência dos catalisadores suportados em carbono à camada difusora é realizada por meio da inclusão de adesivo polimérico, geralmente Teflon, que possui aplicabilidade adesiva e caráter inerte associado a uma maior resistência as condições de operações difíceis. A figura 12 mostra o esquema geral do eletrodo incluindo a camada microporosa composta pelo carbono e o adesivo polimérico.⁸⁷

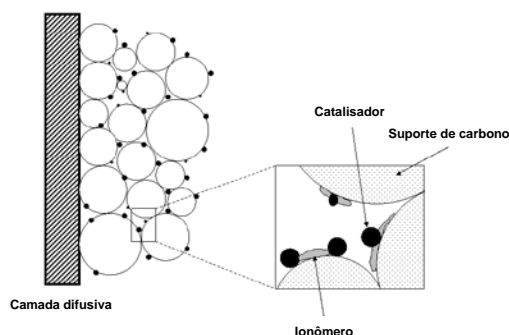


Figura 11. Esquema da camada catalítica em um eletrodo de célula a combustível. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

A importância da camada difusora nas células unitárias é diretamente relacionada ao desempenho das transferências de massa que são avaliados em seu desempenho eletroquímico.⁸⁸ A condição de operação alcalina é um fator limitante devido a viscosidade elevada da solução de glicerol e KOH concentrados, limitando as densidades de corrente obtidas pelo sistema.

Placas monopolares

As placas monopolares são empregadas para o suporte mecânico de todos os elementos integrantes da célula unitária. O material utilizado em sua fabricação é o grafite, que é um material amplamente utilizado para esta finalidade por suas boas características de estabilidade química e alta condutividade térmica. Porém, sua baixa robustez mecânica e difícil usinagem na fabricação das peças indicam a necessidade da aplicação de uma camada protetora com resistência química e mecânica, os materiais frequentemente

utilizados são AISI 316, aço inoxidável, níquel ou estanho. As figuras 13 e 14 mostram o sistema de célula unitária montado com placas monopolares e camada protetora.^{89,90}

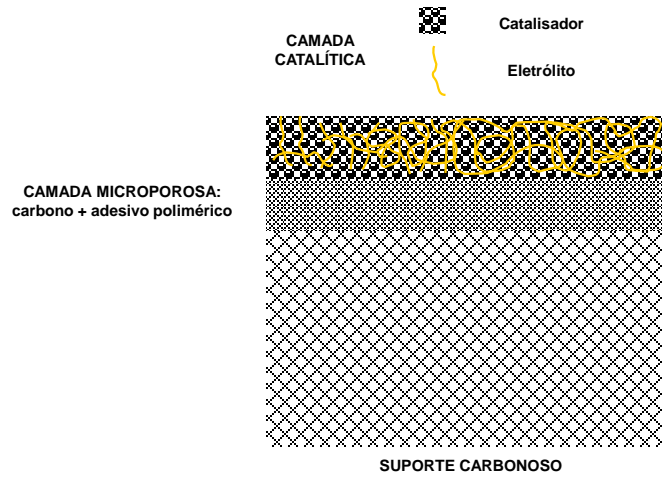


Figura 12. Esquema da estrutura fundamental de um eletrodo de célula a combustível. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

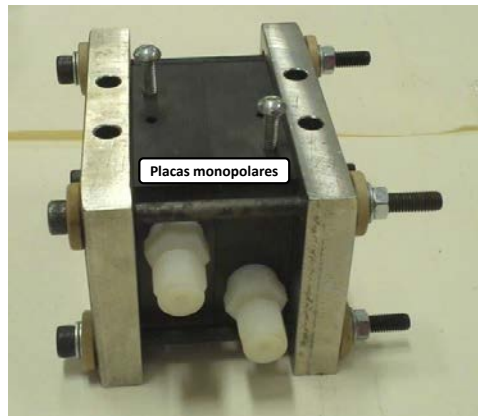


Figura 13. Exemplo de célula unitária com placas monopolares de grafite

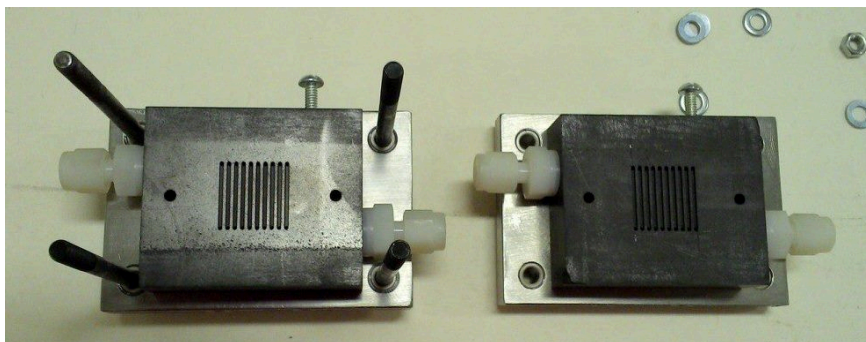


Figura 14. Exemplo de canais de placas monopolares para o acesso dos reagentes e a saída dos produtos.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho apresenta os resultados correspondentes à preparação de catalisadores bimetálicos baseados em Pt, e sua caracterização estrutural e testes eletroquímicos. Para isto, foram realizadas as atividades experimentais que se descrevem a seguir.

4.1. Síntese e preparação dos catalisadores

Foram preparados os catalisadores bimetálicos de Pt₅₀Ru₅₀/C, Pt₇₅Sn₂₅/C, Pt₇₅Co₂₅/C, Pt₇₅Ni₂₅/C e Pt₇₅Bi₂₅/C, todos com 20% de massa metálica e suportados em carbono. Os procedimentos de síntese de cada um dos catalisadores são descritos a seguir.

4.1.1. Catalisadores de Pt₅₀Ru₅₀/C, Pt₇₅Sn₂₅/C, Pt₇₅Co₂₅/C e Pt₇₅Ni₂₅/C

Para sintetizar 250 mg de catalisador bimetálico, foram pesados inicialmente 200 mg de carbono Vulcan XC-72R (área superficial de 250 m² g⁻¹). Este foi adicionado ao meio reacional, consistente em 60 ml de uma mistura 1:1 em volume de água ultrapura e isopropanol em béquer de 250 mL. A mistura foi levada ao banho de ultrassom por 15 minutos, com o intuito de dispersar as partículas de carbono no solvente. Seguidamente, o reator foi levado a uma chapa agitadora onde foi aplicada uma velocidade de agitação de 600 rpm.

Seguidamente foram adicionados os volumes necessário da solução do precursor de platina (50 g L⁻¹ na solução original de H₂PtCl₆), e o segundo sal metálico de interesse, sendo completados os 50 mg de metal. A quantidade do outro metal foi calculada em função da estequiometria do sal, junto com a proporção atômica entre os dois metais. A Tabela 2 apresenta as quantidades necessárias de cada um dos sais metálicos utilizados na preparação dos

catalisadores. É importante salientar que no caso do cloreto de rutênio, também foi necessário a dissolução deste em função da natureza higroscópica deste sal. A concentração do sal foi de 2 g L⁻¹. Os precursores utilizados de Ru, Sn, Co e Ni foram RuCl₃·xH₂O, SnCl₂, CoCl₂ e NiCl₂, respectivamente.

Tabela 2. Proporções atômicas dos catalisadores, massa dos reagentes e quantidade precursores adicionados na síntese de catalisadores

	Pt₅₀Ru₅₀		Pt₇₅Sn₂₅		Pt₇₅Co₂₅		Pt₇₅Ni₂₅	
Proporção atômica	1:1		3:1		3:1		3:1	
Átomos	Pt	Ru	Pt	Sn	Pt	Co	Pt	Ni
Massa de metal (%)	65,9	34,1	83	17	90,25	9,04	90,88	9,12
Massa de metal (mg)	32,9	17,1	41,5	8,5	45,42	4,52	45,44	4,56
Volume (mL) ou massa (mg) dos precursores	1,75 mL	17,1 mL	2,21 mL	16,2 Mg	2,41 Ml	18,2 mg	2,42 mL	13,9 mg

Após a adição dos precursores metálicos ao meio de reação, adicionou-se uma solução contendo a quantidade necessário de NaBH₄ com hidróxido de potássio para evitar a hidrólise do reagente. A proporção NaBH₄:metal molar foi de 5:1. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 40 minutos.

4.1.2. Preparação do catalisador de Pt₇₅Bi₂₅/C

Devido à insolubilidade do BiCl₃ em água, optou-se pela busca de um solvente adequado a este cloreto. Realizaram-se testes com diferentes álcoois, com sucesso no caso da dissolução em etilenoglicol, solvente já utilizado com

sucesso na preparação de nanopartículas de Pt suportadas em carbono. O processo de síntese consiste na adição de 100 mL de etilenoglicol a um balão esférico de três bocas de 250 mL, 200 mg de negro de carbono Vulcan XC-72R e as quantidades necessárias dos precursores. A seguir, a mistura de reação é aquecida e mantida sob refluxo com ajuda de um condensador, mantendo o sistema em atmosfera inerte de nitrogênio. Com isto, tentam-se evitar processos espontâneos de oxidação, fundamentalmente do bismuto. O sistema é mantido nesta condição durante 2 horas, depois das quais, inicia-se o processo de filtração e lavagem do catalisador.

4.1.3. Filtração e lavagem dos catalisadores

Para o processo de filtração foi empregado um filtro de acetato de celulose (porosidade de 0,45 μm) devidamente limpo e seco para maior precisão na pesagem. O processo de filtragem foi realizado colocando-se o filtro de acetato de celulose em um funil e este conjunto em uma linha de vácuo, para então ser adicionado o catalisador lentamente e filtrando toda a solução resultante da síntese deste catalisador. Após este procedimento, o sobrenadante foi testado com NaBH_4 para verificar se continha metal catalisador não reduzido. O catalisador, no filtro, foi lavado com 3 L de água ultrapura à temperatura ambiente.

Após o procedimento de lavagem e filtração o filtro e o catalisador contido neste são levados para secagem por 1 hora a 70 $^\circ\text{C}$ e então pesado para a determinação do rendimento da síntese do catalisador.

4.2. Caracterização estrutural dos catalisadores

4.2.1. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

Para a determinação da composição dos catalisadores, utilizou-se a técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Usada para realizar análise elementar ou caracterização química de uma amostra.

Baseia-se nas interações entre as partículas ou radiação eletromagnética 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 sua identificação.⁹¹

Para quantificar a composição dos catalisadores, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6610 com voltagem de aceleração de 30 KV, resolução de 3nm, aumento até 300.000 X com sistema de microanálise de raios-X EDS. As amostras foram preparados em porta-amostras de alumínio com fitas de adesivo de grafite para permitir a condução eletrônica, onde foi utilizada a quantidade de catalisador necessária para preencher a fita adesiva.

4.2.2. Difração de Raio-X

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas a fim de se determinar a liga das amostras (no caso das bimetálicas), orientação e tamanho dos cristais e o grau de cristalinidade da amostra.

O equipamento empregado para estas análises foi o D8 Focus, Rigaku Corporation. Os parâmetros das análises foram: ângulo 2θ de 20° a 100° (variação de $0,05^\circ$ à velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$). A radiação incidente correspondeu à transição K_α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

4.2.3. Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (ATG) avaliam a variação da massa da amostra de acordo com o aquecimento em uma atmosfera controlada. Em eletrocatalise, esta técnica pode ser utilizada para estimar a porcentagem metálica no catalisador, através da aplicação de uma rampa de aquecimento em atmosfera oxidante, conduzindo à oxidação do suporte a CO_2 . O material excedente corresponde com a carga de metal do catalisador.⁹²

As análises térmicas dos catalisadores foram executadas pelo analisador térmico Shimadzu DTG60 (Shimadzu Corporation, Japão), sob a atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e aquecimento de 25°C a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a análise consumia em média 10 mg de catalisador. O tratamento dos dados recolhidos para se obter um percentual de massa foi realizado pelo programa Excel onde foi considerado que a massa inicial, antes da análise, era de 100% para então conseguir estimar a porcentagem remanescente de metal.

4.2.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) analisa uma amostra pela colisão de elétrons nesta, fazendo com que haja uma dispersão de parte destes elétrons, enquanto outra parte atravessa a amostra, gerando uma imagem desta amostra em níveis nanométricos com grande precisão.⁹³

Para catalisadores, MET pode ser utilizado para a determinação da dispersão de catalisador na superfície do suporte, assim como o tamanho das partículas de catalisador e do suporte. A composição também pode ser determinada pela interpretação dos feixes de raios-X resultantes em cada região da amostra.

Para as análises de MET foi empregado o equipamento JEOL 1011, com 100kV. As amostras foram preparadas em suporte de grade de cobre ($38,5\text{ }\mu\text{m}$, ElectronMicroscopySciences), com 0,5mg de catalisador e 5mL de álcool isopropílico em banho ultrassônico. As análises foram realizadas em parceria com o Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB-UnB).

4.3. Caracterização eletroquímica⁷⁹

4.3.1. Ensaio na célula de vidro de três eletrodos

Uma célula de vidro contendo três eletrodos foi utilizada para as medidas eletroquímicas. Esta célula pode ser visualizada na Figura 15.

Destes três eletrodos temos: o eletrodo de trabalho, em Teflon, com uma ponta de carbono vítreo reticulado, sobre o qual se depositará a amostra em estudo. O contra-eletrodo, em grade de platina (para fechamento do circuito). E o eletrodo de referência, em mercúrio/óxido de mercúrio, que determina o potencial do eletrodo de trabalho. A distância entre o eletrodo de trabalho e o de referência é minimizada por um capilar de Luggin para diminuir perdas ôhmicas. O sistema é conectado em um potenciostato/galvanostato por cabos de cobre.

O preparo do sistema eletroquímico para análises na célula de vidro de três eletrodos consiste na pesagem de 1 mg de catalisador que será dispersado em 1 mL de álcool isopropílico com o auxílio de banho ultrassônico. Desta solução 40 micro L são colocados sobre o eletrodo de carbono vítreo reticulado (eletrodo de trabalho), adicionando 10 micro L por vez, respeitando o tempo da secagem.

O combustível a ser utilizado na célula é o glicerol, que é adicionado (70mL) junto ao KOH 1 mol/L. Após a adição do glicerol e do KOH a célula é montada e iniciam-se as medidas.

Para todos os catalisadores foram feitas medidas de voltametria cíclica com análise do potencial do eletrodo entre -0,8 a 0,3V vs. Hg/HgO/KOH Outra análise também realizada em todos os experimentos foi a cronoamperometria, onde há polarização do eletrodo de trabalho a um potencial de -0,2V vs. Hg/HgO por 12 horas.

A análise de stripping de CO também foi realizada na célula de vidro de três eletrodos em ácido de 0,5 M de H_2SO_4 e adsorvendo o gás de CO durante 15 minutos em 50 mV. O monóxido de carbono dissolvido em solução foi removido borbulhando o gás inerte N_2 durante 40 minutos em um potencial fixo de 50 mV e a varredura foi realizada entre os potenciais de 50 e 1000 mV numa velocidade 5 mV/s.

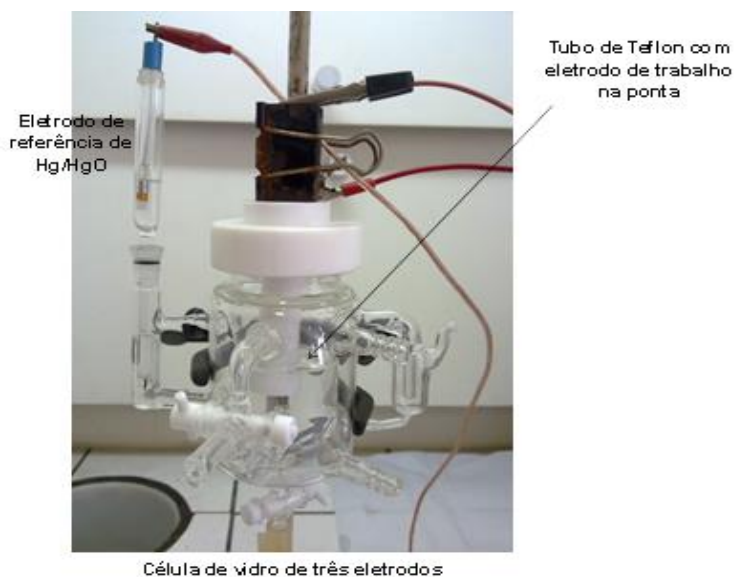


Figura 15. Imagem da célula de vidro de três eletrodos utilizada para os estudos eletroquímicos fundamentais. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

4.3.2. Ensaio na célula unitária⁷⁹

A célula unitária utilizada neste trabalho foi produzida sob encomenda pela Mersen do Brasil, Carbono Lorena. O desenho esquemático desta célula pode ser visto na Figura 16.

A temperatura foi controlada por sistema de controle NOVUS N1020 (NovusAutomoção, Brasil) que em conjunto com aquecedores mantinham o sistema na temperatura desejada. A célula foi fechada com espaçadores de Teflon e isolamento elétrico de poli(eteretercetona) ou PEEK.

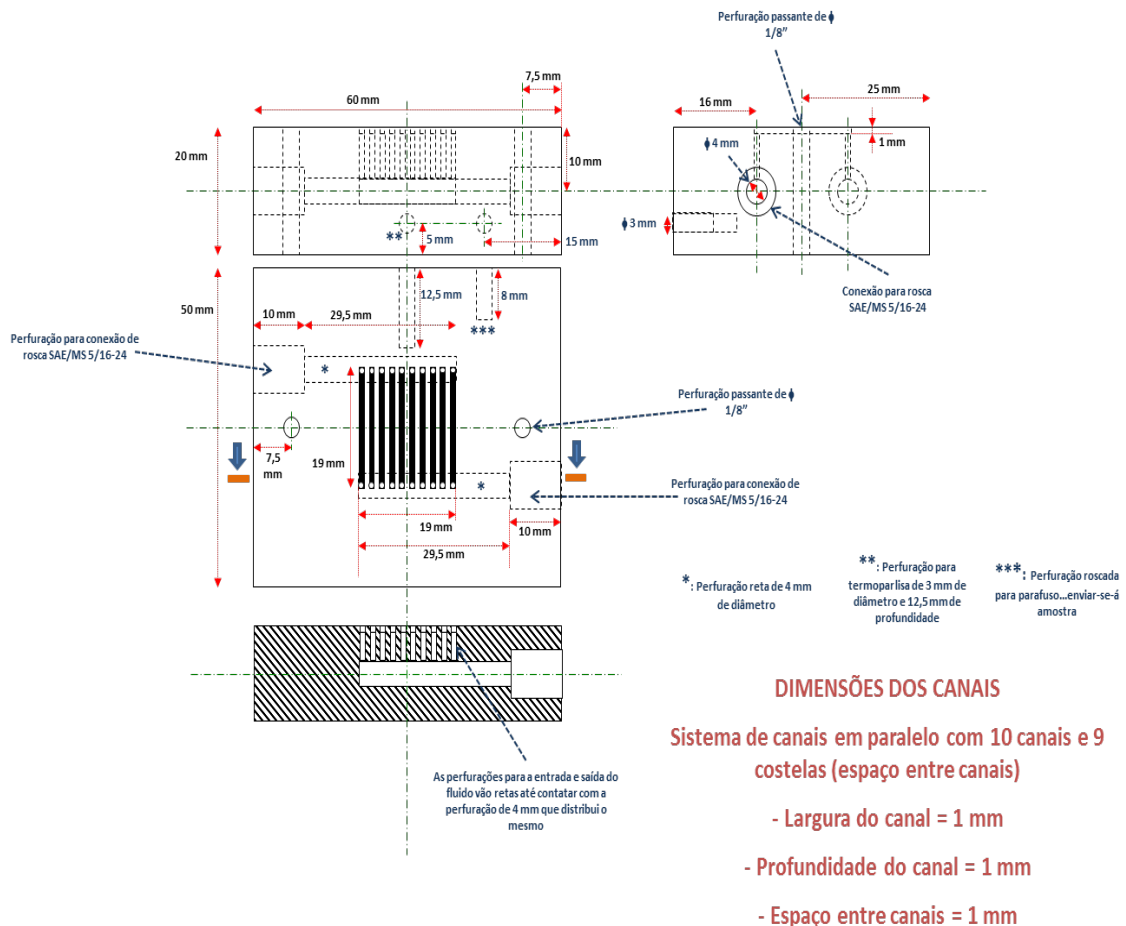


Figura 16. Desenho básico da geometria paralela para as placas monopolares de grafite

A montagem da célula teve ainda a instalação de uma bomba peristáltica da marca Milan BP-200, Brasil para movimentar a alimentação da célula, recipiente para o combustível, mangueiras de silicone, alimentação de oxigênio, como comburente na reação de oxidação do glicerol. A célula montada pode ser verificada na Figura 17.

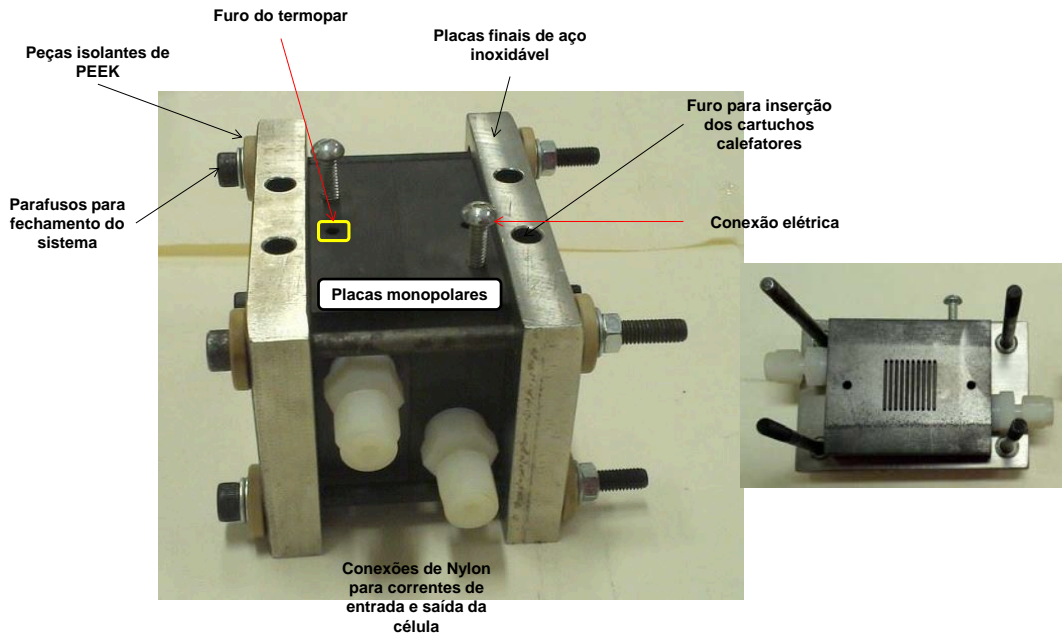


Figura 17. Imagem da célula unitária utilizada para realizar os ensaios. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015

A figura 18 mostra um esquema da instalação experimental completa utilizada nos experimentos de célula unitária.

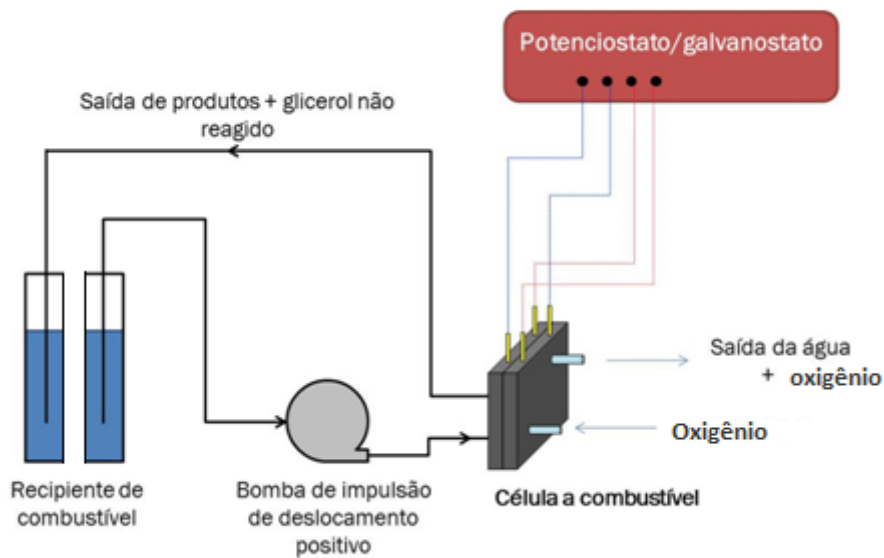


Figura 18. Esquema da instalação experimental utilizada para as medidas na célula unitária. Fonte: Dissertação de mestrado Elcio Ferreira, 2015 (Adaptado)

Para os estudos na célula unitária, foram necessárias as seguintes seqüências de operação: preparação do eletrodo, montagem da célula e protocolo de medidas eletroquímicas:

- Preparo dos eletrodos: primeiramente foi necessário cortar a camada difusora ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), onde é depositada a camada catalítica através de pinceladas de uma tinta de catalisador. As tintas utilizadas no cátodo possuem carga metálica de 1 mg.cm^{-2} e no ânodo de 2 mg.cm^{-2} , o procedimento de preparo das tintas consiste em primeiramente pesar a quantidade necessária de catalisador e em seguida adicionar o Nafion® (10% em peso frente à massa total de carbono no catalisador) e então adiciona-se água e álcool isopropílico até atingir uma consistência relativa, e então é levado ao banho ultrassônico por 10 minutos. A deposição da camada catalítica é realizada utilizando o pincel para pintar a camada difusora com a tinta, esse procedimento é feito em batelada até adicionar toda a tinta na superfície da camada. Nesse procedimento também foi utilizado uma luminária com lâmpada incandescente para facilitar a evaporação da água e do álcool isopropílico.
- Montagem da célula: a princípio é necessário que a membrana Tokuyama A901 (Tokuyama Corp., Japão) esteja previamente banhada em KOH 1 mol L^{-1} , há no mínimo uma semana. Estabelecida essa primeira condição, corta-se um pedaço da membrana de aproximadamente $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ para utilizá-la entre os eletrodos (com as camadas catalíticas voltadas para a membrana) formando um “sanduíche” (união membrana-eletrodo UME). A montagem da UME, como pode ser visto na figura 19, é realizada sobre o conjunto de duas placas de aço inoxidável unidas e dobráveis, a disposição dos elementos da UME é primeiramente um espaçador de Teflon, em seguida um eletrodo, a membrana, o segundo espaçador de Teflon e o último eletrodo. Em seguida as placas de aço são fechadas com a UME

- montada em seu interior e o sistema é então prensado por 1 T a 60°C por 3 minutos para melhorar o contato entre os eletrodos e a membrana. A célula unitária é então montada utilizando na seguinte ordem, suporte com guias de aço inoxidável, placa monopolar de grafite, UME, segunda placa monopolar de grafite e o outro suporte de aço inoxidável, o sistema é fechado com o auxílio de torquímetro, sendo aplicado o torque de 3 N.m. Em seguida a célula é levada a instalação experimental, onde é ajustada a bomba peristáltica (1mL/min), o rotâmetro de combustível (30 mL/min), conectadas as mangueiras e colocadas as conexões elétricas.

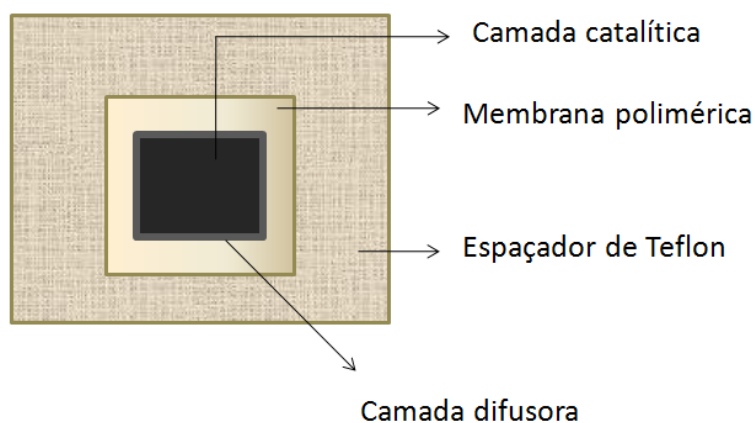


Figura 19. Esquema do sistema UME

- As análises realizadas em célula unitária utilizaram o potenciostato/galvonostato AUTOLAB PGSAT 302N com capacidade máxima de 2A. As análises realizadas foram a voltametria linear, avaliando a voltagem de circuito aberto até 0,1v, e cronoamperometria, com ensaio de 30 minutos para coletar amostras para a análise cromatográfica. As temperaturas de operação utilizadas foram 60 °C e 80 °C, na análise cronoamperometrica além da temperatura também foram avaliadas as densidades de corrente de 50 mA e 100 mA.

Todos os procedimentos desta etapa foram realizados baseados no trabalho do mestrado de Elcio Ferreira, 2015 devido à similaridade dos objetivos experimentais.

4.4. Quantificação dos produtos de oxidação do glicerol na célula unitária⁷⁹

A cromatografia líquida de alta resolução (CLAE) foi utilizada com o objetivo de identificar e quantificar os produtos de eletroxidação do glicerol. O cromatógrafo utilizado foi um Pekin Elmer tipo Flexar dividido em cinco módulos: 1) Gerenciador de solventes; 2) Forno container, que mantém a temperatura da coluna cromatográfica constante; 3) Amostrador, com agulha e válvula de injeção; 4) Bomba, permite a injeção do solvente; 5) Detector PDA, monitora os espectro UV-Vis em vários comprimentos de onda; 6) Detector de índice de refração, compara o índice de refração da amostra com um valor de referência.

A fase móvel aplicada consiste de uma mistura com 85% de uma solução 25 mmol/L de H₂SO₄ com 15% de água pura, numa vazão de 0,2 mL/min-1 e temperatura de 80°C. A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo de troca iônica, a Polypore-H de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, com partículas poliméricas de poliestireno/divinilbenzeno sulfonados. Os comprimentos de onda de 210 e 225 nm tiveram seus sinais monitorados e comparados para obter o que melhor define e separa os picos dos produtos de oxidação do glicerol.

A curva de calibração foi responsável pelas primeiras medida realizada, para a qual se prepararam soluções de concentrações de 0,5, 1, 5, 10 mmol L-1 de ácido mesoxálico, oxálico, tartrônico, glicérico, glicólico e fórmico. Sendo então possível determinar os tempos de retenção e construir as curvas de calibração que depois permitiram determinar as concentrações de cada um dos produtos de oxidação.

Após os ensaios das curvas de polarização as amostras para análise cromatográfica foram coletadas, trocando primeiramente a solução de glicerol

por uma nova e coletada a primeira amostra antes da polarização da célula, o branco. Em seguida a célula foi polarizada, durante 30 minutos, aplicando a densidade de corrente de 50 mA para 60 e 80 °C e 100 mA para 60 e 80 °C, coletando uma amostra da solução na saída quando a voltagem do sistema atinge um valor estável. Para cada medida foram coletados 5 mL de amostra.

Todos os procedimentos desta etapa foram realizados baseados no trabalho do mestrado de Elcio Ferreira, 2015 devido à similaridade dos objetivos experimentais.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização estrutural dos catalisadores

5.1.1. Determinação da carga de metal por ATG

Em primeiro lugar, foi determinada a carga de metal presente no catalisador mediante análise termogravimétrica em atmosfera de ar. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20. A carga metálica real dos catalisadores é coletada na Tabela 3.

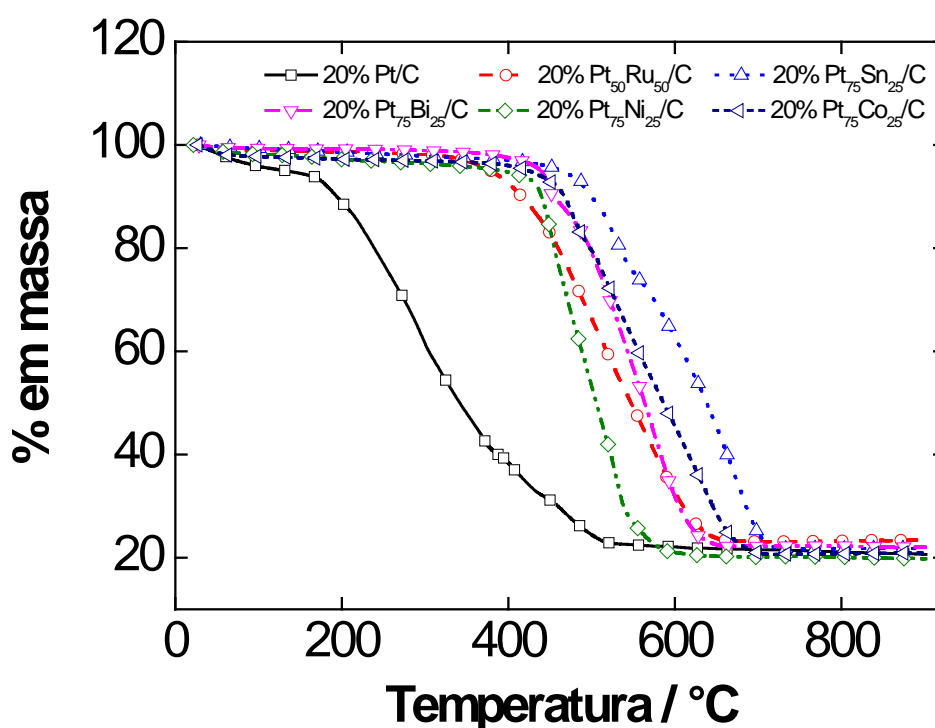


Figura 20. Resultado da análise termogravimétrica dos catalisadores preparados

Como pode ser observado, as porcentagens reais se encontram próximas das porcentagens nominais, confirmando a satisfatória deposição dos metais sobre a superfície do carbono suporte.

Tabela 3. Carga metálica dos catalisadores obtida mediante ATG

Catalisador	Porcentagem nominal de metal	Porcentagem real de metal
Pt ₅₀ Ru ₅₀ /C		23,5
Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C		21,8
Pt ₇₅ Bi ₂₅ /C	20	22,0
Pt ₇₅ Ni ₂₅ /C		22,8
Pt ₇₅ Co ₂₅ /C		20,8

5.1.2. Determinação da razão metálica mediante EDS

O seguinte estudo de interesse é a análise da proporção dos dois metais depositados sobre o suporte. Para isto, realizaram-se as correspondentes análises EDS, cujos resultados se encontram resumidos na Tabela 4. A modo de referência, a Figura 21 apresenta o mapeado da distribuição de Pt e Bi e Pt e Co realizado nos catalisadores bimetálicos, mostrando a boa dispersão dos dois metais dentro do catalisador.

Tabela 4. Razões atômicas dos catalisadores extraídas a partir dos resultados de EDS

Catalisador	Relação Pt:M nominal	Relação Pt:M real
Pt ₅₀ Ru ₅₀ /C	50:50	49:51
Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C		73:27
Pt ₇₅ Bi ₂₅ /C		77:23
Pt ₇₅ Ni ₂₅ /C	75:25	81:19
Pt ₇₅ Co ₂₅ /C		77:23

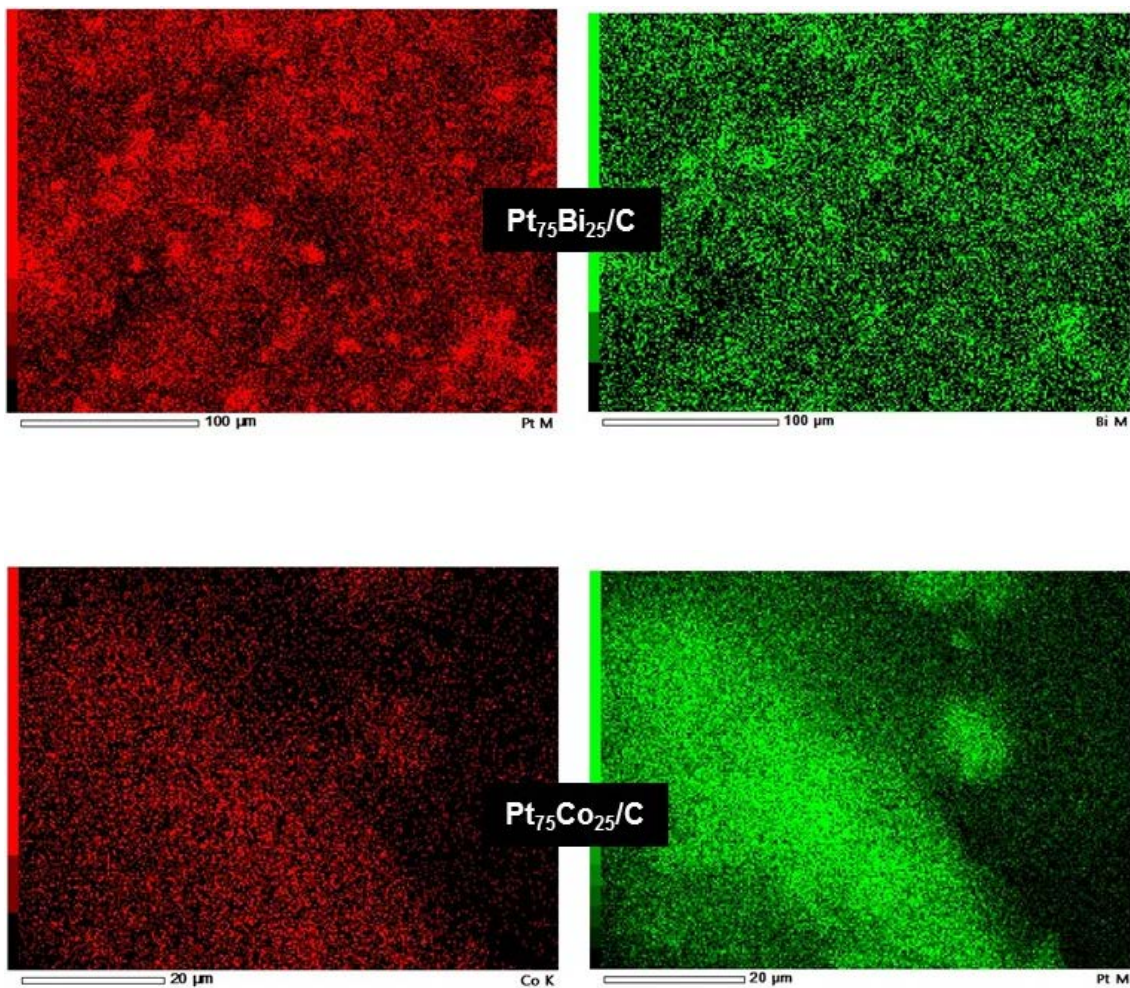


Figura 21. Imagens de mapeamento dos metais contidos nos catalisadores bimetálicos de $Pt_{75}Bi_{25}/C$ e $Pt_{75}Co_{25}/C$

Os valores apresentados na Tabela 4 são próximos aos nominais, apenas existindo um desvio levemente superior no caso do Ni. É possível que ao se tratar de um material menos nobre, apresente uma certa dificuldade para ser reduzido e se depositar sobre a superfície do catalisador. De fato, Salgado *et al.*⁹⁴ evidenciaram esta dificuldade, especialmente em meio alcalino, onde podem formar-se hidróxidos cuja deposição aparentemente é mais impedida. A Figura 23 confirma a boa dispersão dos dois metais sobre toda a superfície dos catalisadores. Esta informação é importante para garantir uma boa atividade catalítica.⁹⁵⁻⁹⁷

5.1.3. Determinação da cristalinidade por DRX

Em função da formação dos materiais bimetálicos, a seguinte etapa foi a análise dos difratogramas de raio-X. A Figura 22 os apresenta para os diferentes materiais preparados.

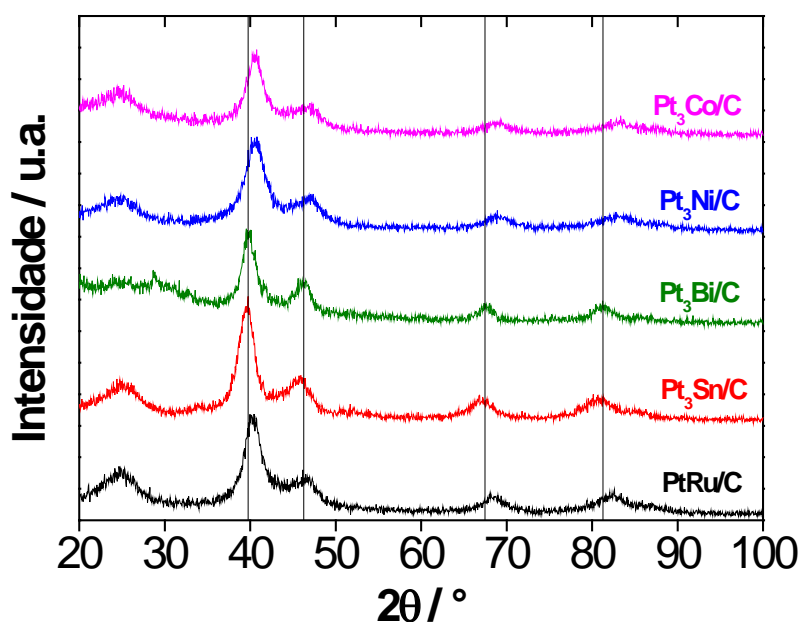


Figura 22. Difratograma dos diferentes catalisadores bimetálicos preparados.

As linhas horizontais correspondem aos picos padrão de difração da Pt (JCPDS Carta N. 04-0783)

A partir da aplicação da equação de Scherrer é possível calcular os tamanhos dos cristalitos (equação 11). O parâmetro t é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante que depende da forma geométrica do cristal (0,9 para cristais esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (K_{α} do cobre, cuja energia se corresponde a um valor de λ de 0,154 nm), $\beta_{(2\theta)}$ é a largura do pico à meia altura em radianos, e θ é o ângulo de difração correspondente. Devido a possíveis interferências do sinal do suporte carbonoso sobre os picos das nanopartículas metálicas, a equação de Scherrer apenas foi aplicada ao pico (220) cuja posição aproximada 2θ se encontra entre 65 e 68°. Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 6.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \theta} \quad (11)$$

Como pode ser observado, todos os catalisadores possuem valores de tamanhos dos cristalitos nanométricos. Apenas o catalisador de PtBi possui um tamanho levemente superior. Isto pode ser devido ao processo de síntese diferente deste catalisador, produzido com etilenoglicol, já que este é um dos poucos solventes que permite solubilizar ao sal precursor de BiCl₃.

Tabela 5. Informação dos catalisadores bimetálicos obtida a partir dos difratogramas

Catalisador	Tamanho do cristalito / nm	Parâmetro de rede / nm	Composição liga	Fração de metal na liga
Pt₄₉Ru₅₁/C	3,4	0,3872	Pt ₆₃ Ru ₃₇	0,57
Pt₇₃Sn₂₇/C	3,2	0,3945	Pt ₉₃ Sn ₇	0,25
Pt₇₄Bi₂₆/C	4,6	0,3917	<i>Não forma liga</i>	
Pt₈₁Ni₁₉/C	3,1	0,3846	Pt ₈₁ Ni ₁₉	1
Pt₇₇Co₂₃/C	3,3	0,3854	Pt ₈₂ Co ₁₈	0,74

Além do cálculo do tamanho do cristalito, os difratogramas permitem estimar o grau de liga no caso de formação desta. Para este fim, aplica-se a lei de Vegard, expressão que estabelece uma relação linear entre os parâmetros de rede de um determinado arranjo cristalino para as composições extremas em que este existe. A lei de Vegard obedece à equação 12.

$$a_{PtM} = a_{Pt} - k_M x_M \quad (12)$$

O parâmetro x_M é a fração do segundo metal na liga, a_{PtM} é o parâmetro de rede do catalisador, a_{Pt} é o parâmetro de rede para a estrutura de face centrada da Pt (0,3918 nm) e k_M é uma constante que depende da variação do parâmetro de liga para cada liga formada com a Pt.

- Para o caso do Ru, o valor da constante k_M é de 0,0124 nm.⁹⁸ É possível formar ligas (soluções sólidas) até Pt:Ru aproximadamente equiatômicas com estrutura fcc.⁹⁹
- Para o caso do Sn, sua combinação com Pt forma vários compostos intermetálicos. Na faixa de composição utilizada (Pt:Sn 3:1), considera-se a formação de uma solução sólida até o composto intermetálico Pt_3Sn_{fcc} , cujo parâmetro de rede é 0,4001 nm, de forma que o valor de k_M é 0,0083 nm.¹⁰⁰
- No caso do bismuto, não existe a possibilidade de formação de soluções sólidas. Formam-se compostos intermetálicos de Pt fcc e PtBi com estrutura hexagonal.¹⁰⁰
- Para o Ni, há possibilidade de formação de liga em todo o intervalo de composição Pt:Ni, de forma que o valor do parâmetro k_M é 0,0394 nm.¹⁰¹
- Para o sistema PtCo, sabe-se que existe a possibilidade de formação de liga Pt_3Co fcc com um parâmetro de rede de 0,3830 nm, de forma que o valor de k_M é 0,0086 nm.¹⁰²

Uma vez determinada a fração do segundo metal na composição da liga, a porcentagem de metal envolvida nesta (M_{liga}) pode ser estimada pela equação 13, onde M/Pt é a razão atômica entre os dois metais nos catalisadores.

$$M_{liga} = \frac{x_M}{(1-x_M) \cdot (M/Pt)} \quad (13)$$

A estimativa do parâmetro de rede é feita através da equação 14, onde d_{hkl} é o distanciamento entre os planos cristalinos, estimados pela lei de Bragg e hkl são os índices de Miller do plano cristalográfico considerado, geralmente o 220 para este tipo de matérias. A Tabela 6 apresenta os valores correspondentes do parâmetro de rede para catalisador, junto com a composição da liga formada nos casos em que aparece, e a fração do segundo metal que participa da liga Pt_xM_y .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (14)$$

Como pode ser observado, os materiais de Ru e Sn formam ligas parciais com a platina, permanecendo a restante fração de metal segregado ou na forma de óxido amorfo. Com base em resultados anteriores realizados por pesquisadores do grupo,⁹⁸ é bastante provável a existência de óxidos frente à forma segregada do segundo metal. No caso do Bi, observa-se que não há formação alguma de liga. Baseado na grande estabilidade do óxido deste metal, é factível pensar que este se encontre na forma de Bi_2O_3 . A presença de um tênue pico ao redor do ângulo 2θ de 28° , correspondente ao pico (201) do óxido $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, parece corroborar este fato.¹⁰³ Finalmente, o Ni e o Co formam liga em proporções elevadas, o que é devido à estabilidade desta frente à segregação dos metais (ou óxidos, especialmente no caso do Co).¹⁰⁴ Este conjunto de resultados conduz a um espectro de materiais bimetálicos de diferentes características cujo desempenho eletroquímico será discutido nas próximas seções do trabalho.

5.1.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores

Para completar a caracterização físico-química dos materiais, a Figura 23 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos diferentes catalisadores preparados. Como pode ser observado, todos os eletrocatalisadores mostram as nanopartículas distribuídas sobre o suporte. Entretanto, é possível visualizar um tamanho das nanopartículas levemente superior no caso dos eletrocatalisadores de PtBi e PtSn, comparados com os outros materiais de PtRu, PtNi e PtCo.

Os valores médios encontrados na contagem do tamanho de aproximadamente 400 nanopartículas em diferentes imagens se encontram recolhidos na Tabela 6. Esses valores são ligeiramente superiores aos correspondentes tamanhos dos cristalitos. Este comportamento é relativamente comum para materiais nanoparticulados, e indica o agrupamento dos cristalitos para formar partículas de tamanho maior.⁹⁸ No entanto, os valores obtidos se encontram todos na mesma ordem de grandeza.

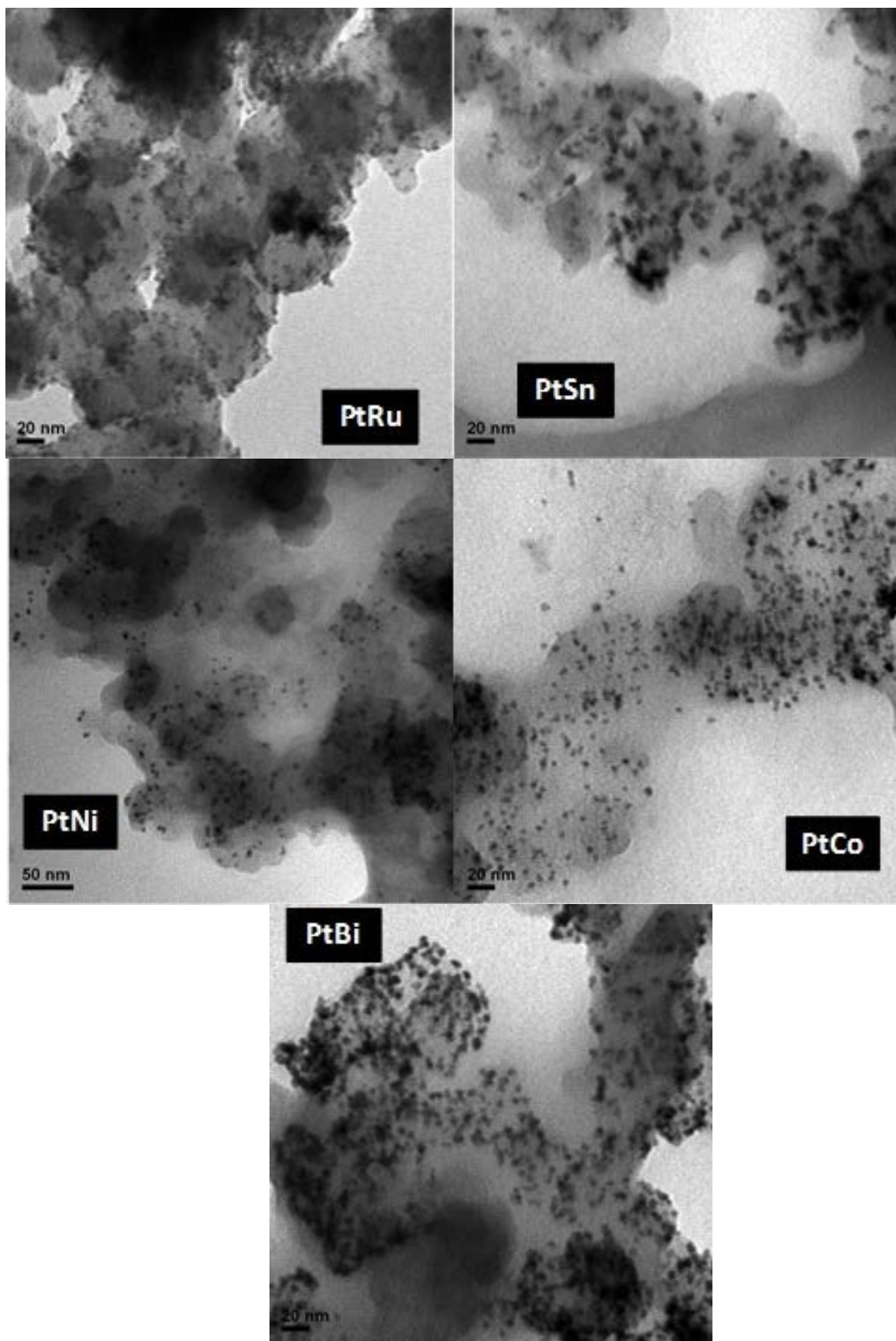


Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes catalisadores

Tabela 6. Valores médios dos tamanhos das nanopartículas a partir das imagens de MET

Catalisador	Tamanho médio de partícula / nm
Pt ₄₉ Ru ₅₁ /C	3,3
Pt ₇₇ Sn ₂₃ /C	5,2
Pt ₇₄ Bi ₂₆ /C	4,9
Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C	4,0
Pt ₇₈ Co ₂₂ /C	4,1

5.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

5.2.1. Análises de *stripping* de monóxido de carbono

Apesar das análises serem realizados em meio alcalino, uma primeira análise que pode ser de interesse é olhar aos *stripping* de CO. Estes já podem dar uma primeira ideia do efeito benéfico da adição do segundo metal á platina em função do potencial de partida (*onset*) da eletroxidação de CO. Através dele, é possível visualizar efeitos eletrônicos do segundo metal na platina, fundamentalmente o enfraquecimento da ligação da platina com o monóxido de carbono e à aparição de espécies oxigenadas, necessárias para a oxidação do CO, a menores potenciais que no caso da Pt, no conhecido como efeito bifuncional.¹⁰⁵ A Figura 24 apresenta os correspondentes voltamogramas e a Tabela 7 apresenta os valores correspondentes ao potencial de *onset* da eletroxidação de CO.

Como pode ser observado, a adição do segundo metal tem em todos os casos um efeito especialmente benéfico, na ordem PtCo>PtRu>PtSn>PtNi>PtBi. No caso do Co, a formação de liga parece enfraquecer a interação entre a Pt e o CO. Ademais, a presença dos óxidos a

potenciais menores que à platina, ao ser o cobalto um metal menos nobre, pode resultar benéfica. No caso do Ru o comportamento é similar, sendo ambos considerados materiais com uma boa tolerância ao CO.¹⁰⁶ O Sn, o Ni e o Bi apresentam também efeito benéfico, em menor medida que os outros materiais.

Os catalisadores que contêm Sn, Co e Ni apresentam pequenos picos de oxidação a potenciais menores que os observados nos picos característicos do stripping de CO. Para estes casos, pode se postular a existência de alguns sítios na superfície da Pt especialmente favoráveis, fundamentalmente os átomos de Pt vizinhos aos átomos do segundo metal ou dos óxidos do segundo metal. Alguns destes óxidos possuem a capacidade de adsorver CO, de forma que não pode ser inclusive descartado um fenômeno de *spillover* do CO, quando a oxidação é ocasionada pelo oxigênio do meio, desde a superfície dos óxidos até a Pt para ser em seguida oxidado.

Tabela 7. Potencial de onset da eletroxidação de CO para os diferentes catalisadores

Catalisador	Potencial de onset / mV vs. ERH
Pt/C	676
Pt₄₉Ru₅₁/C	422
Pt₇₇Sn₂₃/C	456
Pt₇₄Bi₂₆/C	545
Pt₇₈Ni₂₂/C	524
Pt₇₈Co₂₂/C	323

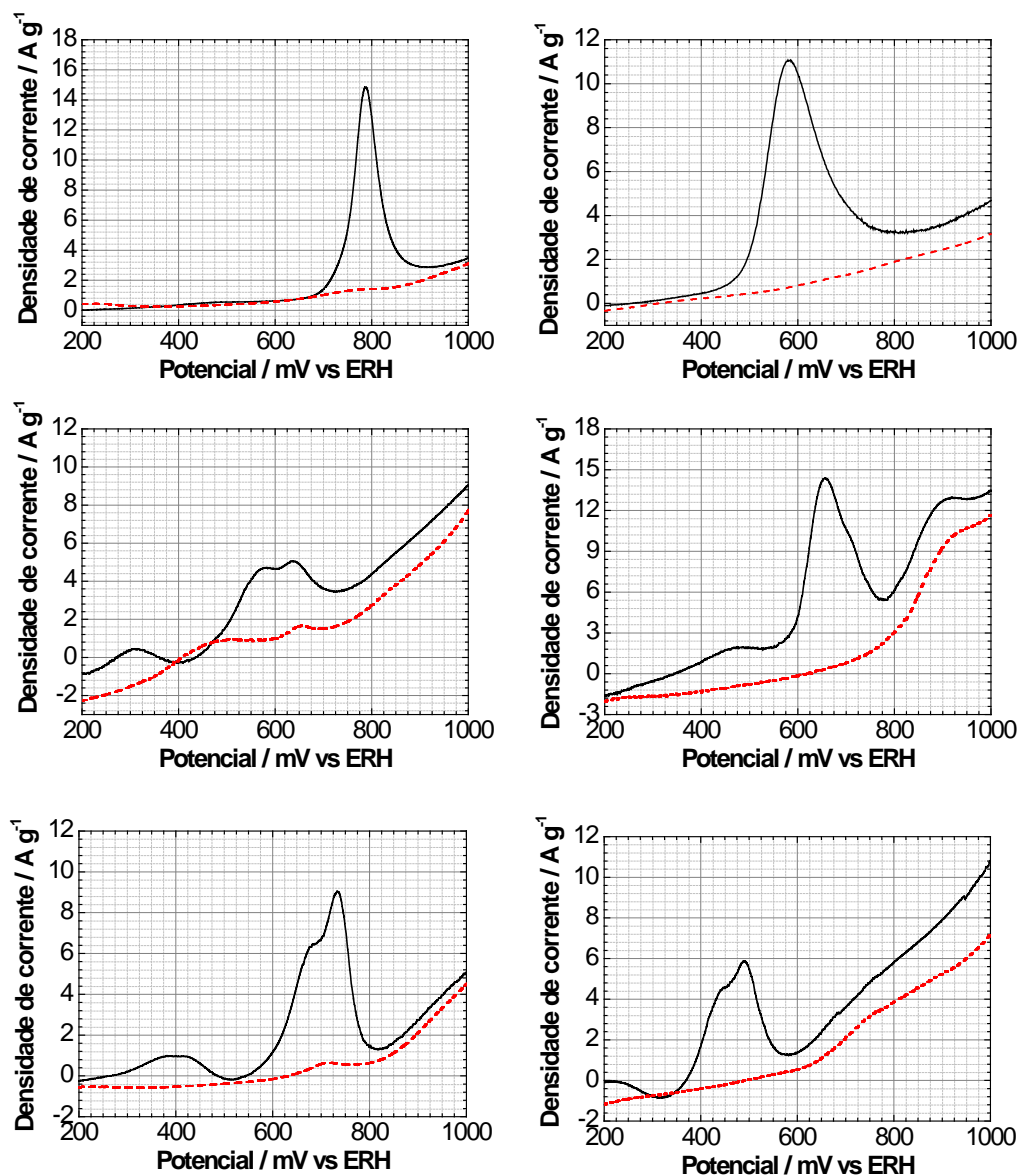


Figura 24. Perfis voltamétricos dos stripping de CO dos vários catalisadores

A presença de múltiplos picos observados nos materiais pode ser atribuída à distribuição do tamanho dos cristalitos onde por meio da análise de stripping de CO se tem indícios de uma relação entre o tamanho das partículas com os múltiplos picos, devido que a oxidação do monóxido de carbono em partículas menores ocorre em potenciais maiores, logo a oxidação em partículas maiores ocorre em potenciais menores.^{107,108} A presença de um segundo metal na superfície do catalisador também é outro fator que pode justificar o surgimento de novos picos.

Um fato interessante dos perfis voltamétricos são as correntes menores comparado a Pt aos catalisadores bimetálicos, especialmente no caso do Sn e do Co. Já que a voltametria cíclica é uma radiografia da superfície do catalisador, pode ser postulado que uma fração importante da superfície exposta é ocupada pelo segundo metal.

5.2.2. Perfis voltamperométricos e cronoamperométricos de oxidação do glicerol

A seguinte análise a apresentar são os perfis voltamétricos para a eletroxidação de glicerol em meio alcalino. A Figura 25 apresenta os correspondentes voltamogramas. A Tabela 8 recolhe os principais parâmetros que caracterizam o comportamento dos diferentes catalisadores bimetálicos (potencial onset, corrente máxima na varredura anódica, corrente máxima na varredura catódica e relação entre os máximos de corrente).

Como pode ser observado, a adição do segundo metal apresenta um efeito positivo na eletroxidação do glicerol com uma redução no potencial de *onset* do processo eletroxidativo. Destacam-se como os materiais com menor valor deste potencial os catalisadores de PtRu e o PtBi, especialmente o primeiro. Estes também se postulam como especialmente ativos em termos de corrente, com os valores mais elevados para os máximos de corrente. Finalmente, a maior razão entre os máximos de corrente das varreduras anódicas e catódicas é apresentado pelo catalisador de PtBi. Isto implica que sua superfície é a que apresenta o menor acúmulo de resíduos da oxidação do glicerol durante a varredura anódica.¹⁰⁹ Em função dos resultados, os eletrocatalisadores de PtRu e PtBi parecem posicionar-se como os mais adequados para a eletroxidação de glicerol.

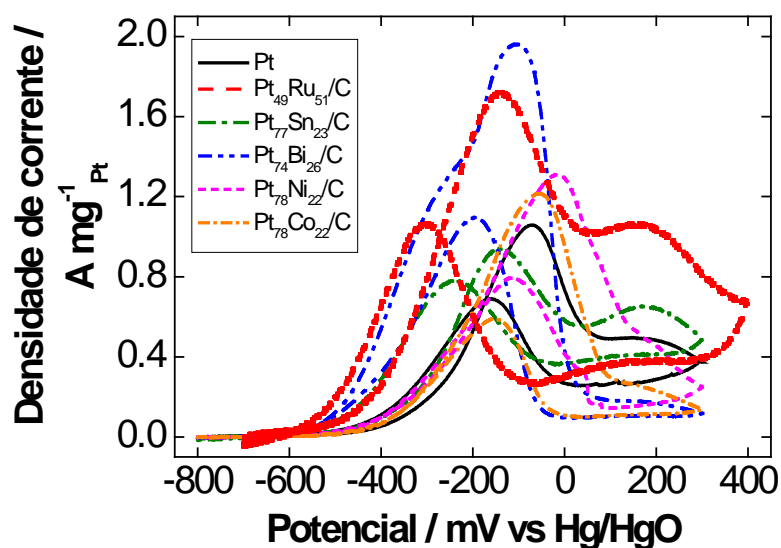


Figura 25. Voltamogramas cíclicos de eletroxidação de glicerol (1 mol L^{-1}) em KOH (1 mol L^{-1}) dos diferentes catalisadores

Tabela 8. Principais parâmetros eletroquímicos da eletroxidação de glicerol

Catalisador	Potencial de onset / mV vs. Hg/HgO	Corrente máxima na varredura anódica / $\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$	Corrente máxima na varredura catódica / $\text{A mg}^{-1}_{\text{Pt}}$	$\frac{j_{\text{máx,anódica}}}{j_{\text{máx,catódica}}}$
Pt/C	-426	1,06	0,75	1,41
Pt₄₉Ru₅₁/C	-581	1,73	1,09	1,59
Pt₇₇Sn₂₃/C	-472	0,943	0,786	1,20
Pt₇₄Bi₂₆/C	-554	1,98	1,05	1,89
Pt₇₈Ni₂₂/C	-477	1,31	0,795	1,65
Pt₇₈Co₂₂/C	-450	1,22	1,33	0,917

j representa à densidade de corrente

Para corroborar estes resultados, a Figura 26 apresenta as curvas cronoamperométricas dos eletrocatalisadores a um potencial de célula de $-0,2 \text{ V vs Hg/HgO/KOH}$ (1 mol L^{-1}). Como pode ser observado, os materiais que

apresentam um melhor desempenho são os catalisadores de PtNi e PtBi. No caso do segundo material, o resultado vem corroborar a boa predisposição já encontrada nas voltametrias cíclicas. No caso do Ni, o resultado é relativamente inesperado, pois não acompanhou os resultados da voltametria cíclica. No entanto, os materiais baseados em Ni possuem boas propriedades para promover a eletroxidação na superfície da Pt.¹¹⁰

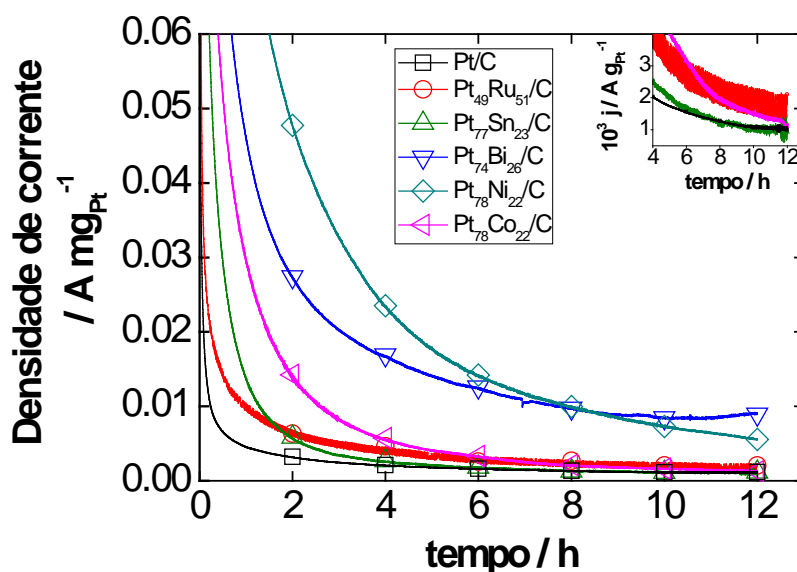


Figura 26. Curvas cronoamperométricas dos diferentes catalisadores em célula de vidro de três eletrodos (1 mol L⁻¹ KOH e glicerol)

Finalmente, resulta especialmente interessante analisar o comportamento do catalisador de PtBi, especialmente nos tempos finais, onde a diferença dos restantes materiais, alcança um valor assintótico com um ligeiro aumento, o que denotaria que o material, transcorrido um tempo, ganha estabilidade na resposta eletroquímica. Alguns trabalhos anteriores já mostraram a boa disposição do Bi para auxiliar na eletroxidação de glicerol^{42,73,111,112}.

5.2.3. Resultados na célula unitária DGFC

A Figura 27 apresenta as correspondentes curvas de polarização e curvas de potência para os diferentes catalisadores bimetálicos, comparados com o catalisador de referência de Pt/C a 60 e 80 °C.

Como pode ser observado na Figura 27, o catalisador mais ativo para a eletroxidação do glicerol é o material bimetálico PtRu. Um detalhe interessante revelado dos estudos em literatura é a escassez de trabalhos. Muito recentemente, Garcia *et al.*¹¹³ demonstraram uma impressionante melhora no desempenho eletroquímico quando Ru foi incorporado como metal auxiliar em electrocatalisadores. Em um estudo detalhado, eles atribuíram o efeito promotor à ação dupla do Ru através do fornecimento de espécies oxigenadas a menor potencial que no caso da Pt, como já foi observado nas voltamperometrias. Esta maior atividade se mantém tanto a 60 °C quanto a 80 °C.

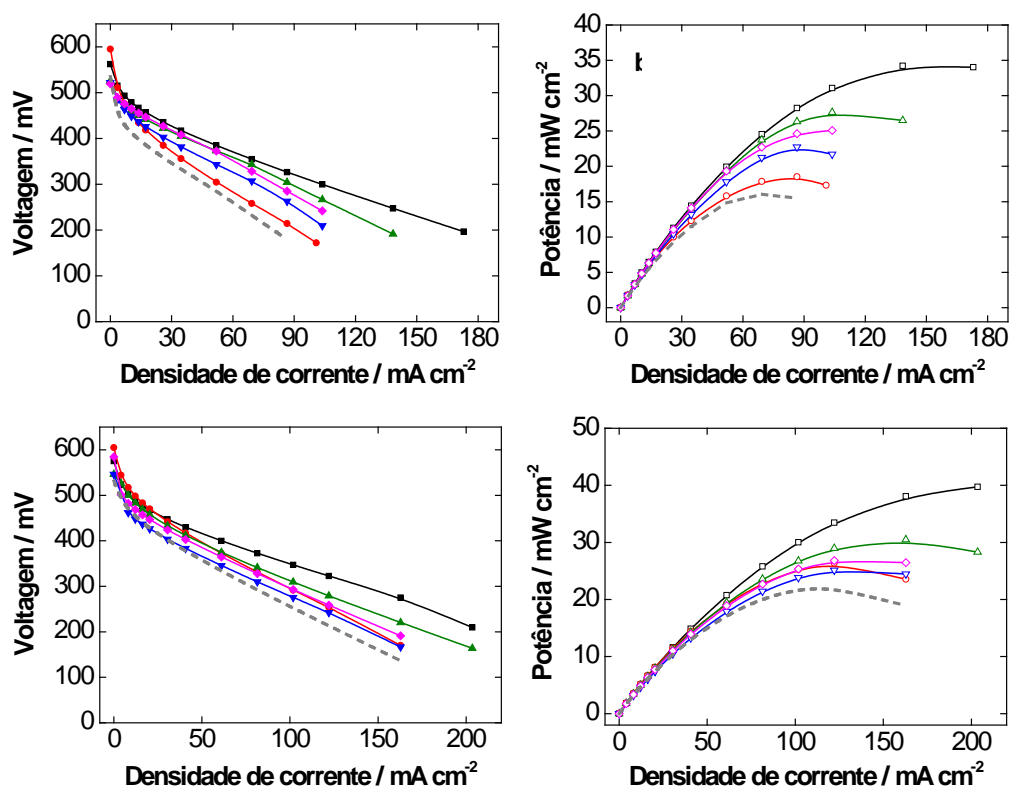


Figura 27. Curvas de polarização (a, 60 °C e c, 80 °C) e de potência (b, 60 °C e d, 80 °C) para os diferentes catalisadores (■□: Pt₄₉Ru₅₁/C; ●○: Pt/C; ▲: Pt₂₀Ru₈₀/C; ▼: Pt₁₀Ru₉₀/C; ◆: Pt₅Ru₉₅/C; ○: Pt₁Ru₉₉/C).

Pt₇₇Sn₂₃/C; ▲▲: Pt₇₄Bi₂₆/C; ▼▼: Pt₇₈Co₂₂/C; ◆◆: Pt₇₈Ni₂₂/C; linha pontilhada cinza representa a Pt/C; símbolos cheios: voltagem; símbolos ocios: potência)

O segundo material que apresenta uma maior atividade é o PtBi. Como pode ser comprovado nos difratogramas, não há formação de liga nem compostos intermetálicos, apenas aparecendo uma débil difração associada ao óxido de bismuto. Assumindo, portanto, que o Bi se encontra na forma oxidada, a presença desta na vizinhança dos centros ativos da Pt pode ser fundamental para o aumento da atividade eletroquímica, como assim demonstram as curvas de polarização e de potência,⁴² a ambas as temperaturas estudadas.¹¹⁰

No caso dos catalisadores de PtCo, Qiet *al.*⁶⁶ revelaram o efeito benéfico eletrônico que o cobalto apresenta sobre a platina, o que permite o aumento da atividade eletroquímica. Além disto, a possível presença de óxidos de cobalto na superfície do catalisador pode servir de fonte para as espécies oxidadas necessárias no processo de eletroxidação do glicerol.^{70,114} No caso do Ni, o efeito promotor é similar ao caso do Co, com um efeito promotor baseado na alteração dos estados eletrônicos da Pt. É reconhecida a tendência do Ni a enfraquecer as energias de adsorção dos resíduos formados durante a eletroxidação do glicerol através do esvaziamento da banda 5d da platina, o que leva à ativação da superfície catalítica por resultar menos envenenada pelas espécies adsorvidas durante a eletroxidação do glicerol.¹¹⁵ Além disto, o Ni pode também auxiliar na doação de espécies oxigenadas necessárias para a eletroxidação do glicerol progredir.^{70,71}

Por último, o catalisador de PtSn, embora apresente melhora no desempenho eletroquímico comparado à Pt, seus resultados no conjunto dos bimetálicos são os mais pobres. Como nos materiais anteriores, é conhecido o efeito eletrônico do Sn com a Pt, permitindo o enfraquecimento dos compostos adsorvidos gerados na eletroxidação do glicerol.¹¹⁶ Ademais, os óxidos de estanho também fornecem espécies oxigenadas que podem auxiliar na oxidação dessas mesmas espécies adsorvidas que atuam como venenos do catalisador. Resulta interessante a observação da maior voltagem de circuito

aberto do material PtSn comparado com os outros eletrocatalisadores, o que pode ser interpretado como um sinal de uma elevada disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície ativa catalítica, oriundas provavelmente da presença dos óxidos de estanho. No entanto, nas densidades de corrente mais elevadas, uma elevada cobertura da superfície do catalisador por essas espécies oxidadas pode resultar na limitação da atividade eletroquímica, já que estas não participam diretamente da eletroxidação do glicerol.

De qualquer forma, todos os catalisadores bimetálicos apresentaram uma atividade superior comparada com a Pt/C em ambas as temperaturas analisadas. Isto indica que, em todos os casos, seja pela presença de espécies oxigenadas pelos óxidos do segundo metal auxiliar, e/ou através dos efeitos eletrônicos de doação de densidade eletrônica do segundo metal para o nível 5d da Pt, a eletroxidação do glicerol resulta melhorada. Na sequência dos materiais estudados, o desempenho eletroquímico seguiu a seguinte ordem: $Pt_{49}Ru_{51}/C > Pt_{74}Bi_{26}/C > Pt_{78}Ni_{22}/C > Pt_{78}Co_{22}/C \geq Pt_{77}Sn_{23}/C > Pt/C$. Os resultados postulam aos catalisadores de PtRu e PtBi como os bimetálicos mais promissores para a eletroxidação do glicerol, tanto nos resultados na célula de vidro de três eletrodos, quanto na célula unitária, mais próxima às aplicações reais.

Finalmente, a comparação destes resultados, obtidos para uma membrana de troca aniônica Tokuyama A901 (10 μ m) com as membranas alcalinas de PBI impregnadas com KOH (60 μ m) revelam que o uso da primeira membrana não é adequado para a DGFC. Tal como Ferreira Frota Jr.⁷⁹ demonstrou na sua dissertação de mestrado, com o PBI é possível obter voltagens de circuito aberto e desempenhos melhorados. Um motivo que pode levar a estas diferenças é a possibilidade de maior cruzamento de combustível na membrana Tokuyama frente ao PBI devido, primariamente, à menor espessura da primeira membrana. O fenômeno de cruzamento leva a despolarização do cátodo com a conseguinte diminuição na voltagem de circuito aberto e do desempenho da célula. As curvas de Fig. 26 apresentam, como característica comum, uma região de ativação fraca, característico de fenômenos de cruzamento significativo. Além disto, os resultados apresentados

na literatura com este tipo de membranas^{65,66,117,118} utilizaram um cátodo específico comercial (catalisador da empresa Acta Spa. 4020 *Seriescathodecatalyst*) baseado em metais não nobres, cuja tolerância ao cruzamento do glicerol parece ser superior.

5.3. Distribuição dos produtos de oxidação para os diferentes eletrocatalisadores

O último estudo realizado aos diferentes catalisadores bimetálicos foi a seletividade dos produtos de oxidação formados. A Figura 28 apresenta um exemplo de cromatograma obtido como resultado da subtração dos correspondentes às intensidades analisadas (50 e 100 mA) e o branco realizado antes das medidas eletroquímicas.

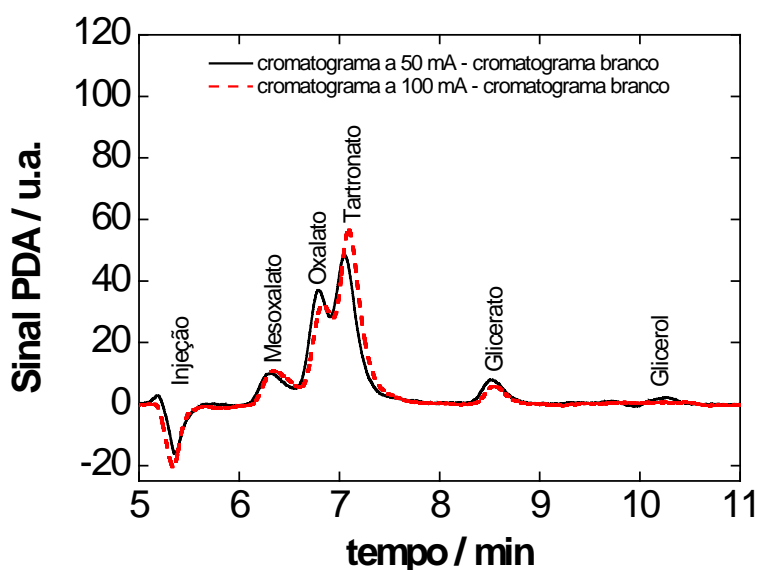


Figura 28. Exemplo de perfil cromatográfico do catalisador de $Pt_{49}Ru_{51}/C$ obtido da subtração dos cromatogramas das amostras com a célula polarizada e do branco (espectro obtido a 225 nm)

Como pode ser observado, são identificados em todas as amostras picos diferentes associados aos diferentes compostos identificados na

eletroxidação do glicerol, com exceção daquele detectado a 5,2-5,3 minutos, atribuído à injeção das amostras. Os picos detectados são associados à aparição de mesoxalato, oxalato, tartronato e glicerato de potássio, além do surgimento de um pico a aproximadamente 10,4 minutos, correspondente ao glicerol da amostra. A presença desses quatro compostos em todas as amostras já é uma característica interessante. O mecanismo de eletroxidação do glicerol não resulta aparentemente afetado pela presença do segundo metal auxiliar em termos de produtos formados.

A Figura 29 apresenta a distribuição das porcentagens dos produtos formados para diferentes temperaturas e densidades de corrente.

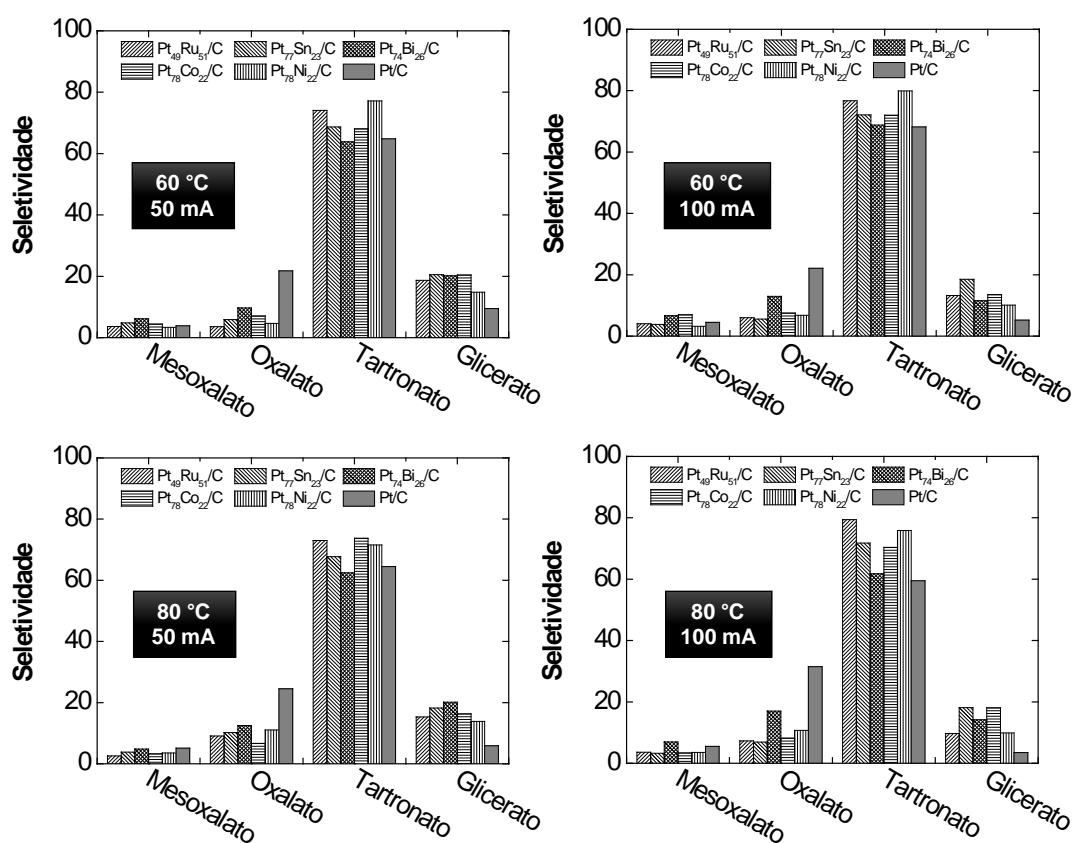


Figura 29. Distribuição dos produtos de eletroxidação para diferentes temperaturas e densidades de corrente

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos, a Figura 30 apresenta o mecanismo mais aceito de eletroxidação do glicerol sobre a platina em meio alcalino, proposto por Kwon e Koper.⁷⁴ Apesar de poder ser inferido que o

mecanismo de eletroxidação do glicerol não resulta modificado após a adição do metal auxiliar, é possível observar diferenças entre as porcentagens dos diferentes produtos de oxidação. A discrepância mais evidente aparece nas proporções de oxalato e glicerato. Em geral, os catalisadores bimetálicos geram porcentagens maiores de glicerato, primeiro ácido carboxílico resultante da oxidação de um dos álcoois primários, frente a porcentagens inferiores de oxalato, resultante da quebra de uma das ligações C-C e oxidação completa da molécula dos dois carbonos resultantes. É conhecida a capacidade da Pt para a quebra de ligações C-C e formação de ácidos carboxílicos para formar como produtos finais oxalato, formato e carbonato,^{68,119} o que justifica as porcentagens superiores deste composto obtidas a partir dos cromatogramas.

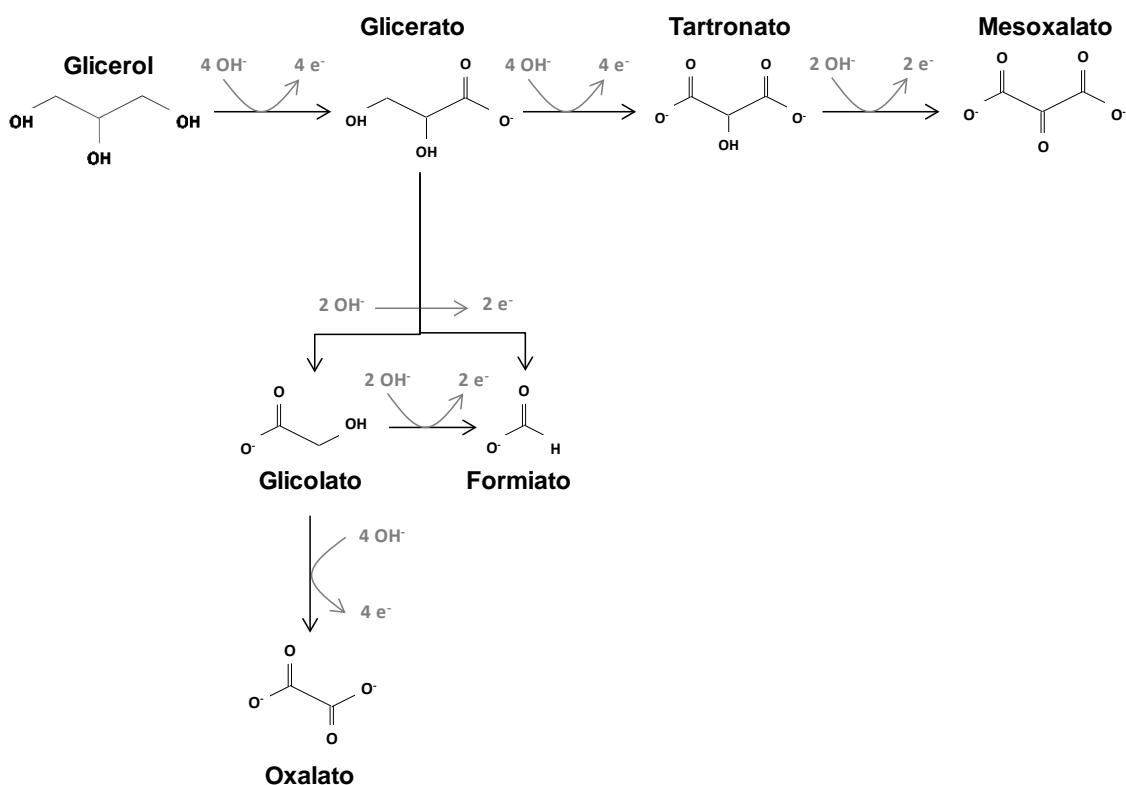


Figura 30. Mecanismo de eletroxidação do glicerol proposto por Kwon e Koper⁷⁴

No caso dos catalisadores bimetálicos, existem fatores que podem reduzir a capacidade de quebra de ligações da Pt. O enfraquecimento das forças de adsorção dos compostos formados durante a eletroxidação do

glicerol poderia diminuir a capacidade dissociativa da platina, reduzindo-se, portanto, a formação de oxalato, tal como observado na Figura 29. De fato, somente no catalisador de $Pt_{74}Bi_{26}/C$ é observado uma porcentagem maior de oxalato. A ausência de formação de liga neste material poderia resultar em um efeito menos intenso sobre as energias de adsorção comparado ao caso dos eletrocatalisadores bimetálicos em que há formação de liga.

Em contraposição, o oxalato é formado em maior porcentagem por Pt/C comparada aos bimetálicos. Estes resultados podem ser justificados de forma oposta ao oxalato. Neste caso, o enfraquecimento das forças de adsorção das espécies formadas durante a eletroxidação do glicerol, junto com a presença de espécies oxigenadas disponíveis na superfície catalítica parecem favorecer a formação de uma porcentagem maior de glicerato potássico. A oxidação do seguinte álcool primário da molécula de glicerato conduz a formação de tartronato de potássio. Em geral, a presença do segundo metal favorece a formação deste, o que pode ser devido à maior disponibilidade de grupos oxigenados provenientes da superfície oxidada do segundo metal.

Finalmente, a oxidação mais complexa do álcool secundário presente no tartronato de potássio para formar mesoxalato apenas ocorre para condições oxidativas mais intensas, o que justifica as baixas porcentagens quantificadas.¹²⁰ Apenas é obtida em uma proporção levemente superior no caso do catalisador $Pt_{74}Bi_{26}/C$. Uma possível explanação para estas porcentagens levemente maiores é a presença do Bi, metal com um conhecido efeito promotor da oxidação do tartronato para formar mesoxalato.¹²¹

A análise dos efeitos da temperatura e da intensidade aplicada à célula permite inferir, em termos gerais, que um aumento destas duas variáveis favorece a formação dos compostos mais oxidados. O aumento nas porcentagens de tartronato, mesoxalato e oxalato de potássio evidencia esta tendência. Resulta interessante a tendência deste último composto, cujo aumento (apesar de ainda se manter abaixo das porcentagens da Pt) pode ser atribuído à maior energia disponível na operação a maiores temperaturas e intensidades, o que pode facilitar a quebra das ligações C-C.

Em função dos resultados apresentados, é possível concluir que, apesar do mecanismo de eletroxidação do glicerol não resultar alterado pela presença do segundo metal auxiliar, a proporção dos compostos obtidos varia apreciavelmente. Observa-se uma diminuição na tendência de quebra das ligações C-C presentes no glicerol em favor da produção de sais de ácidos orgânicos de três carbonos, fundamentalmente tartronato de potássio e, em menor medida, glicerato potássico. Em especial, é interessante o resultado apresentado pelo catalisador de Pt₄₉Ru₅₁/C, com uma seletividade próxima ao 80% para a oxidação dos dois álcoois primários presentes na molécula de glicerol. Isto pode ser devido à combinação de uma ótima modificação das energias de adsorção das espécies formadas na superfície da Pt com uma adequada disponibilidade de grupos oxigenados, conduzindo à composição catalítica com maior seletividade para um produto.

Capítulo 6
Conclusões

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho referente à síntese de catalisadores bimetálicos baseados em platina aplicados em célula a combustível para a eletroxidação do glicerol, foram obtidos por meio da caracterização estrutural, análises eletroquímicas, em célula de vidro de três eletrodos e na célula unitária para interpretar e inferir informações sobre o funcionamento e eficiência do processo, para obter algumas conclusões

As análises de caracterização estrutural certificaram a elaboração dos catalisadores bimetálicos PtRu/C, PtSn/C, PtBi/C, PtNi/C e PtCo com porcentagem metálica de 20% pelo método de redução química, e expôs suas propriedades estruturais.

Os tamanhos médios das partículas oscilaram entre 3 e 5 nm, que é satisfatório para proporcionar uma ampla área superficial para as reações e facilitando, também, os mecanismos de transferência de carga. A distribuição das partículas sobre a superfície do suporte de carbono obteve uma boa homogeneidade, principalmente com o sistema de refluxo e utilizando etilenoglicol como redutor. O grau de liga foi a propriedade mais distinta entre os catalisadores, onde Ni e Co obtiveram um alto grau, Sn e Ru foram moderados e Bi não obteve liga.

Em relação ao desempenho eletroquímico todos catalisadores bimetálicos apresentaram atividade catalítica superior comparado com o monometálico Pt/C. O maior destaque com melhor atividade catalítica para oxidação do glicerol foi o PtRu/C, obtendo os melhores resultados nas análises eletroquímicas, apresentando menor potencial *onset*, maiores correntes máximas nas análises voltamperométricas e melhor desempenho em célula unitária.

O melhor desempenho dos bimetálicos expresso nos resultados pode ser associado à inserção do mecanismo de efeito eletrônico (doação ou retirada de densidade de carga eletrônica pelo segundo metal) ou bifuncional (átomo vizinho à Pt encontra-se oxidado e a transfere um íon hidroxila facilitando a oxidação de intermediários adsorvidos) característico de cada

metal, podendo ser a justificativa do PtBi/C ser o material com segunda maior atividade catalítica mesmo sem ter formação de liga com a platina. O PtSn/C obteve resultados eletroquímicos mais pobres, comparado aos outros bimetálicos, podendo esse acontecimento ter relação com quantidade da fração de espécies oxidadas depositada na superfície do suporte, já que o comportamento electrocatalítico do PtSn já é conhecido por uma certa relevância na oxidação de glicerol.

Foram detectados picos identificando o mesoxalato, oxalato, tartronato e glicerato em todas as amostras. A proporção obtida dos compostos variou significativamente de acordo com os materiais, porém de um modo geral foi verificado uma menor propensão de quebra das ligações C-C presentes no glicerol, favorecendo formação de sais de ácidos orgânicos de três carbonos, fundamentalmente tartronato de potássio e, em menor medida, glicerato de potássio. O catalisador PtRu/C também se destacou pela sua seletividade de 80% para a dos dois álcoois primários obtidos do glicerol, que pode estar associado a modificação de energia de adsorção das espécies na superfície da Pt junto com a presença de compostos oxigenados conduzindo a uma seletividade maior para a formação do produto.

Capítulo 7

Recomendações

7. RECOMENDAÇÕES

Pela avaliação dos resultados obtidos é possível reconhecer os pontos e elementos favoráveis desse trabalho, mas ainda existe potencial para ser melhor estudado e melhorado. A seguir segue algumas recomendações para a continuidade desse trabalho:

- Melhora do método de síntese dos catalisadores para obter maior controle das características estruturais (como grau de liga, tamanho, quantidade de metal, proporção e distribuição) para realizar análises mais precisas.
- Estudo mais aprofundado avaliando as condições de operação, como o efeito da temperatura, da concentração de KOH, do fluxo de alimentação do combustível e comburente.
- Considerando que o Au e o Pd também possuem promissora atividade catalítica com o glicerol, estudar a possibilidade com catalisadores bimetálicos baseados em Au e Pd.
- Mensurar a resistência dos catalisadores na célula unitária. Realizar experimentos de vida útil acompanhando os produtos gerados em função do tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ONU World Population Prospects The 2015 Revision; 2015.
2. Schneider, U. A.; Havlík, P.; Schmid, E.; Valin, H.; Mosnier, A.; Obersteiner, M.; Böttcher, H.; Skalský, R.; Balkovič, J.; Sauer, T.; Fritz, S.; *Agric. Syst.* **2011**, 104, 204.
3. Hussain, A.; Arif, S. M.; Aslam, M.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 71, 12.
4. Iychettira, K. K.; Hakvoort, R. A.; Linares, P.; *Energy Policy.* **2017**, 106, 169.
5. IEA World Energy Outlook 2016; Paris, France, 2016.
6. Huszár, P.; Belda, M.; Karlický, J.; Pišoft, P.; Halenka, T.; *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, 16, 12993.
7. Kok, M. V.; *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2015**, 37, 1979.
8. Rice, M. B.; Thurston, G. D.; Balmes, J. R.; Pinkerton, K. E. ; *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **2014**, 189, 512.
9. Azadi, P.; Malina, R.; Barrett, S. R. H.; Kraft, M.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 76, 1479.
10. Naylor, R. L.; Higgins, M. M.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 77, 695.
11. 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.
12. 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.
13. Folha de São Paulo O Primeiro Choque do Petróleo em 1973
http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo_choque1.shtml
(accessed May 30, 2017).
14. Folha de São Paulo O Segundo Choque do Petróleo em 1979
http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/petroleo_choque2.shtml
(accessed May 30, 2017).

15. UOL Economia Terceiro choque do petróleo: mais complexo que os precedentes
<https://economia.uol.com.br/ultnot/afp/2008/06/12/ult35u60293.jhtm>
(accessed May 30, 2017).
16. Sorda, G.; Banse, M.; Kemfert, C.; *Energy Policy*. **2010**, 38, 6977.
17. ANP Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis; 1983-5884, 2016.
18. Empresa de Pesquisa Energética Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese; Rio de Janeiro, 2016.
19. Statista Biodiesel production in selected countries
<https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/> (accessed May 30, 2017).
20. MME Plano Decenal de Expansão de Energia 2024; Brasília, 2014.
21. Empresa de Pesquisas Energéticas *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis*; Brasília, 2015.
22. Andrade, E.T.; Carvalho, S.R.G.; Souza, L.F.; *Engevista*. **2009**, 11, 127.
23. G1 Agro Industria de Biodiesel Prevê Crescimento de 20% em 2017 com Mistura Maior no Diesel
<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/industria-de-biodiesel-preve-crescimento-de-20-em-2017-com-mistura-maior-no-diesel.ghtml> (acessado 19 junho, 2017)
24. Kiss, A. A.; Ignat, R. M.; *Appl. Energy*. **2012**, 99, 146
25. Gerpen, V.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 10, 1097.
26. Umpierre, A. P.; Machado, F.; *Rev. Virtual Química*. **2013**, 5, 106.
27. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A. da; Gonçalves, V. L. C.; *Quim. Nova*. **2009**, 32, 639.
28. Yang, F.; Hanna, M. A.; Sun, R.; *Biotechnol. Biofuels*. **2012**, 5, 13.
29. Zhou, C.H.; Beltramini, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527.
30. Janssen, M.; Muller, C.; Vogt, D.; *Green Chem*. **2011**, 13, 2247.
31. Zheng, Y.; Chen, X.; Shen, Y.; *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 5253.
32. Demirel-Gulen, S.; Lucas, M.; Claus, P.; *Catalysis Today*. **2005**, 112, 166.
33. N. Teruyuki, K. Yoshinori, Patente Japonesa 01,168,292, **1989**.
34. Tomoko K., Tetsuyuki K.; *Biochimica et Biophysica Acta*. **2002**, 1, 1573.
35. Kimura, H.; *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, 105, 147.

36. Demirel, S.; Lehnert, K.; Lucas, M.; Claus, P.; *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 70, 637.
37. Villa, A.; Campione, C.; Prati, L.; *Catal. Letters.* **2007**, 115, 133.
38. Wang, D.; Villa, A.; Porta, F.; Prati, L.; Su, D.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 8617.
39. Chen, S.; Qi, P.; Chen, J.; Yuan, Y.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 31566.
40. Villa, A.; Dimitratos, N.; Chan-Thaw, C. E.; Hammond, C.; Prati, L.; Hutchings, G. J.; *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1403.
41. Tao, M.; Dan Zhang; Guan, H.; Huang, G.; Wang, X.; *Sci. Rep.* **2016**, 6, 29840.
42. Simões M.; Baranton S.; Coutanceau C.; *Applied Catalysis B: Environmental.* **2011**, 110, 40.
43. Bianchini C.; Shen P. K.; *Chemical Reviews.* **2009**, 109, 4183.
44. Atkinson, A.; Barnett S.; Gorte, R. J.; Irvine, J.T.S.; McEvoy A.J.; Mogensen, M.; Singhal, S.C.; Vohs, J.; *Nature Materials.* **2004**, 3, 17.
45. Meier – Haack, J.; Taeger, A.; Vogel, C.; Schlenstedt, K.; Lenk, W.; Lehmann, D.; *Separation and Purification Technology.* **2005**, 41, 207.
46. IFMG 3ª Semana de Ciência e Tecnologia, 3ª Jornada Científica; Bambuí 2010.
47. Kawase, M.; Otaka, M; *Waste Management.* **2013**, 33, 2706.
48. Kim, K.; Han, J. I.; *Journal of Applied Electrochemistry,* **2015**, 45, 533.
49. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U.; *Fuel Cells.* **2001**, 1, 5.
50. Larminie, J.; Dicks, A. Fuel cell systems explained; 2nd ed.; J. Wiley, 2003.
51. Barbir, F. In PEM Fuel Cells. Theory and Practice; Barbir, F., Ed.; Academic Press: Burlington, 2005; 7–32.
52. Demirci, U. B. ; *J. Power Sources.* **2007**, 169, 239.
53. Ragsdale S R; Ashfield C B.; ECS transactions. **2008**, 16, 1847
54. Grimes, P. G.; Seibold, J. G; Nontoxic liquid fuel cell. **1961**, 5.
55. Eggert, G.; Heitbaum, J.; International Society of Electrochemistry- Extended Abstract Meeting; 1983.
56. Hamelin, A.; Ho, Y.; Chang, S. C.; Gao, X.; Weaver, M. J.; *Langmuir.* **1992**, 8, 975.

57. Roquet, L.; Belgsir, E. M.; Léger, J.-M.; Lamy, C.; *Electrochim. Acta.* **1994**, 39, 2387.
58. Yildiz, G.; Kadirgan, F.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 725.
59. Avramov-Ivic, M.; Léger, J.-M.; Beden, B.; Hahn, F.; Lamy, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 351, 285.
60. Kalcheva, S.; Iotov, P.; *Turkish J. Chem.* **1999**, 23, 369.
61. Xu, C.; Shen, P. K.; *Chem. Commun.* **2004**, 2238.
62. Matsuoka, K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Matsuoka, M.; Ogumi, Z.; *J. Power Sources.* **2005**, 150, 27.
63. Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhiani, M.; *J. Power Sources.* **2009**, 190, 241.
64. Ilie, A.; Simoes, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Martemianov, S.; *J. Power Sources.* **2011**, 196, 4965.
65. Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W.; *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, 37, 9393.
66. Qi, J.; Xin, L.; Zhang, Z.; Sun, K.; He, H.; Wang, F.; Chadderdon, D.; Qiu, Y.; Liang, C.; Li, W.; *Green Chem.* **2013**, 15, 1133.
67. Han, X.; Chadderdon, D. J.; Qi, J.; Xin, L.; Li, W.; Zhou, W.; *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, 39, 19767.
68. Gomes, J.; Tremiliosi-Filho, G.; *Electrocatalysis.* **2011**, 2, 96.
69. Gomes, J. F.; Gasparotto, L. H. S.; Tremiliosi-Filho, G.; *Physical Chemistry Chemical Physics.* **2013**, 15, 10339.
70. Oliveira, V. L.; Tremiliosi-Filho, G.; *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2013**, 703, 56.
71. Oliveira, V. L.; Tremiliosi-Filho, G.; *Electrochimica Acta.* **2014**, 117, 255.
72. Bott-Neto, J. L.; Tremiliosi-Filho, G.; *Journal of Elect.Chem.* **2014**, 735, 57.
73. Kwon, Y.; Koper, M. T. M.; *ACS Catalysis.* **2012**, 2, 759.
74. Kwon, Y.; Koper, M. T. M.; *Analytical Chemistry.* **2010**, 82, 5420.
75. Jeffery, D. Z.; Camara, G. A.; *Electrochemistry Communications.* **2010**, 12, 1129.
76. Martins, C. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A.; *Electrochimica Acta.* **2011**, 56, 4549.
77. Ferreira JR, R. S.; Janete Giz, M.; Camara, G. A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2013**, 697, 15.

78. Fernández, P. S.; Camara, G. A.; *Electrochimica Acta*. **2013**, 98, 25.
79. Ferreira, E. Desenvolvimento de uma célula a combustível direto. **2015**.
128. UnB, Brasília
80. Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T.; *Fuel Cells*. **2005**, 5, 187.
81. Xing, B.; Savadogo, O.; *Electrochem. commun.* **2000**, 2, 697.
82. Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K.; *Journal of Membrane Science*. **2011**, 377, 1.
83. 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.
84. Ye, S. CO-tolerant Catalysts. In: ZHANG, J. (Ed.). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Springer London, 2008. 759.
85. Yaldagard, M.; Jahanshahi, M.; Seghatoleslami, N.; *World J. Nano Sci. Eng.* **2013**, 3, 121.
86. Lobato, J.; Rodrigo, M. A.; Linares, J. J.; Scott, K.; *J. Power Sources*. **2006**, 157, 284.
87. Mathias, M. F.; Roth, J.; Fleming, J.; Lehnert, W. In Handbook of Fuel Cells; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010.
88. Nascimento, A. P.; Linares, J. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 509.
89. Antunes, R. A.; de Oliveira, M. C. L.; Ett, G.; Ett, V.; *J. Power Sources*. **2011**, 196, 2945.
90. Karimi, S.; Fraser, N.; Roberts, B.; Foulkes, F. R.; *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 2012, 1.
91. Bona, I.A.T; Sarkis, J.E.S.; Salvador, V.R.L.; *Quim. Nova*. **2007**, 30, 785.
92. Oliveira, W.; Miotti, R.D.; Maia, A.S.; Paulino, I.S.; *Quim. Nova*. **2002**, 25, 762.
93. McLaren, A. C. *Transmission electron microscopy of minerals and rocks*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Canberra, Australia, 1991.
94. Salgado, J. R. C.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R. ; *J. Power Sources* **2004**, 138, 56.
95. Su, L.; Jia, W.; Li, C.-M.; Lei, Y. ; *ChemSusChem* **2014**, 7, 361.
96. Ball, S.; Sharman, J.; Harkness, I. ; *Platin. Met. Rev.* **2011**, 55.
97. Liu, Z.; Ma, L.; Zhang, J.; Hongsirikarn, K.; Jr., J. G. G. ; *Catal. Rev.* **2013**,

- 55, 255.
98. Linares, J. J.; Rocha, T. A.; Zignani, S.; Paganin, V. A.; Gonzalez, E. R. ;*Int. J. Hydrogen Energy*. **2013**, *38*, 620.
99. Rakhtsaum, G. ;*Platin. Met. Rev.***2013**, *57*, 202.
100. Anres, P.; Gaune-Escard, M.; Bros, J. P.; Hayer, E. ;*J. Alloys Compd.***1998**, *280*, 158.
101. Staunton, J.; Weinberger, P.; Gyorffy, B. L. ;*J. Phys. F Met. Phys.***1983**, *13*, 779.
102. Darling, A. S.; Mech E., A. M. I. ;*Platin. Met. Rev.***1963**, *7*, 96.
103. Lu, H.; Dong, B.; Wang, S.; Zhao, L.; Xu, Z.; Wan, L.; Li, J. ;*Phys. status solidi*. **2012**, *209*, 2157.
104. Gu, Z.; Balbuena, P. B. ;*J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 9783.
105. Lee, M. J.; Kang, J. S.; Kang, Y. S.; Chung, D. Y.; Shin, H.; Ahn, C.-Y.; Park, S.; Kim, M.-J.; Kim, S.; Lee, K.-S.; Sung, Y.-E. ;*ACS Catal.***2016**, *6*, 2398.
106. Wakisaka, M.; Mitsui, S.; Hirose, Y.; Kawashima, K.; Uchida, H.; Watanabe, M. ;*J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 23489.
107. Camara, G. A.; Gomes, J. F.; Bergamaski, K.; Texeira-Neto, E.; Nart, F. G.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2008**, 617, 171.
108. Mailard, F.; Savinova, E. R.; Stimming, U.; *J. Electroanal.* **2007**, 599, 221.
109. Garcia, A. C.; Caliman, J.; Ferreira, E. B.; Tremiliosi-Filho, G.; Linares, J. J. ;*ChemElectroChem*. **2015**, *2*, 1036.
110. Lee, S.; Kim, H. J.; Choi, S. M.; Seo, M. H.; Kim, W. B. ;*Appl. Catal. A Gen.***2012**, *429–430*, 39.
111. Garcia, A. C.; Birdja, Y. Y.; Tremiliosi-Filho, G.; Koper, M. T. M. ;*J. Catal.***2017**, *346*, 117.
112. Zalineeva, A.; Baranton, S.; Coutanceau, C. ;*Electrochim. Acta.* **2015**, *176*, 705.
113. Garcia, A. C.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B.; Tremiliosi-Filho, G. ;*ChemElectroChem*. **2017**, doi:10.1002/celc.201600742.
114. Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D. ;*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **1972**, 1396.
115. Lee, S.; Kim, H. J.; Lim, E. J.; Kim, Y.; Noh, Y.; Huber, G. W.; Kim,

- W. B. ;*Green Chem.***2016**, 18, 2877.
116. Kim, H. J.; Choi, S. M.; Green, S.; Tompsett, G. A.; Lee, S. H.; Huber, G. W.; Kim, W. B. ;*Appl. Catal. B Environ.***2011**, 101, 366.
117. Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Chadderdon, D. J.; Li, W. ;*Appl. Catal. B Environ.***2013**, 136–137, 29.
118. Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Chadderdon, D. J.; Sun, K.; Warsko, K. M.; Li, W. ;*Appl. Catal. B Environ.***2014**, 147, 871.
119. Kwon, Y.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M. ;*ChemCatChem.***2011**, 3, 1176.
120. Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. ;*Appl. Catal. B Environ.***2012**, 119–120, 40.
121. Fordham, P.; Besson, M.; Gallezot, P. ;*Catal. Letters***1997**, 46, 195.