INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

VANESSA LUCIANE OLIVEIRA

**ESTUDOS DA ATIVIDADE DE CATALISADORES A BASE DE
NÍQUEL, SUPORTADOS EM CARBONO, PARA A
ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL.**

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos
Dezembro/2013

*Dedico este trabalho com todo o meu carinho e
admiração aos meus pais Orlando e Regina e
aos meus irmãos Wagner e Letícia pelo apoio,
força e amor incondicional durante esta
importante etapa de minha vida.*

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram de alguma forma durante o desenvolvimento desse trabalho, com discussões científicas, momentos de descontração, força e apoio. Dessa maneira, não poderia deixar de agradecer:

Ao professor Dr. Germano Tremiliosi Filho, pela orientação, oportunidade, discussões científicas, conselhos e por confiar em meu trabalho.

A Fapesp (processo 2008/11601-7) pela concessão de bolsa de doutorado e apoio financeiro no país e a Capes (processo 5444110) pela bolsa concedida no exterior.

Ao departamento de Físico-Química, assim como o Programa de Pós-Graduação, o setor de convênios, mecânica, vidraria. A todos os funcionários que foram essenciais em algum momento, e em especial a Silvia, Andreia e Gustavo por sempre serem tão solícitos e dispostos a ajudar.

Aos técnicos do laboratório Jonas, Paulo e Gabriel pela ajuda na montagem dos experimentos bem como a conversa nas horas vagas. Valdecir e Mauro pelas discussões de resultados, conselhos e apoio ao longo do trabalho.

Ao professor Valderes por ceder materiais da rota hidrotérmica para estudo e também por permitir que eu utilizasse seu laboratório para a síntese destes materiais.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au Professeur Dr. Boniface K. Kokoh pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire, laboratoire au sein duquel a été effectuée une bonne partie de ce travail. Professeur, votre pleine disponibilité, la richesse scientifique des discussions que nous avons eues, vos précieux conseils et votre amitié m'ont été d'un secours inestimable.

J'exprime toute ma gratitude et mes considérations distinguées à M. Têko W. Napporn et, Mmes Karine Servat et Cláudia Morais dudit laboratoire pour leur disponibilité et tous leurs apports au cours de mon long séjour.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous les amis que je me suis fait en France. Il s'agit en l'occurrence de Seydou, Thomas, Anna, Yaovi, Samuel, Kevin, Anthony, Mauricio, Marine, Benoit, Irène, Nuno, Son, Désiré, Pradel, Deborah, Venceslau et Jiwei ; pour la sympathie et la patience de m'avoir fait apprendre de nouveaux mots (de la langue de Molière) tous les jours au cours de ces 10 mois que j'ai passé à Poitiers. De part vos soutiens et votre amitié.

Aos colegas de grupo pelo companheirismo, respeito, ensinamentos, “hora do café” e por tornarem mais leve o trabalho de investigação. Em especial aos amigos de laboratório

Elenice, Thairo, Adriana, Amanda, Orlando, Amaury, Edvan, Bott, Nycolas, Drieli, Anieli, Pedro, Rafael, Pietro, Emilia, Mauricio, Kenia, Marcia, Jairo, Patrícia, Emerson, Cristiane, César, Nickson, Marcelo, Guilherme, Pino, Luiza pelas discussões, apoio emocional, força, risadas e a conversa nas diversas horas do café. Todos estes momentos foram muito importantes ao longo desses anos.

Aos amigos de outros laboratórios e fora da universidade: Simone, Daniella, Mari, Cláudia, Jaqueline, Lori, Fábio, Otávio, João, Kelly, José, Stênio (Tung), Koxonha, Maíra, Thayane, Washington (Cumpadi), Jesus, Vinícius, Dionísio, Paraná, Herbert (Perereca), Adriano, Adriane, Jeferson (Jeff), Wilson, Sumária.

Em especial aos amigos Fernanda, Tonimar, Flávio (Koxo), Sabrina (Sa), Daniel (Scooby), Liliane (Lili) pelos risos, apoio, discussão, choros e bobagens. Sem dúvidas, ter vocês ao longo dessa caminhada a tornou mais prazerosa e feliz. Vocês fazem parte da minha família e estarão no meu coração pra vida toda.

Aos meus familiares tias, tios, avó, avó, primos, primas, por todo apoio emocional, torcida e por entenderem meus momentos de ausência. Em especial meus pais Regina e Orlando, exemplos de coragem, determinação e perseverança, pessoas as quais eu admiro muito, pela dedicação e amor durante toda a vida e pelo constante incentivo para prosseguir na busca do meu ideal.

Aos meus irmãos Wagner e Letícia pela força, apoio constante, alegria, cumplicidade, carinho, por sempre me ajudar a encontrar o caminho certo e acreditar que sou capaz. A Daniella uma grande amiga que também se tornou indispensável, com seu carinho, conselhos e apoio. Vocês foram essenciais para o fechamento deste trabalho.

Ao meu grande amor Fabio, pelo companheirismo, amizade, amor, força e apoio. Obrigada por toda a compreensão e paciência nesta etapa difícil de finalização da tese. Não tenho dúvidas de que sem você esta caminhada seria muito mais difícil.

Finalmente, gostaria de agradecer a Deus, por todas as bênçãos que me concedeu, o que muitas pessoas chamam de sorte ou coincidência.

“Sonhe com o que você quiser. Vá para onde você queira ir. Seja o que você quiser, porque você possui apenas uma vida e nela só temos uma chance de fazer aquilo que queremos. Tenha felicidade bastante para fazê-la doce. Dificuldades para fazê-la forte. Tristeza para fazê-la humana. E esperança suficiente para fazê-la feliz.”

Clarice Lispector

Sumário

Resumo.....	8
Abstract.....	9
Lista de Figura.....	10
Lista de Tabelas.....	14
Lista de abreviaturas e siglas.....	15
Capítulo I Fundamentação Teórica.....	16
1.1 Aspectos gerais.....	17
1.2 Oxidação do glicerol	20
1.2.1 Células a Combustível de glicerol.....	20
1.2.2 Produtos de reação do glicerol.....	23
1.3 Oxidação de álcoois em eletrodos a base de níquel.....	25
Capítulo II. Objetivos.....	30
2 Objetivos.....	31
Capítulo III Materiais e Métodos.....	32
3.1 Síntese dos catalisadores de níquel Ni/C.....	33
3.1.1 Análise de Temperatura Programada de Redução (TPR).....	33
3.1.2 Método de impregnação redução.....	33
3.1.2 Método hidrotérmico seguido de impregnação.....	33
3.1.4 Método Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP).....	35
3.2 Difractometria e Energia Dispersiva de Raios X (DRX e EDX).....	36
3.3 Análises Termogravimétricas (TGA).....	36
3.4 Experimentos eletroquímicos.....	37
3.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	39
3.6 Espectroscopia de Refletância de Infravermelho in situ (FTIR e SPAIR).....	39
3.7 Espectrometria de Massas (MS).....	40
Capítulo IV. Materiais de níquel em diferentes suportes de carbono.....	41
4.1. Análise de TPR.....	42
4.2 Caracterização física	43
4.3 Caracterização eletroquímica.....	46
4.3.1 Estudos das regiões de hidróxido e oxihidróxido de níquel.....	46
Capítulo V. Anodos de MNi/C suportados em carbono Vulcan- XC.....	51

5.1. Análise de TPR	52
5.2 Caracterização física	53
5.3 Experimentos eletroquímicos.....	56
5.3.1 Estudos dos materiais FeNi/C, CoNi/C e FeCoNi/C na região de oxihidróxido de níquel.....	56
Capítulo VI. Estudo da oxidação de glicerol em condições controladas.....	62
6.1 Efeito da velocidade de varredura.....	63
6.2 Efeito da temperatura.....	66
6.3 Efeito da concentração de NaOH.....	68
6.4 Efeito da concentração do glicerol.....	69
Capítulo VII. Análise dos produtos formados na oxidação do glicerol.....	74
7.1 Espectroscopia de Refletância de Infravermelho in situ	75
7.2 Estudo dos subprodutos formados na oxidação de glicerol por HPLC.....	81
7.3 Espectrometria de Massas	84
Capítulo VIII. Conclusões.....	87
Perspectivas Futuras.....	90
Produção Científica resultante deste trabalho.....	91
Referências.....	93

Resumo

Catalisadores de Ni suportados em carbono foram sintetizados por diferentes rotas e avaliados frente a oxidação de glicerol em meio alcalino. O método de impregnação química, seguido de um tratamento térmico em uma atmosfera redutora de H_2 por 2 horas, foi escolhido por fornecer um material mais ativo, e através deste método materiais como CoNi, FeNi, FeCoNi contendo 20% de metal foram sintetizados. As amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA-DTA) e Difração de Raios X (XRD) para verificar a quantidade de metal e tamanho de cristalito médio, respectivamente. Ensaios eletroquímicos de Voltametria Cíclica (CV) foram realizados para avaliar a atividade eletroquímica dos catalisadores frente a reação de oxidação do glicerol. Os resultados demonstram que a espécie oxihidróxido de níquel β -NiOOH foi a espécie catalítica ativa frente a oxidação de glicerol em meio alcalino. Como a formação de oxihidróxidos de cobalto e ferro ocorrem em potenciais mais baixos que o níquel, estes elementos adicionaram mudanças no perfil observado para o Ni/C. Estudos em condições controladas também foram feitos através de Voltametria Cíclica. O processo de oxidação do glicerol foi influenciado pela velocidade de varredura, temperatura e concentração do NaOH e glicerol. A relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura corresponde a um processo controlado por difusão. Verificou-se que ambos os I_{pico} e E_{pico} são fortemente dependentes da concentração do glicerol. Em um potencial selecionado, experimentos de cronoamperometria foram realizados e os produtos de reação analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A conversão do glicerol bem como a seletividade dos produtos formados depende da composição do catalisador. A distribuição de produtos foi correlacionada com os dados de espectroscopia de infravermelho (FTIR), os quais suportam o mecanismo de reação proposto.

Abstract

Carbon supported nickel nanomaterials were synthesized by different routes and evaluated toward the oxidative transformation of glycerol in alkaline medium. The impregnation method, followed by heat-treatment in reducing H₂ atmosphere for 2 hours, was chosen by providing a more active material. This method was used to prepare catalysts with metal loadings of 20 wt. %, such as CoNi/C, FeNi/C and FeCoNi/C. Physical characterizations of the materials were performed by using Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis (TGA-DTA) and X-Ray Diffraction (XRD) to determine their metallic load and the crystallite size, respectively. Cyclic voltammetry was mainly used to evaluate the electrochemical activity of the catalysts for glycerol oxidation reaction. The results demonstrated that nickel oxy-hydroxide, β -NiOOH, is the active catalytic specie for the glycerol oxidation reaction in alkaline medium. Since the formation of cobalt and iron oxy-hydroxides occurs at lower potentials than those of nickel, amounts of cobalt and iron were added to modify the Ni material. Studies under several well defined experimental conditions were performed by Cyclic Voltammetry. The process of glycerol oxidation was influenced by the scan rate, temperature, glycerol and NaOH concentration. The linear relationship between the peak current density and square root of scan rate corresponds to a diffusion-controlled process for glycerol oxidation on Ni/C. It was found that both the I_{peak} and E_{peak} are strongly depending on the glycerol concentration. In a selected potential chronoamperometry experiments were carried out and the glycerol oxidation products on the Ni-based anodes were analyzed by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). The glycerol conversion depends on the catalyst composition and the distribution. The products were correlated with those identified by infrared reflectance spectroscopy, which supported the simplified mechanism proposed.

Lista de Figura

Figura 1- Produção do biodiesel: reação de transesterificação.....	18
Figura 2 - Processos de conversão catalítica do glicerol para produtos químicos úteis.....	19
Figura 3 - (a) Princípio esquemático de uma célula a combustível alimentada com H_2 . (b) Princípio esquemático de uma célula a combustível de glicerol (DGFC).....	21
Figura 4 - Mecanismo da oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt em meio alcalino.....	24
Figura 5 - Estrutura das diferentes espécies de níquel, c_o = parâmetro de rede e a_o = ângulo. (a) $\alpha Ni(OH)_2$, (b) $\beta Ni(OH)$, (c) $\beta NiOOH$	27
Figura 6 - Equipamentos utilizados na síntese (a) Autoclave com volume de 40 mL (b) Esquema do forno utilizado para a síntese de amostras.....	34
Figura 7. Modelo esquemático do método USP.....	35
Figura 8 - Modelo esquemático do processo de formação de partículas pelo método USP.....	36
Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada para estudo de atividade dos materiais frente à oxidação de glicerol.....	38
Figura 10 - Célula eletroquímica de dois compartimentos utilizada para oxidação de glicerol e posterior análises de HPLC.....	38
Figura 11: Perfis de TPR para materiais sintetizados pelo método impregnação/redução (Ni/C_{vulcan}) e hidrotérmico ($Ni/C_{hidrotérmico}$).....	42

Figura 12 - Difractogramas de raios X obtidos para materiais de Ni/C sintetizados por métodos diferentes.....	43
Figura 13 - Análise de TGA dos catalisadores baseados em níquel obtidos por métodos de síntese diferentes (a) <i>via</i> impregnação, (b) hidrotérmica e (c) USP, realizados com uma rampa de temperatura de 5 °C min ⁻¹ da temperatura ambiente até 800 °C.....	45
Figura 14 - Imagem de TEM do material Ni/C obtido via (a) hidrotérmica (b) USP e (c) impregnação.....	46
Figura 15 - Voltamograma cíclico da amostra Ni/C (via impregnação), solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura = 20 mV s.....	47
Figura 16. Voltamogramas dos materiais Ni/C em 0,1 mol L ⁻¹ NaOH sem e na presença de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ , 50 mV s ⁻¹ <i>via</i> (a) hidrotérmica, (b) USP e (c) impregnação.....	50
Figura 17: Perfis de TPR para materiais sintetizados pelo método da impregnação sem posterior tratamento térmico. (a) materiais monometálicos (b) materiais bi e tri metálicos.....	53
Figura 18 - Difractogramas de DRX para catalisadores baseados em níquel obtidos via método de impregnação. Os símbolos representam: (□) Ni, (■) NiO, (●) FeNi, (○) CoNi.....	54
Figura 19 - Análise de TGA dos catalisadores baseados em níquel obtidos <i>via</i> impregnação, realizados com uma rampa de temperatura de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 900 °C. (a) Ni/C, (b) CoNi/C, (c) FeNi/C e (d) FeCoNi/C.....	55

Figura 20 - Voltamogramas dos materiais baseados em níquel em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH sem e com a presença de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 50 mV s^{-1} , (a) Ni/C, (b) CoNi/C, (c) FeNi/C e (d) FeCoNi/C.....	58
Figura 21 - Curvas de polarização e potência em diferentes temperaturas da DGFC, ânodo FeCoNi/C e combustível com solução aquosa de 2 mol L^{-1} NaOH + 1 mol L^{-1} glicerol.....	61
Figura 22 – (a) Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 mV s^{-1}), na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) relação da I_p em função de $v^{1/2}$ (c) relação $\log i$ em função de $\log v$	64
Figura 23 – (a) Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30 mV s^{-1}), na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) relação $\log i$ em função de $\log v$	65
Figura 24 - (a) Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol, coletado em várias temperaturas (2, 5, 10, 20, 30 e $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$). (b) relação de $\log i$ em função de T^{-1}	67
Figura 25 - Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol e diferentes concentrações de NaOH (0,1; 0,5; 0,6; 0,75 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) relação da I_p em função da [NaOH].....	68
Figura 26 - Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e diferentes concentrações de glicerol (5, 10, 25, 50, 100 mmol L^{-1}), na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	70
Figura 27 – (a) gráfico da E_p em função [glicerol] (b) relação i_p em função [glicerol].....	71

Figura 28 – (a) Voltamogramas do Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + 0,005 mol L⁻¹ de glicerol, coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30 mV s⁻¹), na 73 temperatura de 20 °C. (b) relação log i em função de log v.

Figura 29 - Espectros de SPAIRs *in situ* de em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH na presença de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol, 1mVs⁻¹ (a) Ni/C (b) CoNi/C (c) FeNi/C (d) FeCoNi/C..... 76

Figura 30 - Espectros de FTIR *in situ* de padrões dos produtos reacionais: formato, glicerato, glicolato, oxalato, tartronato..... 78

Figura 31 - Espectros de FTIR *in situ* dos materiais baseados em níquel *via* impregnação, em uma solução alcalina, 1 mol L⁻¹ de NaOH na presença de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol, em 1,5 V vs. RHE por 2 horas. (a) Ni/C (b) CoNi/C (c) FeNi/C (d) FeCoNi/C..... 79

Figura 32 - Espectro de UV–Vis para uma solução de glicerol preparada em água ultrapura (linha sólida) e em NaOH (linha pontilhada)..... 81

Figura 33 – Cromatogramas de padrões que podem ser formados na reação de oxidação do glicerol sobre eletrodos baseados em níquel, em solução 1 mol L⁻¹ NaOH..... 82

Figura 34 – Espectrometria de massa de produto de reação correspondente a glicolato obtido durante eletrólises com longo tempo de duração do glicerol em meio alcalino..... 85

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Alguns resultados de Célula a Combustível de glicerol (DGFC), investigada por vários grupos.....	22
Tabela 2 - Valor comercial para alguns compostos obtidos por oxidação de glicerol.....	25
Tabela 3 - Diferentes condições para a configuração da célula (membrana/eletrodo).....	60
Tabela 4 - Oxidação eletrocatalítica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol em 1 mol L^{-1} NaOH, no potencial de 1.5 V vs. RHE , utilizando-se de materiais a base de níquel.....	83

Lista de abreviaturas e siglas

AO - Ácido oxálico
DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell
DGFC - Célula a Combustível de Glicerol -
DHA - Dihidroxiacetona
DRX - Difractometria de Raios X
EDX - Energia Dispersiva de Raios X
FTIR - Espectroscopia de refletância de infra-vermelho in situ
GA - Ácido glicérico
GLAD - Gliceraldeído
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MA - Ácido mesoxálico
MS - Espectrometria de Massas
PROBIODIESEL - Programa Brasileiro de Biocombustível
RHE - Eletrodo Reversível de Hidrogênio
SPAIRS - Single Potential Alteration IR Spectroscopy
TA - Ácido Tartrônico
TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA - Análises Termogravimétricas
TPR - Análise de Temperatura Programada de Redução
USP - Ultrasonic Spray Pyrolysis
VC - Voltametria Cíclica
 ΔH^* -Energia de ativação
 E_{pico} Potencial de pico
 I_{pico} - Corrente de pico

- Capítulo I –

Fundamentação Teórica

1.1 Aspectos gerais

O rápido avanço da industrialização e do crescimento econômico tem elevado expressivamente a demanda por energia, a maioria derivada de combustíveis fósseis. Entretanto, a reserva limitada destas fontes não renováveis leva muitos pesquisadores a procurar novos recursos energéticos que possam ser produzidos por fontes de matérias primas renováveis.

Diante disso, o biocombustível surgiu como uma fonte sustentável de combustível e é considerado uma importante forma de progresso tecnológico por limitar a emissão de gases do efeito estufa diminuindo a poluição. Visando essa nova alternativa de energia, foi criado no Brasil o Programa Brasileiro de Biocombustível (PROBIODIESEL) com o intuito de substituir gradualmente o diesel de petróleo por biodiesel. Em 2004, o governo federal implementou a produção brasileira de biodiesel e a partir de 2008, caminhões e ônibus começaram a utilizar uma porcentagem de biodiesel, feito com óleos vegetais ou gordura animal, adicionado ao tradicional diesel de petróleo. No início foram 2 % e a partir de 2010 a presença do combustível renovável e menos poluidor subiu para 5 %, com o avanço do PROBIODIESEL. Entretanto, com a produção crescente apareceu um problema, o volume de glicerol gerado (coproduto da síntese do biodiesel), cerca de 10 % do volume de biodiesel, tornou-se enorme e muito acima da demanda. Hoje a produção de biodiesel é de aproximadamente 2,75 bilhões de litros/ano e a produção estimada para 2020 é de 14,3 bilhões de litros/ano. Cerca de 260 mil toneladas de glicerol são produzidos atualmente, apenas como coproduto do biodiesel. Esse volume é quase sete vezes superior à demanda, estimada em cerca de 40 mil toneladas. No panorama mundial, a Argentina, com 3,3 bilhões de litros/ano, tornou-se em 2011 o maior produtor mundial de biodiesel, superando os Estados Unidos (3,1 bilhões de litros) e a Alemanha (2,4 bilhões de litros), segundo informações da Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio), entidade que detém entre 60 % e 70 % da capacidade instalada de biodiesel no país [1,2].

Para aumentar a rentabilidade da produção de biodiesel, é essencial criar métodos para utilização de seus subprodutos [3]. O processo predominante da produção de biodiesel no Brasil inclui a reação de transesterificação que consiste na reação química entre gordura animal, ou óleo vegetal, e álcool (metanol ou etanol) na presença de catalisador [1]. Esta reação tem como subproduto o glicerol conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1- Produção do biodiesel: reação de transesterificação.

O glicerol é líquido, não tóxico, biodegradável, reciclável, quimicamente estável, além de ser um material de partida para inúmeros produtos químicos de alto valor [4–8] tais como dihidroxiacetona (DHA) e ácido tartrônico (TA). Algumas das suas aplicações promissoras incluem: a produção de produtos de química fina, carbonatação do glicerol, aditivos de combustíveis, produção de hidrogênio, gás de síntese (syngas), desenvolvimento de células a combustível operando diretamente com glicerol (DGFC) e produção de etanol ou metanol [1,6,7,9].

A conversão deste composto em produtos de valor agregado não envolve somente a questão econômica da produção de biodiesel, mas também reduz os impactos ambientais deste processo. Na Figura 2 estão apresentados alguns processos de conversão catalítica do glicerol para produtos químicos úteis.

Em relação a oxidação de glicerol, pode-se dizer que é um processo complexo com várias etapas e diferentes rotas, dependendo dos materiais e das condições experimentais utilizadas na sua eletro-oxidação [10]. No entanto, a densidade de energia teórica envolvida é da ordem de 5 kWh kg^{-1} e envolve um grande número teórico de elétrons (14 elétrons / molécula glicerol) [6,10–12], o que significa que a sua oxidação pode ser duplamente motivada quando empregada em uma célula combustível direta de glicerol (DGFC), que pode operar como uma fonte de energia elétrica alternativa e renovável, bem como um reator para a cogeração de produtos químicos de valor agregado [13–17].

Figura 2 - Processos de conversão catalítica do glicerol para produtos químicos úteis.

Fonte: C.-H.C. Zhou, J.N. Beltrami, Y.-X. Fan, G.Q.M. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals., **Chemical Society Reviews**. v.37, n., p.529, 2008.

1.2 Oxidação do glicerol

1.2.1 Células a Combustível de glicerol

Muitos dos trabalhos sobre a viabilidade de sistemas metálicos nobres têm sido realizados para células a combustível. A Figura 3 apresenta esquemas da estrutura da célula bem como dos princípios de funcionamento. Em geral, uma célula a combustível é um dispositivo que requer eletrocatalisadores no ânodo para oxidar o combustível, produzindo elétrons e prótons, e no cátodo para a redução de oxigênio e consumo dos prótons e elétrons. No lado do ânodo, o desafio consiste em catalisar eficientemente a oxidação de hidrogênio ou combustíveis oxigenados, tal como o metanol, etanol, glicerol ou ácido fórmico.

Os materiais eletrocatalíticos mais ativos são tipicamente constituídos por metais de transição, especialmente aqueles caros como a platina (Pt), nanoparticulados e de difícil viabilização em larga escala. Estudos em catálise heterogênea, bem como eletrocatalise demonstraram que Pt ou outros metais do grupo VIII, suportados em carbono, podem levar a oxidação do metanol, etanol e outros polióis, entretanto, suas atividades são fortemente influenciadas pelas condições da reação e do meio reacional [18,19]. Muitos trabalhos discutem um mecanismo bifuncional onde um metal modificador é adicionado ao metal nobre para promover a oxidação de espécies que ajudam a remover o CO adsorvido e outros intermediários e produtos da incompleta oxidação do álcool [14,20–22]. Estanho (Sn) e rutênio (Ru) têm sido descritos na literatura como modificadores benéficos para catalisadores de Pt para oxidação de biomassa, ajudando a promover a atividade catalítica e o decréscimo de intermediários adsorvidos [15,18,23,24].

Para a célula à combustível de glicerol eletrodos de metais nobres tais como Pt, Au e Pd vem sendo estudados [8,25–32]. A distribuição de produtos e a atividade da oxidação do glicerol são fortemente dependentes do pH e do catalisador [6,17]. Para os eletrodos de Au e Pt, à medida que o pH da solução é aumentado, a oxidação do glicerol torna-se significativamente mais rápida sobre ambos, indicando uma reação mais lenta em meio ácido [6]. Além desse efeito cinético, o estudo em meio básico é motivado também por causa do efeito de diminuição do envenenamento do catalisador no eletrólito e conversões mais elevadas do álcool [14,15,33]. Acredita-se que isso possa estar relacionado com a acidez dos grupos OH do glicerol, que em meio básico leva a formação de espécies de glicerol desprotonadas (alcóxidos) com uma significativa reatividade [17].

Figura 3 - (a) Princípio esquemático de uma célula a combustível alimentada com H_2 . (b) Princípio esquemático de uma célula a combustível de glicerol (DGFC).

(b) ***Célula à Combustível Direta de Glicerol***

Vale ressaltar ainda, que trabalhando em meio alcalino há a possibilidade de se utilizar materiais não nobres como já realizados frente a oxidação de metanol e etanol [34–36]. Na tabela 1 são apresentados alguns dos materiais utilizados em DGFC, bem como as condições de uso e seu desempenho.

Tabela 1 - Alguns resultados de Célula a Combustível de Glicerol (DGFC), investigada por vários grupos.

Ânodo	Densidade de potência (mWcm ⁻²)	Temperatura (°C)	Condições	Referência
PtRu	7	50	1 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[37]
Au/C	50	80	6 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[38]
Pd/C	80	80	2 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[18]
Pt/C	120	80	2 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[13]
Pd(NiZn)/C	120	80	2 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[39]
PtCo/CNT	140	80	2 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[40]
Pt/C	180	80	6 mol L ⁻¹ KOH 1 mol L ⁻¹ glicerol	[38]
PtCo/CNT	270	80	6 mol L ⁻¹ KOH 3 mol L ⁻¹ glicerol	[40]

O desenvolvimento da DGFC é limitado pela complexidade da sua reação de oxidação, ou seja, este poliál apresenta um mecanismo de reação complexo devido à presença de ligações C-C que pode se romper dependendo da superfície eletródica e do eletrólito

suporte, podem exibir uma variedade de rotas reacionais com distintos intermediários ativos e produtos finais, capazes de envenenar os catalisadores metálicos e reduzir a capacidade catalítica dos mesmos, podendo ou não apresentar um bom desempenho eletroquímico e rendimento energético. Dessa forma, muitos estudos precisam ser realizados na busca de novos catalisadores eficientes que promovam a oxidação completa do álcool a CO_2 , além de estudos para identificação da distribuição de produtos formados na oxidação parcial do glicerol em diferentes eletrodos e potenciais.

1.2.2 Produtos de reação do glicerol

Embora a literatura envolvendo a oxidação de glicerol seja escassa, se comparada a outros álcoois como metanol e etanol, alguns autores têm identificado produtos da incompleta oxidação em meio básico e ácido. De um modo geral, íons hidroxipiruvato, glicerato, mesoxalato, glicolato, tartronato, oxalato, formato e dihidroxiacetona são os principais produtos observados durante a reação de oxidação do glicerol em meio alcalino em eletrodos nobres (Figura 4) [16,17,27–29,33]. Em eletrodo de Pt, o principal produto descrito na literatura, é o ácido glicérico produzido via gliceraldeído [17]. Este ácido também é o produto da oxidação primária em eletrodos de Au/C (100% de seletividade) [31] podendo ser oxidado a ácido glicólico e ácido fórmico em elevados potenciais (aproximadamente 0,8 V *vs.* RHE), produzindo densidades de corrente elevadas [10,17]. Em catalisadores de PtBi com o controle das condições de reação, particularmente o pH da solução, verifica-se alta seletividade para dihidroxiacetona [16,41–43], gliceraldeído [44] e ácido hidroxipirúvico [45].

Recentemente, Gomes, J. F e Tremiliosi-Filho, G. [6], através de resultados de FTIR em meio básico, indicam a formação de dihidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico e CO_2 como produtos de reação em eletrodos de Au e ácidos tartrônico, glicólico, glioxálico, fórmico e CO_2 em eletrodos de Pt.

Ferreira Jr. et al [46], observaram a oxidação de glicerol em meio alcalino sobre eletrodepósitos de Pd-Rh. Os principais produtos identificados foram o gliceraldeído, glicerato, glicolato, oxalato e carbonato que é dependente da concentração de espécies OH^- , indicando uma mudança de pH local, na interface eletrodo/solução.

Figura 4 - Mecanismo da oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt em meio alcalino.

Fonte: Y. Kwon, K.J.P. Schouten, M.T.M. Koper, Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes, ChemCatChem. v.3, n.7, p.1179, 2011.

Estes derivados oxigenados de glicerol (glicerato, tartronato, hidroxipiruvato, DHA, oxalato, mesoxalato) têm um mercado muito limitado, porque eles são produzidos atualmente por meio de processos caros [47], os quais são muitas vezes conduzidos utilizando-se de quantidades estequiométricas de oxidantes, como por exemplo, permanganato, ácido nítrico ou ácido crômico, e estas vias implicam a produção de significativa quantidade indesejada de subprodutos [5]. O valor de alguns destes compostos que, como descrito acima, são obtidos através da oxidação do glicerol está apresentado na Tabela 2. Vale ressaltar que o valor atual para o glicerol bruto e purificado é de 0,3 US\$/Kg e 0,6 US\$/Kg, respectivamente [2].

Além disso, a escolha da reação em meio alcalino permite a utilização de uma carga maior de metal não nobre ou até mesmo eletrodos destes metais tais como níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe), diminuindo o custo do sistema. Estudos voltados à identificação e distribuição de produtos formados em diferentes eletrodos e potenciais também são extremamente necessários para o entendimento do mecanismo da reação da oxidação do glicerol.

Tabela 2 - Valor comercial para alguns compostos obtidos por oxidação de glicerol

Produto	Preço	Aplicação
Dihidroxiacetona (DHA)	5,14 US\$/ Kg	- Cosméticos; - Fabricação de protetores solares.
Gliceraldeído (GLAD)	77,1 US\$/ g	-Pode ser facilmente convertido a DHA
Ácido glicérico (GA)	315,50 US\$/ g	- É oxidado para obtenção de TA e MA; - Solventes.
Ácido glicólico	800 US\$/ Kg	- Tratamento dermatológico; - Intermediador de sínteses orgânicas
Ácido tartrônico (TA)	404 US\$/ Kg	- Uso farmacêutico e -Tratamento para obesidade e osteoporose.
Ácido oxálico (OA)	892 US\$/ Kg	- Produto anti-tártaro; - branqueamento e curtição industrial de couro; - Eliminação de ferrugem em metais, mármore e outras pedras.
Ácido fórmico	106 US\$/ L	- Obtenção de CO; - Produção ácido oxálico; - Processamento de couro.
Ácido mesoxálico (MA)	5,50 US\$/ g	- Terapia de diabetes; - Síntese de produtos de química fina e novos polímeros; - Agente quelante.
Ácido Hidroxi-pirúvico	954,00 US\$/ g	- utilizado em sínteses biológicas

1.3 Oxidação de álcoois em eletrodos a base de níquel

A oxidação eletroquímica dos metais não nobres do bloco d (Ni, Co e Fe) tem uma grande importância devido suas numerosas aplicações [48]. Catalisadores a base de níquel tem elevada atividade, preço competitivo, excelentes propriedades físico-químicas, simplicidade de preparação e tem demonstrado longos tempos de estabilidade em meio fortemente alcalino [34,35,49]. Ao longo dos anos, estes materiais têm recebido considerável atenção como resultado de sua utilização em diversas aplicações, como baterias [50], célula a combustível [4], capacitores [51], sensores [52] e catalisadores para várias reações eletroquímicas [34,35,49,53–60]. Em todas estas aplicações, a superfície dos materiais de níquel influenciam o desempenho, atividade, eficiência e estabilidade.

Diante disso, o entendimento da superfície da camada de óxido/hidróxido que cobre frequentemente a superfície dos eletrodos de níquel é essencial para estabelecer uma relação entre a composição do eletrodo e seu desempenho eletrocatalítico [34,35,61]. Em meio alcalino, Ni sofre oxidação para α -Ni(OH)₂ em potenciais de $0,0 \leq E \leq 0,5$ V *vs* Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE), nesta região de potenciais, este processo é reversível e α -Ni(OH)₂ pode ser reduzido eletroquimicamente a Ni metálico. Ao aplicar um potencial de $0,5 < E < 1,3$ V *vs*. RHE, α -Ni(OH)₂ sofre conversão irreversível para β -Ni(OH)₂. Acima de $E > 1,3$ V verifica-se a oxidação reversível de β -Ni(OH)₂ para NiOOH (β -NiOOH). Este óxido superior, NiOOH, vem sendo relatado como uma fase eletroquimicamente ativa para a oxidação de compostos orgânicos, como glicose e glicerol [34–36,52,57,62–64]. As estruturas das principais espécies de níquel, formadas no intervalo de potencial de 0,0 e 1,6 V *vs*. RHE, estão apresentadas na Figura 5.

Um mecanismo geral para a conversão de alcoóis para aldeídos ou cetonas em eletrodos de Ni, foi proposto por Fleischmann et al. [57]; as equações 1 e 2 ilustram este mecanismo para a oxidação de compostos orgânicos (alcoóis, aminas, ácido oxálico, etileno glicol, glicose, etc).

A primeira equação (1) envolve a transformação eletroquímica do níquel para espécies com numero de oxidação mais elevado, com um rápido equilíbrio. Posteriormente, a espécie de níquel formada NiOOH promove a oxidação do composto orgânico em uma etapa lenta e

determinante da reação. Verifica-se, portanto, que não se trata de um mecanismo envolvendo uma transferência de elétrons direta entre o composto orgânico e o anodo.

Figura 5 - Estrutura das diferentes espécies de níquel, c_0 = parâmetro de rede e a_0 = ângulo. (a) $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$, (b) $\beta\text{Ni}(\text{OH})$, (c) βNiOOH .

Fonte: Alsabet, Mohammad. **Comprehensive study of the electrochemical formation of thin oxide layers on nickel and the electrochemical reduction of monolayer oxides on platinum.** 2010.217 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Departamento de Química da Universidade de Queen's, Kingston, 2010.

Para todos os compostos orgânicos, descritos acima, o processo de oxidação é controlado por difusão [57] e obedece a relação de Randles-Sevcik [65]:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \sqrt{D} C^b \sqrt{v} \quad (3)$$

Onde i_p é a densidade de corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos no processo, A é a área da superfície geométrica do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração da espécie no seio da solução e v é a velocidade de varredura. Esta equação está ajustada para quando a temperatura é de 25 °C. De acordo com esta equação, a relação entre a I_p com $v^{1/2}$ é linear [52,55,62].

Caso a relação observada entre a I_p com v siga a linearidade, o processo é então controlado por adsorção e segue a equação de Adsorção de Langmuir [65]:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A Q}{4RT} v \quad (4)$$

Onde F é a constante de Faraday, Q a carga, R a constante de gases e T a temperatura. Vale ressaltar que estas relações são de extrema importância para entender o processo de oxidação bem como o mecanismo de reação envolvido.

Asgari et al.[63], relatam que a adição de elementos como o cobalto, nos materiais de níquel tem mostrado bons resultados, promovendo a oxidação do hidróxido de níquel a potenciais mais baixos influenciando assim na atividade e estabilidade dos materiais. Nakamura et al. [66], mostram que a adição de Fe favorece a oxidação de alcoóis como o etanol, na ordem $\text{FeCoNi/C} > \text{FeNi/C} > \text{CoNi/C}$.

Tehrani R. M. A. e Ghani S. A. [52] mostram que a oxidação de glicerol em níquel hexagonal sobre eletrodos de grafite modificados, é devido a formação de NiOOH . Esta reação é influenciada pela velocidade de varredura da voltametria e concentração do glicerol. Ainda neste mesmo trabalho, indica-se a possível formação de produtos como gliceraldeído, dihidroxiacetona, glicerato, oxalato, hidroxipiruvato e ácido cetomalônico sobre os eletrodos de níquel, entretanto nenhuma técnica para a identificação destes foi realizada. Estes derivados oxigenados do glicerol (glicerato, tartronato, hidroxipiruvato e íons mexalatos) tem um alto valor no mercado porque são produzidos por processos caros até o momento.

Dessa forma, a seletiva oxidação eletrocatalítica para a conversão de glicerol em produtos comerciais valiosos, tais como, dihidroxiacetona (DHA), gliceraldeído e ácido glicérico, é considerada com particular interesse. Além disso, a compreensão em nível fundamental de intermediários da reação ainda está incompleta [6,8,11,46,52]. Entender estas reações e a formação de intermediários requer a combinação da voltametria com técnicas espectroscópicas e cromatográficas. Neste contexto, no presente trabalho foi proposto o

estudo da eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino sobre ânodos baseados em níquel nanoparticulados, bem como a distribuição dos seus produtos de reação. Utilizou-se de técnicas de voltametria cíclica (CV) para verificar a superfície do material e a oxidação do álcool, sob condições experimentais bem controladas incluindo temperatura, velocidade de varredura, concentração de glicerol e eletrólito suporte. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia de refletância de infra-vermelho in situ (FTIR e SPAIR) e Espectrometria de Massas (MS) também foram utilizadas para identificar a distribuição dos produtos formados. Estes materiais inicialmente foram caracterizados por Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Análises Termogravimétricas (TGA) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

- Capítulo II -

Objetivos

2 Objetivos

Diante do abordado até o momento, o trabalho tem como objetivo geral o estudo de materiais bi e trimetálicos baseados em níquel, MNi/C (M = Fe e/ou Co), suportados em carbono, frente à oxidação do glicerol em meio básico. De modo a alcançar tal objetivo procurou-se:

- Estudar materiais de níquel em diferentes suportes de carbono;
 - Avaliar a atividade dos catalisadores para a reação de oxidação de glicerol;
 - Verificar a influência da adição dos elementos ferro (Fe) e cobalto (Co) nos catalisadores de níquel;
 - Investigar o material de Ni na oxidação de glicerol em condições experimentais controladas, incluindo velocidade de varredura, temperatura, concentração de glicerol e eletrólito suporte;
 - Avaliar a distribuição de produtos da oxidação de glicerol;
 - Identificar os produtos formados.
-

- Capítulo III -

Materiais e Métodos

3.1 Síntese dos catalisadores de níquel Ni/C

3.1.1 Análise de Temperatura Programada de Redução

A técnica foi usada para definir a temperatura do tratamento térmico utilizada no método de impregnação. Através da análise de TPR é possível determinar as fases redutíveis do material quando o mesmo é submetido a uma atmosfera redutora e variações de temperatura. Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos em que cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie.

Utilizou-se uma vazão de 20 mL min^{-1} de uma mistura gasosa contendo 10,01 % H_2/Ar . As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 850°C com uma rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A massa de catalisador usada correspondeu a 10 mg da fase ativa e o equipamento utilizado foi Autochem 2920.

3.1.2 Método de impregnação redução

Materiais de Ni/C foram obtidos via impregnação, conforme descrito na literatura [67], através da mistura de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich P.A.) e carbono Vulcan (XC-72) em água ultrapura, a qual foi mantida em ultrassom por 1 h. Em seguida, aqueceu-se a mistura para evaporação do solvente e o resíduo resultante foi macerado até obtenção de um pó fino. Posteriormente, um tratamento térmico foi realizado sob fluxo de H_2 a 300°C com uma rampa de 5°C min^{-1} por 2 h. O mesmo procedimento foi usado para preparar os catalisadores CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C com a adição de soluções de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar P.A.) e/ou $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar P.A.). Estes catalisadores com Fe e Co foram submetidos a um tratamento térmico de 700°C por 2 h, devido a necessidade de temperaturas mais elevadas para a formação do produto desejado. A quantidade de metal para cada catalisador foi 20 % em massa e a proporção atômica 1:1 para materiais bimetálicos e 1:1:1 para os materiais trimetálicos. O carbono Vulcan, usado como material suporte, foi tratado previamente com argônio a 850°C por 5 h.

3.1.3 Método hidrotérmico seguido de impregnação

Para a obtenção das esferas de carbono, aproximadamente 3 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$ Vetec) foram dissolvidas em água destilada pré-aquecida a 50 °C de forma a obter uma solução 0,5 mol L⁻¹. A solução foi transferida para uma autoclave, de 40 mL de volume, que foi então selada e submetida a um banho maria a 60 °C por 5 minutos. Posteriormente, a autoclave (Figura 6a) foi levada ao forno (Figura 6b) onde permaneceu a 190 °C (temperatura de síntese) por 3 horas. Retirou-se a autoclave do forno e o sistema foi resfriado sob ventilação forçada até a temperatura ambiente.

A separação das esferas coloidais foi feita por centrifugação em 4000 rpm. A amostra foi submetida a vários ciclos de lavagem, centrifugação e redispersão com água e etanol, respectivamente, até que o líquido sobrenadante ficasse incolor. A amostra foi então seca ao ar a 60 °C por 4 horas.

Figura 6 - Equipamentos utilizados na síntese (a) Autoclave com volume de 40 mL (b) Esquema do forno utilizado para a síntese de amostras.

As esferas de carbono foram utilizadas para a obtenção de Ni/C através do método de impregnação, no qual é promovida a adsorção de íons de níquel, proveniente de uma solução de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Aldrich P.A.) em etanol, sobre as esferas de carbono previamente formadas, com uma posterior redução de partículas de níquel através de tratamento térmico a 500 °C em forno tubular sob fluxo de hidrogênio. Vale ressaltar que esta síntese foi desenvolvida na Universidade Federal de Santa Catarina no Laboratório de Efeito Mossbauer.

3.1.4 Método Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP)

A síntese de materiais por USP foi descrita por Skrabalak S (2009) [68]. O níquel suportado em carbono poroso foi obtido utilizando-se de uma solução de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cloroacetato de sódio (Sigma-Aldrich, 98 %) e acetato de níquel (Sigma-Aldrich), nas quantidades suficientes para uma composição teórica 20 % em massa de níquel. A mistura foi nebulizada em um umidificador adaptado para evitar a presença de oxigênio que operava em frequência de 1,7 MHz, assim, a névoa produzida era livre de oxigênio do ar. A mesma foi arrastada, com ajuda de um gás inerte (argônio), através de um tubo de quartzo dentro de um forno tubular, a uma temperatura de aproximadamente 500°C . Dentro deste tubo ocorreu a decomposição térmica das gotículas nebulizadas compostas de água e dos precursores de carbono e níquel, formando as nanopartículas Ni/C que foram coletadas em frascos lavadores contendo água. Colocou-se no primeiro frasco um anteparo físico, composto de pequenos bastões de vidro levemente umedecidos, para coletar uma parte destas partículas e assim minimizar a perda do material por arraste. Posteriormente, o material foi centrifugado e secado em chapa aquecida até no máximo a 80°C . Um modelo esquemático do sistema e da formação das partículas é apresentado na Figura 7 e 8, respectivamente.

Figura 7 - Modelo esquemático do método USP. Um umidificador ultrassônico (a) nebuliza uma solução precursora de cloroacetato de sódio (b) que são carregadas através de gás de arraste, argônio (c), para o forno (d) onde a evaporação e decomposição do solvente ocorrem. O carbono poroso é coletado em borbulhadores (e, f). Os subprodutos permanecem dissolvidos no solvente (f) ou são arrastados do sistema (g) pelo gás.

Figura 8 - Modelo esquemático do processo de formação de partículas pelo método USP.

Fonte: S.E. Skrabalak, Ultrasound-assisted synthesis of carbon materials., Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP. 11 (2009) 4930–42.

3.2 Difractometria e Energia Dispersiva de Raios X

A estrutura cristalina e o tamanho de cristalito dos catalisadores foram avaliadas por difratometria de Raios X através de um difratômetro RIGAKU Ultima IV em modo 2θ com velocidade de varredura de 1° min⁻¹ no intervalo 20° a 90°. A radiação incidente corresponde ao K_αCu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, I = 30 mA, Potencial = 40 kV). Para determinar o tamanho dos cristalitos médios, utilizou-se da equação de Scherrer, descrita abaixo:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas (em nm), K é a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (0,154 nm), θ é o ângulo de difração e β é a largura na metade da altura do pico de difração.

Para análises semi-quantitativas, utilizou-se também da técnica de EDX, equipamento composto de um microscópio de varredura LEO, 440 SEM – EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com um microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo silício como detector, operando com feixe de elétrons de 20 kV. Para determinação do tamanho de partícula e distribuição do metal sobre o suporte de carbono foram feitas imagens em um TEM, equipamento PHILIPS CM 120.

3.3 Análises Termogravimétricas

Análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA SDT 600. Poucos miligramas do pó do catalisador foram colocados em um cadinho de platina aberto para a evaporação de vapores formados durante a calcinação do material. Outro cadinho de platina foi utilizado como referência e o aquecimento foi feito em ar entre 25 °C e 800 °C com rampa de 5 °C min⁻¹.

Vale ressaltar que a percentagem de metal obtida por TGA é utilizada para normalizar as correntes associadas às curvas de voltametria cíclica e cronoamperometria que serão apresentadas posteriormente.

3.4 Experimentos eletroquímicos

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, com exceção aos resultados apresentados na seção 6.2, onde a temperatura foi variada. Um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE) e uma placa de carbono vítreo foram usados como referência e contra eletrodo, respectivamente. As soluções foram preparadas com NaOH (Sigma Aldrich 97 %), Glicerol (Sigma-Aldrich ≥ 99 %) e água ultrapura. Antes dos experimentos nitrogênio foi borbulhado nas soluções por 30 minutos.

Para o estudo da atividade dos catalisadores, foram estudadas a caracterização eletroquímica bem como a influência de condições experimentais (T, v, [glicerol], [NaOH]) na oxidação do álcool em Ni/C. Utilizou-se uma célula Pyrex convencional, de três eletrodos (Figura 9)[69]. O eletrólito suporte foi 0,1 mol L⁻¹ NaOH, exceto na seção 6.3, onde variou-se a concentração do eletrólito. Testes de oxidação do glicerol foram realizados em solução 0,1 mol L⁻¹ glicerol, exceto quando sua concentração foi variada como na seção 6.4. O eletrodo de trabalho consistiu em um carbono vítreo com área geométrica de 0,385 cm², onde foram depositados 130 µg cm⁻² de pó catalítico.

As eletrólises em glicerol foram realizadas por 8 horas em uma célula de dois compartimentos, apresentada na Figura 10. Os compartimentos foram separados com uma membrana de troca iônica (35 µm de espessura, Fumatech). O eletrodo de trabalho consistiu no Carbono Toray com 133 µg cm⁻² de pó catalítico. Na sequência, voltametrias cíclicas (VC) em 1 mol L⁻¹ NaOH foram realizadas para caracterizar os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo, para isto utilizou-se de um Potenciostato Autolab (PGSTAT 302N). Em seguida, realizou-se testes de oxidação do glicerol em NaOH

(0,1 mol L⁻¹ glicerol + 1 mol L⁻¹ NaOH) e análises de cronoamperometria no domínio de potencial da formação do oxihidróxidos dos metais (1.5 V/RHE), indicados pelas curvas voltamétricas. Durante 8 horas de eletrólise, a cada 1 hora, amostras foram coletadas para análise de HPLC.

Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada para estudo de atividade dos materiais frente à oxidação de glicerol.

Fonte: ASSIS, J B. **Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol**. 2013. 88 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.

Figura 10 - Célula eletroquímica de dois compartimentos utilizada para oxidação de glicerol e posterior análises de HPLC.

3.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A separação e as análises de produtos formados na oxidação de glicerol foram feitas usando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com um sistema Dionex P680 HPLC. Trabalhou-se com solução isocrática e injeção de 20 μL de amostra em uma coluna de exclusão de íons Aminex HPX-87H com separação com pK_a ascendente. O cromatógrafo é equipado com detector UV-vis, seguido de um detector refratômetro IOTA2. A coluna opera em temperatura ambiente e os analitos são separados com uma solução diluída de ácido sulfúrico (3,3 mmol L^{-1} H_2SO_4), usado como fase móvel e um fluxo de 0,6 mL min^{-1} . A configuração do sistema de cromatografia e condições de operação foram efetivas para a separação dos principais produtos de reação. O tempo de retenção dos diferentes picos e a determinação quantitativa dos produtos foram feitos por comparação com os tempos de retenção de amostras de referência (ácido fórmico – Alfa Aesar 97 %, ácido oxálico - Sigma Aldrich 97 %, ácido glicérico - Sigma Aldrich 99 % (Fluka), ácido glicólico - Sigma Aldrich 99 % e ácido tartrônico - Sigma Aldrich 97 %).

3.6 Espectroscopia de Refletância de Infravermelho *in situ*

Os experimentos de infravermelho foram feitos em um espectrômetro Bruker IFS66v, modificado para uma refletância de feixe em 65° do ângulo de incidência. De modo a evitar bandas IR de CO_2 e H_2O da atmosfera, todo o sistema é mantido sobre vácuo.

Todos os experimentos são realizados em uma célula espectroeletroquímica especial de três eletrodos equipada na parte inferior com uma janela de CaF_2 , permitindo que o feixe passe através de uma camada fina de eletrólito. Para os experimentos, 3 μL de uma suspensão do material de estudo (contendo 2 mg de catalisador, 150 μL de água e 50 μL de Nafion) foram depositados em um disco de carbono vítreo previamente polido com alumina. O contra eletrodo foi uma placa de carbono vítreo e o eletrodo de referência foi RHE. Os espectros foram registrados no intervalo de 1000-4000 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} . Para os experimentos de SPAIRS (Single Potential Alteration IR Spectroscopy) espectros foram adquiridos em um intervalo de potencial entre 0,6 – 1,6 V *vs.* RHE e a refletividade do eletrodo foi adquirida em diferentes potenciais E_i , a cada 0,05 V durante uma voltametria com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Para experimentos de cronoamperometria,

acompanhadas pelo FTIRS, os espectros foram obtidos a cada 5 minutos durante 2 horas, com o potencial de eletrodo fixado em 1,5 V vs RHE.

Os espectros de refletância foram calculados para os diferentes valores de potenciais como mudanças na refletividade (R_i) em relação a uma referência de espectro de feixe único (R_{ref}), como descrito abaixo, sendo que o espectro de referência foi obtido no início do experimento em $t = 0$.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_i - R_{ref}}{R_{ref}} \quad (6)$$

As bandas positivas e negativas, obtidas nos espectros, apresentam a diminuição e o aumento de espécies, respectivamente.

3.7 Espectrometria de Massas (MS)

A espectrometria de massas consiste em uma importante ferramenta de análise orgânica cujo propósito central é acompanhar a conversão de uma substância em subprodutos (fragmentos moleculares) mensuráveis que são indicativos da estrutura da molécula original. A reação é iniciada com a ionização da amostra através da remoção de um elétron da camada de valência, em seguida, os íons são separados por meio da sua relação massa-carga (m/z) e detectados quantitativamente ou qualitativamente por meio de um detector. A magnitude do sinal elétrico em função da razão m/z é convertida por um processador de dados o qual gera o espectro de massas correspondente [70].

Os produtos da reação de oxidação de glicerol foram recuperados nos específicos tempos de retenção através do HPLC e um aparelho DIONEX Ultimate 3000 Fraction Collector. O total recuperado em três dias foi de aproximadamente 50 mL para cada produto identificado por HPLC. Em seguida utilizou-se de um equipamento liofilizador Heto PowerDry LL3000 Freeze Dryer para concentrar o material anteriormente separado. Posteriormente o material (cerca de mg) resultante foi analisado por MS (Espectrômetro Xevo Q Tof/ Waters) que permitiu identificar o composto orgânico. Padrões dos possíveis produtos foram analisados para melhor interpretação dos resultados.

- Capítulo IV –

***Materiais de níquel em diferentes
suportes de carbono***

4.1. Análise de TPR

Conforme comentado anteriormente, a técnica de TPR foi utilizada para verificar qual a temperatura de tratamento térmico deveria ser empregada após a impregnação do metal no carbono. Para a análise, utilizou-se o hidrogênio como fluxo redutor, possibilitando uma avaliação das fases óxidas presentes. Esta análise foi realizada para os materiais de Ni/C via impregnação/redução e método hidrotérmico, como mostrado na Figura 11. Para o método USP esta técnica não foi utilizada visto que o procedimento já está bem definido na literatura [68] e a temperatura utilizada é de 500 °C.

Figura 11: Perfis de TPR para materiais sintetizados pelo método impregnação/redução (Ni/C_{vulcan}) e hidrotérmico (Ni/C_{hidrotérmico}).

É possível verificar picos bem definidos para Ni/C em 270 °C, 280 °C e entre 450 °C e 600 °C para a amostra Ni/C_{vulcan}, todos eles são atribuídos a redução de espécies NiO, pois nenhuma redução foi observada no TPR do suporte de carbono Vulcan. O primeiro pico corresponde a presença de impurezas da solução precursora e o segundo provavelmente a redução de NiO para Ni⁰ [71-72]. O pico em 505 °C chama a atenção por ser específico da amostra, trata-se de uma interação entre o níquel e o suporte de carbono Vulcan [71]. Vale ressaltar que dependendo do suporte pode haver uma variação na temperatura na qual este

pico de redução do NiO é observado [72]. Os materiais Ni/C_{hidrotérmico} também foram analisados por TPR e pode-se observar uma temperatura limite, entre 600 °C e 650 °C, a partir da qual há uma adsorção de H₂ e acredita-se, consequente formação de CH₄, com perda do suporte de carbono. O outro pico em 500 °C corresponde a redução do NiO para níquel metálico. Diante dos resultados obtidos optou-se pela temperatura de 300 °C para Ni/C_{vulcan} e 500 °C para Ni/C_{hidrotérmico} para o tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂, durante 2 horas.

4.2 Caracterização física

Os espectros de difração de raios X dos materiais Ni/C, obtidos por rotas diferentes, são apresentados na Figura 12. Ni/C sintetizado via impregnação suportado em carbono Vulcan XC-72 apresenta um perfil característico do óxido de níquel e níquel metálico. Os picos com os ângulos de difração 44° (111), 52° (200) e 76° (220) correspondem a estrutura cúbica de face centrada (fcc) do níquel metálico e em 37° (111), 43° (200) e 62° (220) ao NiO [34,36]. O pico entre 20° e 30° é característico do carbono.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X obtidos para materiais de Ni/C sintetizados por métodos diferentes.

Para a amostra via hidrotérmica, pode-se verificar no difratograma que os picos referentes ao níquel metálico são mais intensos, o que pode ser atribuído a maior cristalinidade dos materiais obtidos por essa rota do que as obtidas pela impregnação de níquel em carbono Vulcan XC-72. Além disso, os picos referentes ao óxido de níquel (NiO) não são observados, enquanto cloreto de níquel proveniente da solução precursora é detectado, como pode ser visto nos ângulos de refração 48° , $49,3^\circ$, $44,4^\circ$, $57,6^\circ$ e $61,6^\circ$.

O material obtido pelo método USP apresenta um difratograma com picos bem definidos e característicos de Ni e NiO assim como os resultados da primeira rota apresentada. A diminuição na intensidade dos picos provavelmente está relacionada com uma menor cristalinidade das partículas, que para esse caso é menor.

O tamanho de cristalito médio foi obtido para o níquel utilizando-se da equação de Scherrer resultando em um valor na ordem de 23 nm, 32 nm e 12 nm para as rotas de impregnação, hidrotérmica e USP, respectivamente.

A quantidade de metal suportado no carbono foi verificada através de análise de TGA como apresentado na Figura 13, e posteriormente utilizada para normalização das correntes associadas às curvas nos testes eletroquímicos. Pode-se notar que nos catalisadores obtidos *via* impregnação (Figura 13a) a quantidade de níquel obtida é menor do que a nominal, indicando que nem todo o níquel foi ancorado no carbono. A primeira perda de massa, abaixo de 200°C , foi atribuída à remoção de água absorvida nas amostras, em seguida há um ligeiro ganho de massa relacionado à presença de óxido de níquel. Posteriormente ocorre o processo de calcinação o qual foi completado em 600°C .

Para o material *via* hidrotérmica Figura 13b e USP Figura 13c, pode-se dizer que o processo de calcinação foi completado antes do que o observado para o material Ni/C *via* impregnação. Isso ocorre devido às características dos suportes utilizados serem diferentes, lembrando que, enquanto na *via* impregnação utilizou-se de Carbono Vulcan, para a *via* hidrotérmica a fonte de carbono é a glicose e para a *via* USP é acetato. A quantidade de níquel na Figura 13b equivale a 20 % em massa, muito próxima ao valor nominal. O material *via* USP contém 74,0 % de metal, Figura 13c, indicando uma grande quantidade de níquel no catalisador, superior a nominal. Acredita-se que durante esta síntese o níquel sendo mais pesado do que o carbono acabou sendo retido nos frascos utilizados para recuperação na síntese com mais eficiência. O carbono por sua vez, mais leve, pode ter sido levado com o gás de arraste para fora do sistema.

Figura 13 - Análise de TGA dos catalisadores baseados em níquel obtidos por métodos de síntese diferentes (a) *via* impregnação, (b) hidrotérmica e (c) USP, realizados com uma rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de O₂.

Para obter maiores informações de como o material estava disperso no suporte de carbono bem como o tamanho de partícula, as amostras foram analisadas por TEM. Pode-se verificar na Figura 14a que o metal se incorporou de forma homogênea, sem apresentar aglomerados. As esferas de carbono variam de 100-200 nm e as partículas metálicas possuem cerca de 30 nm, concordando com os resultados calculados pela equação de Scherrer. Os materiais obtidos *via* USP apresentam grande quantidade de metal, com partículas na ordem de 10 nm, incorporada de forma homogênea em um suporte de carbono com poros na ordem de 100-200 nm. O catalisador obtido *via* impregnação não apresenta partículas do metal tão dispersas quanto os outros materiais e as partículas tem um tamanho de aproximadamente 20 nm. Para este material, o suporte de carbono Vulcan é da ordem de 50 nm.

Figura 14 - Imagem de TEM do material Ni/C obtido via (a) hidrotérmica (b) USP e (c) impregnação.

4.3 Caracterização eletroquímica

4.3.1 Estudos das regiões de hidróxido e oxihidróxido de níquel

Estudos eletroquímicos do níquel em meio alcalino foram realizados, visto que todos os catalisadores têm como base este metal. Através de voltametrias cíclicas do material obtido via impregnação química em carbono Vulcan XC-72, podem-se observar três regiões bem definidas, conforme Figura 15.

Figura 15 - Voltamograma cíclico da amostra Ni/C (via impregnação), solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.

A Região I corresponde a oxidação do níquel metálico para hidróxido de níquel, etapa reversível, reportado na literatura como a fase α -Ni(OH)₂ [35,48,52,61,73]. Este domínio de potencial, representado pela curva em vermelho, corresponde à região de hidróxido de níquel e pode ser esquematizado pela reação (Equação 7):

A oxidação de álcoois na região de hidróxido do níquel (região entre 0 V à 0,45 V vs RHE) foi estudada por D. Floner [73]. Os resultados indicam que não há oxidação considerável sobre níquel neste domínio de potencial. Dessa maneira, é apropriado o estudo dos materiais em potenciais mais elevados.

Com o aumento de potencial, $E > 0,45 \text{ V vs RHE}$, verifica-se a região II equivalente a transformação da forma α em β -Ni(OH)₂, curva em preto. Trata-se de uma reação irreversível da fase $\alpha \rightarrow \beta$ dos hidróxidos. Após a conversão em β -Ni(OH)₂, outra voltametria foi feita, curva em azul, e esta como o esperado, não apresenta os picos de oxidação referentes a fase α -Ni(OH)₂. A reação pode ser descrita conforme equação 8 [35,48,61,73]:

Vale ressaltar que a estrutura cristalina do níquel $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é um sistema hexagonal, e de maneira geral pode ser descrita como uma sucessão de camadas de Ni(OH)_2 paralelas e intercaladas com uma ou duas moléculas de água enquanto a estrutura cristalina do níquel $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ é um sistema hexagonal com uma sucessão ordenadas de camadas de Ni(OH)_2 sem ligações de hidrogênio entre grupos OH consecutivos de dois planos [62,73], conforme apresentado na seção 1.3, Figura 5.

Em potenciais entre 1,2 e 1,6 V *vs* RHE pode-se verificar a região III que correspondente ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. A espécie oxihidróxido de níquel, NiOOH , corresponde a fase mais ativa para o níquel. Este processo é reversível e não corresponde apenas a uma reação eletroquímica de desprotonação, os íons OH^- provocam a reação eletroquímica (equação 9) [55,60,61,63,73]:

Além disso, pode-se observar um pico de redução entre 0,4 e 0,6 V *vs* RHE o qual indica a presença de outra fase do níquel, NiO , que pode ser comprovada pela análise dos perfis obtidos por DRX e análises de TGA. Alguns estudos demonstram que esta fase do níquel inicialmente ativa para a oxidação de alcoóis, após um tempo, com a gradativa formação de $\gamma\text{-NiOOH}$, camada passivante, perde atividade eletrocatalítica [34]. Dessa forma, a atividade frente à oxidação de glicerol poderá ser reduzida pela presença das espécies NiO , fase menos ativa que Ni metálico.

Alguns testes frente à oxidação de glicerol foram realizados. Quando o eletrólito contém $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol, a oxidação da molécula ocorre em um potencial 200 mV menos positivo que o potencial onde o óxido superior de níquel (NiOOH) é formado. Era esperado que a oxidação de glicerol superpusesse com a formação da superfície de NiOOH [52,55,60]. Resultados similares já foram reportados na literatura, no qual a oxidação de alcoóis e moléculas orgânicas também começa antes em eletrodos com superfície de níquel. Por exemplo, a oxidação de glicerol em hcp-nano Ni modificado exibe 40 mV de deslocamento do potencial [52]. Esse efeito pode ser associado com a dependência do início da oxidação do glicerol concomitantemente com as etapas preliminares de transformação de

Ni(OH)₂ em NiOOH. Adicionalmente, a oxidação de glicerol envolve um sobrepotencial que desloca a reação de desprendimento de oxigênio para potenciais mais elevados. Isso é possível devido a uma elevada afinidade de adsorção das espécies intermediárias sobre Ni ser maior para glicerol do que para OH⁻. Os resultados indicam que os materiais Ni/C podem catalisar a reação de oxidação do glicerol na região de formação e existência de Ni (III) e baseado no mecanismo proposto por Fleischman, Korinek e Pletcher (1972) [64], pode-se escrever as equações abaixo:

A reação (10) apesar de representada como uma única etapa, trata-se de um processo complexo de múltiplas etapas. Os produtos da oxidação de glicerol propostos na literatura são compostos como gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido glicérico, glicólico, fórmico, tartrônico, oxálico, cetomalônico e hidroxipirúvico [6,11,17,28,52], como discutido na seção 1.2.

Os outros materiais de Ni/C obtidos por outras rotas também foram testados frente a oxidação de glicerol, como apresentado na Figura 16. O material sintetizado *via* USP, Figura 16b, apesar de apresentar-se conceitualmente bastante favorável e interessante como catalisador, devido a sua estrutura porosa e alta quantidade de metal impregnado, não teve um bom desempenho frente à oxidação de glicerol, bem como o material *via* hidrotérmica, Figura 16a. Estes, por sua vez, apresentam o par redox Ni²⁺/Ni³⁺ menos evidenciado do que se pode ver na Figura 16c e como comentado anteriormente a atividade do material está diretamente relacionada com a fase NiOOH do níquel.

O desempenho inferior apresentado pelo catalisador obtido *via* hidrotérmica em relação aos outros, está relacionado a um conjunto de fatores, entre eles o efeito de tamanho, visto que é o material com maior tamanho de partícula; a presença de impurezas, compostos com cloro, provenientes da solução precursora e que foi verificada no DRX, que interfere diretamente no desempenho eletroquímico do catalisador, levando a uma queda na atividade e o efeito do suporte que para este caso é obtido por decomposição de material orgânico. Para o material sintetizado pelo método USP, é possível que uma camada de carbono tenha ficado sobre as partículas de níquel reduzindo assim a sua atividade. Além disso, como verificado no

DRX, este material é composto basicamente por óxido de níquel e alguns estudos apontam a formação de uma camada passivante em superfícies de NiO, a qual inicialmente apresenta-se ativa frente a oxidação do álcool, entretanto, posteriormente, torna-se inativa com a formação da camada passivante γ -NiOOH [35,36,63].

Figura 16. Voltamogramas dos materiais Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH sem (curva em vermelho) e na presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹ (curva em preto, 50 mV s⁻¹) via (a) hidrotérmica, (b) USP e (c) impregnação.

Portanto, para os próximos estudos, descritos neste trabalho, será utilizado o catalisador de Ni suportado em Carbono Vulcan XC-72, obtido pelo método de impregnação, pois foi o material que apresentou melhor desempenho eletroquímico. A rota de síntese utilizada será aplicada para a obtenção de outros catalisadores MNi/C (M= Fe e/ou Co) para o estudo da influência da adição de outros elementos na oxidação de glicerol.

- Capítulo V -

***Anodos de MNi/C (M=Co e/ou
Fe) suportados em carbono
Vulcan-XC***

5.1. Análise de TPR

De modo equivalente a seção 4.1, a técnica de TPR foi utilizada para verificar qual a temperatura mais indicada para o tratamento térmico dos catalisadores bi e trimetálicos. Esta análise está apresentada na Figura 17 e foi realizada para os óxidos dos metais: Ni, Co, Fe, NiFe, NiCo, NiFeCo tendo como suporte Carbono Vulcan.

Pode-se observar na Figura 17a picos de redução centralizados em 370 °C e 440 °C para o óxido de cobalto. De acordo com Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H. (2008) [74], em baixas temperaturas o pico está associado com a redução de íons Co^{+3} para Co^{+2} , que acompanha uma mudança estrutural para CoO. O segundo pico de temperatura, mais elevado, é devido a redução de CoO para cobalto metálico.

Em relação ao óxido de Fe, tem sido descrito na literatura que dois estágios de redução são típicos dos materiais de ferro. O primeiro na temperatura entre 200 °C e 400 °C caracteriza a redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} enquanto o pico de alto consumo de hidrogênio em aproximadamente 600 °C são atribuídos a redução de Fe^{+2} para Fe^0 [75,76]. O material obtido apresenta os picos para as duas fases de ferro em temperaturas muito próximas e dessa forma verifica-se um largo pico entre 370 °C e 550 °C.

Verificou-se ainda o comportamento dos materiais bi e trimetálicos (Figura 17b). Para todos os casos houve um aumento de temperatura para o primeiro pico de redução, referente ao níquel, o qual está centralizado em 350 °C. Observou-se também, um deslocamento dos picos correspondentes a cada metal indicando uma interação forte entre eles, ou ainda, uma possível formação de liga. Conforme enfatizado, é importante a obtenção de materiais sem mistura de fases pra esta etapa de estudos fundamentais, visto que a composição da superfície do eletrodo repercute no seu desempenho eletrocatalítico e a fase NiO pode contribuir na formação de camada passivante na superfície do catalisador. De modo a assegurar a formação dos materiais desejados, o tratamento térmico foi efetuado com duração de 2 horas em atmosfera redutora de H_2 , em temperatura de 700 °C para CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C, temperatura a qual há predominância da fase metálica do Fe, Co e Ni, conforme verificado experimentalmente (Figura 17).

Figura 17: Perfis de TPR para materiais sintetizados pelo método da impregnação sem posterior tratamento térmico. (a) materiais monometálicos (b) materiais bi e tri metálicos.

5.2 Caracterização física

Na Figura 18 é possível identificar os padrões de DRX dos materiais CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C, bem como de Ni/C que já foi discutido anteriormente. De acordo com Panday,

Daniel e Jeevanandam (2011) [77], ligas de CoNi apresentam três picos característicos da estrutura fcc com os ângulos de difração em 44° , 51° e 76° atribuídos as fases (111), (200) e (220) respectivamente [77,78]. Estes picos são muito próximos aos valores encontrados para o níquel e segundo Gutiérrez, Saldivar-Garcia e Lopez (2008) [78], diferem em um valor de 20 menor que 1° . Dessa maneira, não é possível concluir através da Figura 18 se a posição do pico relata uma mistura de Co e Ni ou uma liga de CoNi. A ausência dos picos nos ângulos de difração 32° , 37° e 59° mostram que espécies Co_3O_4 não estão presentes [79]. Para catalisadores de FeNi/C os picos com ângulos de difração em 43° , 51° e 75° podem ser atribuídos as fases (111), (200) e (220) da estrutura fcc de ferro-níquel [80,81]. Picos devido a presença de óxidos de níquel e/ou ferro não são observados indicando a facilidade de formação da liga FeNi.

Figura 18 - Difratomogramas de DRX para catalisadores baseados em níquel obtidos via método de impregnação. Os símbolos representam: (□) Ni, (■) NiO, (●) FeNi, (○) CoNi.

No DRX envolvendo ferro, cobalto e níquel não foram observados a presença de picos relatados para a liga FeCoNi [66]. Os picos observados em 43° , 51° e 75° são atribuídos a liga de FeNi e o pequeno pico no ângulo de difração em 44° pode ser devido a mistura de Co e Ni ou liga de CoNi, como mencionado anteriormente. De acordo com Jiang et al. [80] dois picos centrados em 45° , 83° são atribuídos a presença de ferro metálico, entretanto o pico em 83°

não é observado. O pico observado entre 20° e 30° é atribuído ao carbono presente em todos os materiais. Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer, e obtiveram os valores de 15,3, 20,4, 21,6 e 16,2 nm para os materiais de Ni/C, CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C, respectivamente. Através de análise de EDX foi possível verificar a proporção de cada metal no material, sendo 1:1 nos catalisadores binários e 1:1:1 para o ternário.

A Figura 19 descreve a análise de TGA/DTA para os materiais a base de níquel. Existem dois intervalos de temperatura onde uma significativa perda de massa pode ser detectada. O primeiro é o intervalo abaixo de 200 °C no início do tratamento térmico, que corresponde a eliminação de água absorvida no catalisador como indicado na curva de DTA. O aumento de massa entre 200 °C e 370 °C (Figura 19a e 19b) corresponde a formação de óxidos dos metais [82]. A segunda perda de massa é atribuída a combustão do carbono, com um pico exotérmico centrado em 570 °C, apresentado na curva de DTA.

Figura 19 - Análise de TGA dos catalisadores baseados em níquel obtidos *via* impregnação, realizados com uma rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900 °C. (a) Ni/C, (b) CoNi/C, (c) FeNi/C e (d) FeCoNi/C.

A presença de ferro na composição do material bi e trimetálico (Figura 19c e 19d) modifica o perfil de perda de massa levando a uma queda mais abrupta que pode estar relacionada com a presença da liga FeNi, como mostrado nos resultados de DRX. O processo de calcinação foi completado em 600 °C, como indicado nas curvas de DTA e TGA. A quantidade de metal é mantida constante no final da curva de TGA. Os resultados mostram valores entre 19 e 26 % de metal, o que está de acordo com a porcentagem nominal das amostras. O valor maior do que o esperado, na maioria das amostras, pode ser devido à formação de óxidos, como NiO, CoO e Fe₂O₃, o que justificaria também o ganho de massa observado nas curvas de termogravimetria.

5.3 Experimentos eletroquímicos

5.3.1 Estudos dos materiais FeNi/C, CoNi/C e FeCoNi/C na região de oxihidróxido de níquel

O mesmo estudo realizado em catalisadores de Ni/C foi efetuado em materiais de CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C. Procura-se entender qual o efeito que a adição de outro elemento pode promover no níquel e dessa forma a consequente mudança no desempenho quando aplicado na eletrooxidação do glicerol.

Como pode ser visto na Figura 20 (curvas em vermelho), outros elementos como o ferro e cobalto alteram a região do potencial de formação da espécie oxihidróxido em solução de NaOH. Para cobalto (Figura 20b) foi observado que o pico anódico e catódico, correspondente aos processos de oxidação do níquel ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) e do glicerol são menos acentuados e mais largos do que os observados para Ni/C (Figura 20a). Essa mudança tem sido reportada em outros trabalhos e é atribuído a formação de CoOOH [63,64,83].

A presença de ferro em catalisadores de FeNi/C e FeCoNi/C facilita a formação de ligas de níquel-ferro, como discutido na seção 5.2. As VCs dos materiais mostram diferentes perfis comparados a Ni/C e CoNi/C. Como pode ser visto na Figura 20c, durante a oxidação do FeNi/C a reação do oxigênio é catalisada e sobrepõe-se com a oxidação da superfície do eletrodo de FeNi/C. A mistura destes processos inicia em potenciais 1,35 vs. RHE. Na volta da voltametria é observado a redução do FeNi/C em 1,4 vs. RHE. Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura [84], os quais demonstram que com elevadas quantidades de ferro em ligas de FeNi o pico referente ao níquel é suprimido pelo ferro

devido a suas elevadas densidades de corrente. Acima de potenciais de 0,8 *vs* RHE Fe^{2+} é convertido a Fe^{3+} com formação da espécie FeO(OH) .

Para catalisadores de FeCoNi/C os processos de redução/oxidação são um pouco mais complexos pois há uma associação entre a oxidação de FeNi/C, desprendimento de oxigênio e oxidação de cobalto. Esta associação modifica o perfil j-E do material FeNi/C, definido um pico anódico em 1,43 *vs*. RHE (Figura 20d). O pico catódico é observado em um intervalo de potencial de 1,5 a 1,1 *vs*. RHE.

Pode-se verificar que todos os materiais são ativos frente à oxidação de glicerol, conforme indicado pelas curvas em preto da Figura 20. Para as ligas binárias e ternária, observa-se claramente que a espécie superficial formada na região após 1,1 V *vs* RHE, no eletrólito suporte (NaOH), é responsável pela oxidação do álcool. Na Figura 20b, a mudança no perfil i-E é devido a formação de CoOOH proveniente do hidróxido de cobalto Co(OH)_2 , que ocorre em potenciais menores do que o NiOOH [63,64,83,85–89].

De acordo com os resultados de Gerken, et al (2011) [88], a oxidação dos íons Co^{2+} para as espécies oxihidróxidos pode ser escrita como:

A oxidação do glicerol inicia com a formação de CoOOH/NiOOH, mostrando sua capacidade de oxidar álcoois e polióis [63,64,83]. Tem-se ainda que em altos potenciais o oxihidróxido de cobalto pode ser convertido para espécies Co_3O_4 [63].

Na Figura 20c é apresentado a voltametria de FeNi/C. Como discutido anteriormente há uma competição entre a reação de desprendimento do oxigênio e formação do FeO(OH) . Além disso, Híves, et al. [89] observaram a formação da espécie Fe(IV) em potenciais maiores que 1,4 V *vs* RHE, sendo que em potenciais acima de 1,6 V *vs* RHE bolhas de oxigênio são produzidas com grande intensidade causando um substancial decréscimo na superfície da área anódica ativa e com isso uma menor atividade frente a oxidação do álcool.

Devido a menor quantidade de ferro a voltametria correspondente ao material FeCoNi/C ainda apresenta o pico de hidróxido/oxihidróxido. Pode-se observar, assim como para o cobalto, a oxidação do álcool é realizada pelas espécies formadas a potenciais $> 1,2$ V *vs* RHE. Vale ressaltar que este material atinge o estado estacionário mais rápido quando comparado aos outros, visto que nas primeiras ciclagens obtêm um perfil estável, enquanto que para os outros materiais são necessárias ao menos 10 ciclagens.

Figura 20 - Voltamogramas dos materiais baseados em níquel em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH sem (curva em vermelho) e com a presença de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva em preto), 50 mV s^{-1} , (a) Ni/C, (b) CoNi/C, (c) FeNi/C e (d) FeCoNi/C.

Os resultados indicam que todos os materiais baseados em níquel são ativos frente a reação de oxidação do glicerol no intervalo de potencial estudado. Apesar das diversas informações obtidas até agora, ainda não é possível indicar quais produtos são formados pela oxidação de glicerol. Para podermos efetuar estes estudos foi realizada a combinação da voltametria com técnicas cromatográficas e espectroscópicas como HPLC e FTIR *in situ*.

Vale ressaltar que o valor do potencial para a oxidação do glicerol em eletrodos a base de níquel é elevado e dificilmente pode ser aplicado em célula a combustível. Entretanto uma forma de diminuir este potencial é utilizar-se de temperaturas mais elevadas que a ambiente e dessa forma, tornar o sistema mais aplicável.

Neste contexto, foram realizados testes em célula à combustível direta do álcool estudado, em diferentes temperaturas. Curvas de operação da célula (i vs. E) e curvas de potencial para o material FeCoNi/C foram levantadas em diferentes temperaturas, variando de 25 °C a 75 °C quando possível. A escolha do material foi feita baseado nos dados de TGA (Seção 5.2) e voltametria cíclica que indicam este material como o mais estável em relação a temperatura e que atinge o estado estacionário mais rapidamente, como já discutido anteriormente. Como a configuração da célula alcalina ainda está em desenvolvimento para otimização dos parâmetros [13,18,90,91], diferentes condições foram testadas como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Diferentes condições para a configuração da célula (membrana/eletrodo).

membrana	ânodo	Cátodo	solvente*	resistividade do sistema
Fumatech	FeCoNiC	Pt/C 30%	Nafion+água	Elevada
PBI	FeCoNiC	Pt/C 30%	Nafion+água+KOH	Elevada
Tokuyama	FeCoNiC	Pt/C 30%	Nafion+água	Baixa
Tokuyama	FeCoNiC	Pt/C 30%	Teflon+água	Baixa

*solvente utilizado no preparo dos eletrodos

De todas as configurações utilizadas, a descrita por Zhang, Z. (2012) foi a que apresentou melhores resultados. Utilizou-se de uma membrana Tokuyama e a camada difusora com 40 % PTFE foi preparada com a deposição de FeCoNi/C e de Pt/C 30 % em massa. Sendo que para o ânodo foram depositados 46,4 mg de material em um eletrodo de 4,62 cm², totalizando aproximadamente 2,4 mg_{FeCoNi} cm⁻² de metal e para o cátodo 1 mg_{Pt} cm². Os resultados são mostrados na Figura 21.

Figura 21 - Curvas de polarização e potência em diferentes temperaturas da DGFC, ânodo FeCoNi/C e combustível com solução aquosa de 2 mol L⁻¹ NaOH + 1 mol L⁻¹ glicerol.

Em relação a temperatura, como ainda não temos disponível uma configuração de célula que não utilize do eletrólito, não é possível alcançar temperaturas elevadas, visto que, tratando-se de solução aquosa, evapora-se a água e o NaOH cristaliza. Adicionalmente, estes testes preliminares foram realizados sem o emprego do correspondente ionômero, o que compromete significativamente o desempenho da célula. Comparando os resultados obtidos com a literatura [13,91], verifica-se que os valores para a densidade de corrente e potência ainda estão longe dos conseguidos com materiais nobres, entretanto a utilização de catalisadores a base de níquel tem-se mostrado muito promissoras na aplicação para promover a oxidação do glicerol não só pela otimização e aplicação em célula, mas principalmente para a cogeração de produtos químicos de valor agregado, que poderá ser avaliado com a análise dos produtos de reação, descrito nos próximos capítulos.

- Capítulo VI –

*Estudo da oxidação de glicerol em
condições controladas*

6.1 Efeito da velocidade de varredura

O efeito da velocidade de varredura no potencial de formação da espécie de oxihidróxido de níquel, bem como na oxidação do glicerol em catalisadores de Ni/C é investigada a fim de obter mais informações deste processo. A Figura 22 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de Ni/C, em solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH, na ausência de glicerol, coletadas a temperatura ambiente em diferentes velocidades de varredura. Na Figura 22a, é possível observar que os picos referentes à β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH tornam-se progressivamente mais largos com o aumento na velocidade de varredura, além disso a formação do pico referente a NiOOH desloca para potenciais mais positivos e a redução do NiOOH para potenciais mais baixos. Este efeito tem sido descrito em outros trabalhos [52,55,60,92] e a cinética desta reação redox (Ni⁺²/Ni⁺³) é determinada com a relação do pico de corrente anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 22b). O resultado linear para esta relação indica que o processo obedece a relação do tipo de Randles-Sevcik (Equação 3) correspondente a um processo controlado por difusão, apesar da transformação do Ni(OH)₂ para NiOOH envolver apenas espécies imobilizadas na superfície eletródica.

Outra maneira de verificar a natureza do processo é ajustando alguns parâmetros desta Equação (3), de modo a obter a relação entre log *i* em função de log *v*, como apresentado abaixo:

$$i_p = \underbrace{2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \sqrt{D} C^b}_{B} \sqrt{v}$$

$$\log i_p = \log B + \log v^{1/2} \quad (12)$$

$$\log i_p = \left(\frac{1}{2}\right) \log v + \log B \quad (13)$$

Dessa maneira, pode-se dizer que em um processo controlado por difusão o coeficiente angular da reta de log *i* em função de log *v* é equivalente a 0,50.

Vale ressaltar que o mesmo tratamento matemático pode ser efetuado na equação de adsorção descrita por Langmuir (Equação 4), e o resultado indica que para um processo

controlado por adsorção o coeficiente angular da reta de $\log i$ em função de $\log v$ é equivalente a 1, conforme descrito abaixo:

$$i_p = \underbrace{\frac{n^2 F^2 A Q}{4RT}}_B v$$

$$\log i_p = \log v + \log B \quad (14)$$

Na Figura 22c é mostrado o gráfico de $\log i$ em função de $\log v$, que fornece um valor de 0,55, para o coeficiente angular da reta, o que comprova que não se trata de adsorção e novamente indica que se trata de um processo do tipo controlado por difusão.

Figura 22 – (a) Voltamogramas do Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 mV s⁻¹), na temperatura de 20 °C. (b) relação da I_p em função de $v^{1/2}$ (c) relação $\log i$ em função de $\log v$.

Na Figura 23a é apresentado o voltamograma cíclico do eletrodo de Ni/C, em solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH + 0,1 mol L⁻¹ glicerol. Verificou-se que um aumento na velocidade de varredura desloca a i_{pico} de oxidação do glicerol para valores mais elevados. A relação do $\log i$ em função de $\log v$ é apresentada na Figura 23b e pode-se verificar através dos resultados, que a oxidação do glicerol é controlada por processo de difusão. Isto está de acordo com os resultados obtidos por Tehrani RMA e Ghani AS (2012) [52] para a oxidação de glicerol em eletrodos modificados de níquel (Ni/GC).

Figura 23 – (a) Voltamogramas do Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + 0,1 mol L⁻¹ de glicerol, coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30 mV s⁻¹), na temperatura de 20 °C. (b) relação $\log i$ em função de $\log v$.

6.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na oxidação do glicerol foi estudado entre 2 °C a 40 °C. A Figura 24a mostra os voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Ni/C em 0,1 molL⁻¹ NaOH + 0,1 molL⁻¹ glicerol e velocidade de varredura 5 mVs⁻¹. O aumento na temperatura envolve deslocamento dos picos de oxidação do glicerol para mais baixos potenciais bem como um aumento nos valores de i_{pico} o que indica que a temperatura acelera a oxidação de glicerol através da formação da camada de β -oxihidróxido de níquel, aumentando a velocidade de difusão do glicerol do seio da solução para a região interfacial.

A energia de ativação aparente para a reação de oxidação do glicerol foi obtida pela relação de Arrhenius, baseada na seguinte equação [93]:

$$E_a = - 2,303 R \left[\frac{d \log i}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (15)$$

A Figura 24b mostra o gráfico de $\log i$ vs T^{-1} , com a temperatura em Kelvin. A energia de ativação aparente (AH^*) obtida para a reação de oxidação do glicerol em eletrodos de

níquel foi $20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor baixo é característico de reações limitadas por transporte de massa [58], ou ainda, é possível concluir que a reação do glicerol não é somente limitada por difusão, mas também, por outras reações competitivas como por exemplo, a ativação de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

Figura 24 - (a) Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol, coletado em várias temperaturas ($2, 5, 10, 20, 30$ e 40°C). (b) relação de $\log i$ em função de T^{-1} .

6.3 Efeito da concentração de NaOH

Com base nos resultados obtidos anteriormente, propõe-se que a reação de oxidação de glicerol inicia quando as espécies oxihidróxido de níquel [β -NiOOH] são eletroquimicamente formadas pela oxidação anódica de hidróxido de níquel na superfície do eletrodo. De modo a analisar os efeitos das mudanças de concentração de NaOH na oxidação do glicerol, foram realizados vários experimentos em diferentes valores de $[\text{OH}^-]$. A Figura 25 ilustra as curvas de voltametria cíclica realizadas em uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em soluções de diferentes concentrações de NaOH no intervalo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até 1 mol L^{-1} com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol. Mudanças na $[\text{OH}^-]$ parecem ter significativo efeito no E_{pico} e i_{pico} da oxidação do glicerol. O início da formação anódica de β -NiOOH desloca para valores mais positivos de potencial com o aumento de $[\text{NaOH}]$ e os picos se tornam mais definidos dando lugar a elevados valores de densidade de corrente.

Figura 25 - Voltamogramas do Ni/C em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol e diferentes concentrações de NaOH ($0,1$; $0,5$; $0,6$; $0,75$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), na temperatura de 20°C . (b) relação da I_p em função da $[\text{NaOH}]$

A Figura 25b mostra os valores de i_{pico} em função de $[OH^-]$, a densidade de corrente aumenta rapidamente com a concentração de OH^- . Como a hidroxila é determinante para a formação do oxihidróxido, o qual corresponde a espécie ativa para a oxidação de glicerol, era esperado uma forte dependência do i_{pico} da oxidação do glicerol e atividade de OH^- .

6.4 Efeito da concentração do glicerol

Voltamogramas cíclicos foram feitos para o material Ni/C em solução de 0,1 mol L⁻¹ NaOH, na presença de diferentes concentrações de glicerol, variando de 5 a 100 mmol L⁻¹, na velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, como apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Voltamogramas do Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH e diferentes concentrações de glicerol (5, 10, 25, 50, 100 mmol L⁻¹), na temperatura de 20 °C.

A densidade de corrente e pico de potencial versus a oxidação do glicerol são apresentados nas Figuras 27a e 27b, respectivamente. Verificou-se através das figuras que ambos os E_{pico} e i_{pico} anódicos aumentam com o aumento da concentração do glicerol. Valores de potenciais mais elevados também são observados em outros sistemas, como por exemplo, oxidação de aspirina em eletrodo modificado de níquel [55], ou oxidação de isopropanol usando eletrodo de esponja (foam) de níquel [59] e estão em concordância com os resultados apresentados. Observou-se também que a corrente é linear a baixas concentrações de glicerol e posteriormente em elevadas concentrações de glicerol a reação se torna limitada. Isto pode estar relacionado a uma à passivação do eletrodo e/ou saturação dos sítios catalíticos ativos na superfície do eletrodo.

Figura 27 – (a) gráfico da E_p em função [glicerol] (b) relação i_p em função [glicerol].

Com bases nos resultados apresentados no capítulo V e VI, foi proposto um mecanismo para a oxidação do glicerol na superfície de níquel, que está representado no Esquema 1 e descrito abaixo:

A relação do $\log i$ em função de $\log v$ é apresentada na Figura 28b e fornece um valor de 0,34 para o coeficiente angular da reta. Este valor indica que a oxidação do glicerol é controlada por processo de difusão, concordando com os resultados descritos anteriormente na seção 6.1.

Figura 28 – (a) Voltamogramas do Ni/C em 0,1 mol L⁻¹ NaOH + 0,005 mol L⁻¹ de glicerol, coletado em várias velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 30 mV s⁻¹), na temperatura de 20 °C. (b) relação $\log i$ em função de $\log v$.

- Capítulo VII –

***Análise dos produtos formados na
oxidação de glicerol***

Através do Capítulo V foi possível verificar que os materiais a base de níquel são ativos frente à oxidação do glicerol. Os parâmetros como concentração do eletrólito suporte e do álcool foram variados, no Capítulo VI, com o intuito de obter mais informações do comportamento da reação de oxidação bem como as melhores condições para que a mesma ocorra.

De modo a complementar no estudo foi efetuada uma investigação dos produtos de reação através das análises de FTIR *in situ*, HPLC e MS, os quais são descritos neste capítulo.

7.1 Espectroscopia de Refletância de Infravermelho *in situ*

Experimentos espectroeletroquímicos *in situ* foram obtidos para identificar os intermediários de reação resultantes do processo de conversão do glicerol nos catalisadores. Inicialmente, análises de SPAIRs foram realizadas com a finalidade de verificar o comportamento do material durante a janela de potencial aplicada para estudos anteriores, 0,6 V a 1,6 V *vs* RHE. Efetuou-se uma voltametria cíclica a 1 mVs^{-1} , sendo que a cada 0,05 V *vs* RHE eram obtidos espectros. A Figura 29 mostra os espectros de infravermelho (SPAIRs) obtidos para os catalisadores Ni/C, CoNi/C, FeNi/C e FeCoNi/C, durante a oxidação do glicerol em meio alcalino 1 mol L^{-1} de NaOH + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicerol. Esta condição foi escolhida devido a grande conversão do glicerol, alta densidade de corrente e baixo potencial de oxidação quando comparados a outras condições, conforme observado na seção 6.3. Deve ser notado que as bandas positivas são atribuídas ao consumo de glicerol e OH^- , enquanto que as bandas negativas correspondem aos diferentes produtos ou intermediários formados durante a oxidação do glicerol.

Os produtos de reação começam a ser formados após 1,3 V *vs*. RHE. Isso se deve ao fato de que a espécie ativa para oxidação de alcoóis em eletrodos de níquel é formada somente em altos potenciais ($\geq 1,3 \text{ V vs. RHE}$). Esse valor é alterado dependendo da composição do material como pode ser verificado na Figura 29. Em eletrodos de Ni/C e CoNi/C esse valor é próximo a 1,3 V, para os eletrodos de FeNi/C o valor é mais elevado 1,4 V e para FeCoNi/C 1,35 V. Esses resultados estão de acordo com os obtidos e discutidos na seção 5.3.1.

Figura 29 - Espectros de SPAIRs *in situ* de em solução 1 mol L⁻¹ de NaOH na presença de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol, 1mVs⁻¹ (a) Ni/C (b) CoNi/C (c) FeNi/C (d) FeCoNi/C.

Pode-se verificar ainda, que a intensidade da banda relatada para íons formato em 1385 cm⁻¹ aumenta com o aumento de potencial, o que pode estar relacionado com a formação de carbonato. Em baixas concentrações de NaOH observa-se, de acordo com Demarconnay et al. [94], a presença de CO₂ assim como o carbonato (banda 1390 – 1420 cm⁻¹), devido à falta

de OH^- . Jeffery e Câmara (2010) [26] demonstraram que na camada fina de eletrólito entre a janela de CaF_2 e a interface do eletrodo, a depleção de OH^- é suficiente para explicar uma importante alteração do pH durante a eletrooxidação do glicerol em meio alcalino.

Várias bandas, correspondentes a diferentes produtos, têm sido identificadas na literatura, tais quais o íon formato, glicolato, glicerato, tartronato, oxalato, entre outras [33,46,94]. Para auxiliar na atribuição das bandas foram obtidos espectros padrões de FTIR das possíveis moléculas capazes de serem formadas na oxidação do glicerol em condições similares e está apresentado na Figura 30.

Figura 30 - Espectros de FTIR *in situ* de padrões dos produtos reacionais: formato, glicerato, glicolato, oxalato, tartronato.

Vale observar, que para uma melhor comparação dos diferentes materiais baseados em níquel utilizou-se de medidas de cronoamperometria em potencial fixo em 1,5 V vs RHE com duração de 2 horas, sendo que a cada 5 minutos foram realizadas as aquisições dos espectros. Procura-se assim formar uma grande quantidade de produtos para posterior comparação entre os materiais. Os espectros obtidos no final das 2 horas são apresentados na Figura 31. Como descrito em outros trabalhos, as bandas referentes aos principais produtos de reação de oxidação do glicerol são relativamente próximas, dificultando a identificação dos compostos [6].

Figura 31 - Espectros de FTIR *in situ* dos materiais baseados em níquel *via* impregnação, em uma solução alcalina, 1 mol L⁻¹ de NaOH na presença de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol, em 1,5 V vs. RHE, nos primeiros segundos (curva em preto) e após 2 horas. (a) Ni/C (b) CoNi/C (c) FeNi/C (d) FeCoNi/C.

A transformação oxidativa do glicerol em MNi/C (M = Co, Fe) leva a 9 bandas de adsorção na região de número de onda entre 2400-800 cm^{-1} . As bandas no FTIR são observadas em: 1630, 1575, 1385, 1351, 1307, 1258, 1152, 1130, 1075, cm^{-1} . As bandas localizadas em 1351 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} foram previamente atribuídas à produção de glicolato e oxalato, respectivamente [46,94]. Simões et al. [33] observou a banda em 1575 cm^{-1} que foi atribuída pela deformação axial do COO- associada a formação de íons glicerato e também característico de espécies de íons oxalato, tartronato e mesoxalato que não podem ser excluídos. A formação de glicolato é associada com a banda em 1075 cm^{-1} [94], enquanto que formato ocorre em 1351, 1385 e 1575 cm^{-1} . Outra característica marcante do espectro é a banda em 1258 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} / 1130 cm^{-1} que de acordo com o espectro de FTIR das moléculas de referência pode ser atribuído ao ácido oxálico e ácido glicérico. Finalmente a banda em 1630 cm^{-1} é devido ao oxalato ou tartronato.

A intensidade relativa das bandas de adsorção relatadas para o glicolato e oxalato não está na mesma ordem para todos os catalisadores, indicando que a formação dos produtos não ocorre de maneira equivalente para os diferentes catalisadores e uma distribuição de produtos de reação é associada com o efeito do co-catalisador (Co e Fe) nos materiais de composição binária e ternária. Por exemplo, as bandas centradas em 1310 e 1075 cm^{-1} são atribuídas a tartronato e glicolato, respectivamente. Pode-se dizer então, através dos dados de FTIR, que há um indicio que todos os catalisadores têm como produto o ácido fórmico, glicérico e glicólico. Tem-se ainda que NiCo/C favorece a formação de tartronato, enquanto o FeCoNi/C promove a produção de oxalato. Este comportamento é estudado posteriormente por HPLC de modo a quantificar os produtos formados e entender melhor o mecanismo da reação.

Segundo as bandas observadas, é possível verificar que, provavelmente, são obtidos os mesmos produtos de reação para todos os materiais, entretanto, pode-se verificar que a quantidade dos mesmos é diferente. Além disso, o material Ni/C é mais seletivo a ácido fórmico apresentando um espectro muito semelhante ao padrão deste ácido.

Com o intuito de verificar se o suporte de carbono é ativo frente à eletrooxidação do glicerol, bem como a conversão do álcool submetido a altos potenciais, o mesmo procedimento foi realizado em carbono Vulcan puro. Não foram observadas significativas mudanças nas bandas referentes ao consumo de glicerol e formação dos produtos de reação, indicando que na janela de potencial que foi adotada para os experimentos, qualquer mudança no espectro é consequente do efeito catalítico do material estudado na reação de oxidação do glicerol.

Finalmente, os produtos obtidos pela oxidação do glicerol em eletrodos modificados de níquel foram reportados por Tehrani, R.M. A., Ghani, S. (2012) [52], entretanto não foram apresentadas evidências de identificação dos mesmos.

7.2 Estudo dos produtos formados na oxidação de glicerol por HPLC

Para dar suporte aos resultados obtidos por experimentos espectroscópicos *in situ*, longos tempos de eletrólise foram realizados em meio alcalino em eletrodos a base de níquel. O mesmo valor de potencial foi utilizado ($E = 1,5 \text{ V vs. RHE}$) para correlacionar mais facilmente os experimentos de cromatografia com de FTIR. Após o material ter sido analisado por HPLC, foi possível a separação dos analitos e a obtenção de dados da variação de concentração de glicerol e dos produtos reacionais.

Vale ressaltar que foi verificado por análise cromatográfica que na solução inicial antes da aplicação de qualquer valor de potencial, a presença de traços de glicerato. Para esclarecer a causa da presença deste íon carboxílico em meio alcalino contendo glicerol foram feitas análises de duas amostras (AM 1 = glicerol + água ultrapura e AM 2 = glicerol + NaOH) em um espectrômetro UV-Vis (Helios Omega UV-Vis/ Termo Scientific), como apresentado na Figura 32. Como pode ser visto, a banda centrada em 215 nm, característica de C=O aparece nas amostras preparadas em meio alcalino. Sugere-se que esta banda está relacionada com a presença de glicerato, resultante de ataque nucleofílico de OH^- no gliceraldeído (impureza contida no glicerol). Esse valor de glicerato foi descontado dos valores de produto de reação obtidos para cada amostra.

Figura 32 - Espectro de UV-Vis para uma solução de glicerol preparada em água ultrapura (linha sólida) e em NaOH (linha pontilhada).

Para a melhor interpretação dos resultados, utilizou-se dos resultados de FTIR (seção 7.1) para selecionar possíveis produtos da reação de oxidação do glicerol e posteriormente, análises por HPLC foram feitas dos padrões destes compostos com a finalidade de comparar os tempos de retenção obtidos com os tempos de retenção observados na amostra obtida experimentalmente, resultante da oxidação do glicerol (Figura 33).

Figura 33 – Cromatogramas de padrões que podem ser formados na reação de oxidação do glicerol sobre eletrodos baseados em níquel, em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$.

As análises de HPLC mostram que a quantidade de glicerol consumido depois de 8 h é similar em catalisadores binários e ternários. Para a obtenção do balanço de massas foram levados em conta os compostos orgânicos formados que cruzaram (*crossover*) através da membrana de troca aniônica. Os resultados da conversão de glicerol e seletividade dos produtos de reação para os diferentes materiais estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Oxidação eletrocatalítica de 0,1 mol L⁻¹ glicerol em 1 mol L⁻¹ NaOH, no potencial de 1,5 V vs. RHE, utilizando-se de materiais a base de níquel.

Catalisador	Conversão de Glicerol	Seletividade para Formato	Seletividade para Glicolato	Seletividade para Oxalato	Outros produtos
Ni/C	43,0 %	57 %	2,4 %	3,5 %	Glicerato (0,4 mM)
CoNi/C	35,6 %	19 %	8,4 %	4,5 %	Glicerato (1,3 mM)
FeNi/C	44,4 %	33 %	6,6 %	4,3 %	Glicerato (1,2 mM)
FeCoNi/C	44,2 %	42 %	8,8 %	5,7 %	Glicerato (1,2 mM)

$$\frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100; S_{it}: \text{seletividade} = S_{it}(\%) = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{c_{it}}{c_0 - c_t} \times 100, \text{ onde } C_0 \text{ é a concentração inicial de glicerol, } C_t \text{ é a}$$

concentração no tempo t; C_{it} é a concentração do produto de reação considerado; ν_i é o número estequiométrico para o produto de reação.

Pode-se dizer que os produtos determinados por HPLC estão em concordância com aqueles identificados por FTIR. Glicerato, oxalato, glicolato e formato são bem identificados e pouca concentração de tartronato está presente na célula eletrolítica. NiOOH e os outros óxidos/hidróxidos de Co e Fe presentes na superfície do catalisador conduzem a quebra de ligação C – C do glicerol, resultando na produção de formato como principal produto de reação. Glicolato, uma molécula interessante de valor agregado, é obtida com quase 9 % de seletividade em catalisadores de CoNi/C e FeCoNi/C. O produto de reação oxalato é obtido (5,7 %) em materiais de FeCoNi/C.

Além disso, como pode ser observado na Tabela 4, a introdução do elemento cobalto na composição do material modifica a distribuição dos produtos durante a oxidação do glicerol em meio alcalino levando a formação de glicolato. Entretanto, formato continua sendo o principal produto da reação. Adicionalmente, em potenciais elevados pode haver a conversão do subproduto glicerato em formato e glicólico, o que poderia justificar a baixa quantidade deste composto.

Em relação a conversão de glicerol, verificou-se que a menor taxa é obtida para catalisadores de CoNi/C. Para materiais Ni/C o principal produto é o formato e muito pouco dos outros composto são formados, cerca de vinte vezes menos. Para CoNi/C a seletividade do formato é apenas o dobro da seletividade de glicolato. Um valor considerável de oxalato

também é observado, indicando que este catalisador é capaz de produzir substâncias com valor agregado mais facilmente que os demais. FeNi/C apesar de apresentar a maior conversão de glicerol leva principalmente a formação de formato com seletividade cinco vezes maior do que os outros produtos, assim como o FeCoNi/C. Pequenas quantidades de tartronato são observadas, entretanto quando comparadas aos outros produtos, tornam-se insignificantes.

Em outros trabalhos foram identificados além dos compostos discutidos acima, gliceraldeído e dihidroxiacetona [6,16,17] como produtos de oxidação de glicerol. Vale ressaltar, que a dihidroxiacetona é instável em meio alcalino e mesmo sem a aplicação de potencial é possível a sua conversão para ácido glicérico. Já o gliceraldeído, é possível detectá-lo em baixos potenciais, como demonstrado por Koper et al. (2011) [17], acidificando a matriz antes de injetá-la no HPLC. Entretanto este composto é instável em meio básico e pode ser facilmente convertido a ácido glicérico em potenciais $\geq 0,6$ V vs ERH. Deste modo, não foram identificados gliceraldeído e dihidroxiacetona, pois além de trabalhar em meio básico os potenciais aplicados são elevados (1,5 V vs ERH).

7.3 Espectrometria de Massas (MS)

Os analitos foram recuperados com um HPLC composto de uma coluna Aminex HPX-87H e um coletor de fração. Glicolato e tartronato foram identificados por espectroscopia de massa como mostrado na Figura 34, onde os valores apresentados representam o valor m/z na ionização positiva. Essa técnica foi utilizada para identificar principalmente o ácido tartrônico, presente em pequenas quantidades no HPLC e pouco detectável no FTIR.

É possível verificar também, através dos resultados, o valor $m/z = 129$ na Figura 34a, que corresponde a massa do ácido glicérico. Isso é possível visto que os tempos de retenção do ácido glicérico e glicólico são bem próximos (Figura 33). O mesmo ocorre na Figura 34b, onde o valor de $m/z = 135$ pode corresponder ao oxalato.

Figura 34 – Espectrometria de massa de produto de reação correspondente a glicolato obtido durante eletrólises com longo tempo de duração do glicerol em meio alcalino.

Através dos resultados de FTIR, HPLC e MS apresentados nas seções 7.1, 7.2 e 7.3 respectivamente, é possível assumir o Esquema 2 como mecanismo de reação para os catalisadores estudados. Gliceraldeído, apesar de não ter sido detectado nas análises realizadas foi considerado como um intermediário que possivelmente é formado, entretanto não é estável em meio alcalino, sendo convertido a glicerato como discutido anteriormente.

Esquema 2 - Produtos da reação de oxidação do glicerol em catalisadores baseados em níquel em condições alcalinas.

Reações observadas	————→
Reações prováveis	- - - - -→

- Capítulo VIII –

Conclusões

7. Conclusões

Através dos experimentos de TGA foi confirmada a quantidade de metal suportado no carbono, as quais foram utilizadas para normalizar as correntes associadas as curvas eletroquímicas e assim comparar os diferentes materiais. As quantidades de metal encontradas estão de acordo com os valores teóricos calculados.

Verificou-se ainda que o estudo da oxidação de glicerol deve ser realizado em potenciais mais elevados $E > 1,2$ vs RHE, pois trata-se do potencial onde é possível formar a fase mais ativa do níquel (NiOOH) para a oxidação do alcoóis e outras moléculas orgânicas, como já descrito na literatura. O desempenho do material Ni/C via impregnação foi superior aos materiais obtidos por outras rotas como USP e hidrotérmica, que foi correlacionado com a quantidade de óxido nos catalisadores ou até mesmo presença de impurezas da solução precursora.

Outros elementos, ferro e/ou cobalto foram adicionados ao material com níquel, utilizando-se do método de impregnação, visto o desempenho do Ni/C na etapa anterior. Os tamanhos de cristalito médio das partículas foram calculados através dos DRX e os valores obtidos estão entre 15 e 22 nm. A adição de Co e Fe em materiais binários e ternários promove a formação de óxido e hidróxidos que foram ativos frente a oxidação de glicerol. A presença destes elementos mudam o perfil da região de oxihidróxido observado para catalisadores de Ni/C, especialmente os materiais contendo Fe, uma vez que FeNi/C catalisa a reação de oxidação do oxigênio sobrepondo a região de oxihidróxido.

Através do estudo em condições controladas incluindo diferentes concentrações de NaOH e glicerol, temperatura e velocidade de varredura foi possível verificar que i_{pico} da oxidação do glicerol, bem como β -NiO(OH) são afetados pela velocidade de varredura aplicada nos experimentos. Além disso, a relação entre o pico da densidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade é linear, que corresponde a um processo do tipo difusional. Isto pode ser confirmado pelo coeficiente angular da curva $\log i$ vs $\log v$ e também pelo valor baixo da energia de ativação obtida. Com relação a concentração do NaOH, verifica-se que um aumento na concentração do eletrólito suporte afeta o i_{pico} do processo de oxidação do glicerol, verificando-se valores mais elevados e confirmando a forte influência que o OH⁻ tem frente ao processo. Foi observado também que o i_{pico} e E_{pico} são fortemente dependentes da concentração de glicerol, o que está de acordo com o comportamento relatado para o níquel frente a oxidação de outros alcoóis.

Técnicas espectroscópicas de refletância de infra-vermelho “*in situ*” (FTIR e SPAIR) foram utilizadas para o esclarecimento e identificação dos compostos formados. Através dos dados obtidos, conclui-se que os produtos de reação para todos os materiais são os mesmos, entretanto, em quantidades diferentes. O material Ni/C é mais seletivo a ácido fórmico enquanto o material contendo cobalto em sua composição apresenta tanto seletividade a ácido fórmico quanto para glicérico, glicólico, além de oxálico e tartrônico.

Eletrolise com longos tempos de duração foram realizadas em condições similares de concentração do eletrólito e potencial do eletrodo para melhor comparação. A análise de HPLC mostra que formato foi o principal produto de reação obtido da conversão do glicerol em todos os materiais. Além disso, glicerato, glicolato, oxalato e tartronato são também formados. Adicionalmente, glicolato e tartronato foram reconfirmados depois de isolados, liofilizados e determinados por MS. Aldeídos não são observados nos experimentos, visto que, são instáveis em meio básico, pois podem sofrer reação de dimerização ou condensação aldólica catalisadas pelo meio alcalino.

Como pode ser observado, catalisadores a base de níquel são capazes de produzir algumas substâncias de elevado valor comercial. Destes estudos pode-se dizer que FeNi/C exibiu a maior conversão de glicerol, enquanto FeCoNi/C e CoNi/C mostraram a melhor conversão para glicolato e oxalato. Os resultados eletroquímicos mostram que o potencial requerido para a oxidação de glicerol em catalisadores a base de níquel é elevado para aplicação em célula a combustível. Entretanto, este sistema pode ser interessante como um reator químico para adicionar valor ao glicerol pela produção de produtos com valor agregado como glicolato e oxalato. Finalmente, materiais a base de níquel também se mostraram interessantes no estudo de moléculas que envolvem mecanismos complexos, como o glicerol, para esclarecer aspectos fundamentais deste processo.

7.1 Perspectivas Futuras

Visto a importância em aumentar a rentabilidade da produção de biodiesel, através da criação de métodos para utilização de seus subprodutos (glicerol), a conversão deste composto em produtos de valor agregado não envolve somente esta questão econômica da produção de biodiesel, mas também ambiental, uma vez que reduz os impactos deste processo.

Além disso, a utilização de eletrodos não nobres merecem atenção, devido ao seu preço e desempenho frente oxidação de outros alcoóis, conforme descrito na literatura, bem como a possibilidade de oxidação de glicerol, conforme discutido neste trabalho. Dessa forma, é importante que as investigações continuem e entre os possíveis estudos que possam ser realizados sugere-se:

- Diante do fato da reação de oxidação do glicerol ser controlado por um processo difusional, estudos com eletrodo rotatório seriam importantes para melhor entendimento do sistema.
- A quantidade de metal nos catalisadores M/C poderia ser variada para verificar se há uma melhora no desempenho do material, visto que como são materiais não nobres, não haveria problemas em trabalhar com uma proporção mais elevada de metal.
- A proporção entre os metais pode ser modificada pois neste trabalho foram estudados apenas catalisadores na proporção 1:1 e 1:1:1 em relação a seus metais.
- Outras técnicas, como por exemplo ressonância magnética nuclear (RMN), podem ser utilizadas para melhor identificação dos produtos de oxidação formados. Há a possibilidade de fazer experimentos de HPLC e posteriormente recuperar os produtos de reação para análise em RMN.
- Os materiais obtidos via USP apresentaram alto potencial, entretanto, são necessários estudos adicionais para a otimização do método de síntese e aplicação em eletrocatalise. Vale ressaltar que o material é altamente poroso com uma distribuição homogênea do metal em toda a sua superfície.
- Verificar as mudanças na seletividade de produtos formados, variando o valor do potencial fixado na cronoamperometria.

7.3 Trabalhos produzidos durante o desenvolvimento do trabalho

- G. Tremiliosi Filho, V. L. Oliveira, F. R. Nikkuni “Desenvolvimento de Catalisadores Suportados em Carbono a Base de Ni e Co para a Eletro-Oxidação de Glicerol em Meio Alcalino” Em: XIX Congresso de La SIBAE – Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Espanha, 2010 (resumo expandido).
 - G. Tremiliosi Filho, P. M. P. Pratta, V. L. Oliveira “Síntese de Ni-Co Mesoporoso Catalítico para a Oxidação De Glicerol” Em: XIX Congresso de La SIBAE – Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Espanha, 2010 (resumo expandido).
 - V. L. Oliveira, G. Tremiliosi Filho “Síntese de Nanopartículas de NiFe/C Suportadas em Carbono” Em : XVIII Encontro de Química da Região Sul (SBQSul 2010), Curitiba, PR, 2010 (Apresentação de Pôster).
 - V. L. Oliveira, P. M. P. Pratta, G. Tremiliosi Filho “Síntese de Carbono Poroso Através do Método Ultrasonic Spray Pyrolysis e sua Caracterização” Em: Encontro de Química da Região Sul (SBQSul 2010), Curitiba, PR, 2010 (Apresentação de Pôster).
 - V. L. Oliveira, P. M. P. Pratta, G. Tremiliosi Filho “Preparação de Carbono Poroso, em Diferentes Temperaturas, pelo Método Ultrasonic Spray Pyrolysis” Em: Reunião Anual da Sociedade de Química (SBQ 2011), Florianópolis, SC, 2011 (Apresentação de Pôster).
 - V. L. Oliveira, G. Tremiliosi Filho, “**Estudo da atividade de Catalisadores de NiCo e NiFe suportados em carbono frente a eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino.**” Em: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XVIII SIBEE), Bento Gonçalves, RS, 2011 (Apresentação Oral).
 - V. L. Oliveira, G. Tremiliosi Filho, J. A. Koch, V. Drago, “Catalisadores de Ni/C, obtidos por Diferentes Rotas, para a Eletro-Oxidação do Glicerol”. Em: XVIII
-

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XVIII SIBEE), Bento Gonçalves, RS, 2011 (Apresentação de Pôster).

- V. L. Oliveira, G. Tremiliosi Filho, “Synthesis and Characterization of Ni/C and NiFe/C as Electro-Catalysts for Glycerol”, Em: X Brazilian MRS Meeting 2011 (SBPMat), Gramado, RS, 2011 (Apresentação de Pôster).
- V. L. Oliveira, C. Moraes, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi Filho, K. B. Kokoh, “**Analysis of the eletrooxidation products of glycerol on nickel based nanocatalysts in alkaline medium.**” Em: International Symposium on Electrocatalysis, Maragogi, AL, 2012 (Apresentação de Pôster).
- V. L. Oliveira, C. Moraes, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi Filho, K. B. Kokoh, “Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of reaction products”. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 703 (2013) 56–62.
- V. L. Oliveira, C. Moraes, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi Filho, K. B. Kokoh, “Studies of the reaction products resulted from glycerol eletrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium”. **Electrochimica Acta**, 117 (2014) 255-262.
- V. L. Oliveira, C. Moraes, K. Servat, T.W. Napporn, G. Tremiliosi Filho, K. B. Kokoh, “Kinetic Parameters Effects on the Electrochemical Oxidation of Glycerol on Carbon Supported Nickel Materials in Alkaline Medium”. **Electrocatalysis**, 2014 (submetido).

REFERÊNCIAS

- [1] FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP). **Resíduos bem-vindos**. São Paulo, 2012. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/wpcontent/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2013.
- [2] QUISPE, C.A.G.; CORONADO, C.J.R.; CARVALHO, J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- [3] HU, W.; LOWRY, B.; VARMA, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 123–132, 2011.
- [4] FARO, M.L.; MINUTOLI, M.; MONFORTE, G.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A.S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1075–1084, 2011.
- [5] CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; ATTARD, G.A. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 131-136, 2004.
- [6] GOMES, J.F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96–105, 2011.
- [7] RODRIGUES, E.G.; PEREIRA, M.F.R.; ÓRFÃO, J.J.M. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, p. 1–6, 2012.
- [8] FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; CAMARA, G.A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180–187, 2012.
- [9] KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZNSKA, E.; GIRARDON, J.-S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1960-1979, 2011.
-

- [10] KWON, Y.; KOPER, M.T.M. Combining voltammetry with HPLC: application to electro-oxidation of glycerol. **Letters to Analytical Chemistry**, v. 82, n. 13, p. 5420-5424, 2010.
- [11] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010.
- [12] LAMY, C.; LEGER, J.-M. Les piles à combustible: application au véhicule électrique. **Le Journal de Physique IV**, v. 4, p. C1-253-C1-281, 1994.
- [13] ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 40-48, 2012.
- [14] MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 372-379, 2011.
- [15] FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 295-301, 2012.
- [16] KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012.
- [17] KWON, Y.; SCHOUTEN, K.J.P.; KOPER, M.T.M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176-1185, 2011.
- [18] BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 241-251, 2009.
-

- [19] BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M. WIECKWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.
- [20] GARCÍA-MOTA, M.; LÓPEZ, N. The role of long-lived oxygen precursors on AuM alloys (M = Ni, Pd, Pt) in CO oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 13, p. 5790-5797, 2011.
- [21] LIANG, D. GAO, J.; WANG, J. CHEN, P.; WEI, Y.; HOU, Z. Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1059-1062, 2011.
- [22] PRATI, L.; VILLA, A.; PORTA, F.; WANG, D.; SU, D. Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect. **Catalysis Today**, v. 122, n. 3-4, p. 386-390, 2007.
- [23] ARTEM, L.M.; SANTOS, D.M.; DE ANDRADE, A.R.; KOKOH, K.B.; RIBEIRO, J. Development of ternary and quaternary catalysts for the electrooxidation of glycerol. **TheScientificWorldJournal**, v. 2012, p. 502083, 2012.
- [24] NIRMALA, A.G; PANDIAN, K. Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – a potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol, **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1340-1348, 2006.
- [25] CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; HUTCHINGS, G.J. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, n. 7, p. 696-697, 2002.
- [26] JEFFERY, D.Z.; CAMARA, G.A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: first spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 8, p. 1129-1132, 2010.
- [27] SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; KNIGHT, D.W.; CARLEY, A.F.; TIRUVALAM, R.; KIELY, C.J. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, v. 2, n. 12, p. 1145-1151, 2009.
- [28] HOLADE, Y.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; KOKOH, K.B. Toward the electrochemical valorization of glycerol: fourier transform infrared spectroscopic and chromatographic studies. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 10, p. 2403-2411, 2013.
-

- [29] GOMES, J.F.; DE PAULA, F.B.C.; GAPAROTTO, L.H.S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88-93, 2012.
- [30] DIMITRATOS, N.; MESSI, C.; PORTA, F.; PRATI, L.; VILLA, A. Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1-2, p. 21-28, 2006.
- [31] CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6, p. 1329-1336, 2003.
- [32] VENANCIO, E.C.; NAPPON, W.T.; MOTHEO, A.J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 9, p. 1495-1501, 2002.
- [33] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 40-49, 2011.
- [34] SPINNER, N.; MUSTAIN, W.E. Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 16, p. 5656-5666, 2011.
- [35] ABDEL, M.A.R.; ABDEL, R.M.H.; KHALIL, M.W. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 2, p. 160-169, 2004.
- [36] Yi, Y.; UHM, S.; LEE, J. Electrocatalytic oxidation of ethanol on nanoporous Ni electrode in alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 2-3, p. 104-107, 2010.
- [37] MATSOUKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSOUKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.
- [38] ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D.J.; LI, W. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 29-39, 2013.
-

- [39] BIANCHINI, C.; SHEN, P.K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4183-4206, 2009.
- [40] QI, J.; XIN, L.; ZHANG, Z.; SUN, K.; HE, H.; WANG, F. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1133-1137, 2013.
- [41] HU, W.; KNIGHT, D.; LOWRY, B.; VARMA, A. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt-Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, p. 10876-10882, 2010.
- [42] CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G.; DELLA PINNA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron Letters**, v. 47, n. 39, p. 6993-6995, 2006.
- [43] KIMURA, H. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 105, n. 2, p. 147-158, 1993.
- [44] BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 57, n. 1-2, p. 127-141, 2000.
- [45] FORDHAM, P.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective oxidation with air of glyceric to hydroxypyruvic acid and tartronic to mesoxalic acid on PtBi/C catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 108, p. 429-436, 1997.
- [46] FERREIRA JR., R.S.; GIZ, M. J.; CAMARA, G.A. Influence of the local pH on the electrooxidation of glycerol on Palladium–Rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 697, p. 15-20, 2013.
- [47] GALLEZOT, P. Selective oxidation with air on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 37, n. 4, p. 405-418, 1997.
- [48] ALSABET, M.; GRDEN, M.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical growth of surface oxides on nickel. part 1: formation of α -Ni(OH)₂ in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 4, p. 317-330, 2011.
-

- [49] ZHANG, J.; SHANGGUAN, L.; SHUANG, S.; DONG, C. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni(OH)₂/Ni electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 9, p. 888-894, 2013.
- [50] FREITAS, M.B.J.G. Nickel hydroxide powder for NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, v. 93, n. 1-2, p. 163-173, 2001.
- [51] NAM, K.-W.; YOON, W.-S.; KIM, K.-B. X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 19, p. 3201-3209, 2002.
- [52] TEHRANI, R.M.A.; GHANI, S. Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 153-157, 2012.
- [53] OLIVEIRA, V.L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T.W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56-62, 2013.
- [54] KOWAL, A.; PORT, S.N.; NICHOLS, R.J. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: an evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. **Catalysis Today**, v. 38, n. 4, p. 483-492, 1997.
- [55] MAJDI, S.; JABBARI, A.; HELI, H. A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 5, p. 601-607, 2006.
- [56] ROBERTSON, P.M. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: mechanistic aspects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 97-104, 1994.
- [57] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 31, p. 39-49, 1971.
- [58] PARPOT, P.; KOKOH, K.B.; BEDEN, B.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of saccharose in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 12, p. 1679-1683, 1993.
-

- [59] DRUNEN, J.V.; NAPPORN, T.W.; KOKOH, B.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical oxidation of isopropanol using a nickel foam electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665713003470>>. Acesso em: 01 out. 2013.
- [60] SHAMSIPUR, M.; NAKAFI, M.; HOSSEINI, M.-R.M. Highly improved electrooxidation of glucose at a nickel(II) oxide/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 77, n. 2, p. 120-124, 2010.
- [61] SEYEUX, A.; MAURICE, V.; KLEIN, L.H.; MARCUS, P. In situ scanning tunnelling microscopic study of the initial stages of growth and of the structure of the passive film on Ni(111) in 1 mM NaOH(aq). **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 5, p. 337-356, 2005.
- [62] MOHAMMAD, A. **Comprehensive study of the electrochemical formation of thin oxide layers on nickel and the electrochemical reduction of monolayer oxides on platinum**. 2010. 217 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Departamento de Química, Universidade de Queen, Kingston, Ontario, Canada, 2010.
- [63] ASGARI, M.; MARAGHEH, M.G.; DAVARKHAH, R.; LOHRASBI, E.; GOLIKAND, A.N. Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel-cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 284-289, 2012.
- [64] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper and cobalt electrodes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 2**, n. 10, p. 1396-1403, 1972.
- [65] SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J.L. **Electrochemistry for Chemistry**. New York: John Wiley, 1995. p. 68-78.
- [66] NAKAMURA, A. Performance of Fe-Co-Ni/C anode catalyst on direct ethanol fuel cell. **E.C.S. Transactions**, v. 41, p. 2205-2209, 2011.
- [67] LIMA, F.H.B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon-dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 121-129, 2008.
-

- [68] SKRABALAK, S.E. Ultrasound-assisted synthesis of carbon materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.11, n.25, p.4930-4942, 2009. p. 68-78.
- [69] ASSIS, J B. **Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletrooxidação de glicerol**. 2013. 88 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [70] GROSS, J. H. **Mass spectrometry: a textbook**. New York: Springer Verlag, 2004. 518p.
- [71] MARRERO-JEREZ, J.; CHINARRO, E.; MORENO, B. COLOMER, M.T.; JURADO, J.R.; NÚÑEZ, P. TPR studies on NiO–CGO composites prepared by combustion synthesis. **Ceramics International**, 2013. Disponível; em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213011863>>. Acesso em: 01 out. 2013.
- [72] PAULA, A.N.A.; GONÇALVES, M. **Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados**. 2009. 212 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2009.
- [73] FLONER, D. **Oxydation Electrocatalytique de l'hydrogene et de petites molecules organiques sur electrodes polycristallines et monocristallines de nickel**. 1988. 128 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Institut de l'Information Scientifique et Tech, Vandœuvre-lès-Nancy, France, 1988.
- [74] TANG, C.W.; WANG, C.B.; CHIEN, S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1-2, p. 68-73, 2008.
- [75] NIEMELÄ, M.; NOKKOSMÄKI, M. Activation of carbon dioxide on Fe-catalysts. **Catalysis Today**, v. 100, n. 3-4, p. 269-274, 2005.
- [76] NAM, S.-S.; KIM, H.; KISHAN, G.; CHOI, M.-J.; LEE, K.-W. Catalytic conversion of carbon dioxide into hydrocarbons over iron supported on alkali ion-exchanged Y-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n. 1-2, p. 155-163, 1999.
-

- [77] PANDAY, S.; DANIEL, B.S.S.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 17, p. 2271–2280, 2011.
- [78] BREGADO-GUTIÉRREZ, J.; SALDÍVAR-GARCÍA, A.J.; LOPEZ, H.F. Synthesis of Co–50Ni nanocrystals obtained by a modified polyol method. **Materials Letters**, v. 62, n. 6-7, p. 939–942, 2008.
- [79] KIM, H.; SEONG, T.; LIM, J.; LI, W.; SOO, Y. Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1-2, p. 167–171, 2001.
- [80] JIANG, N.; MENG, H.M.; SONG, L.J.; YU, H.Y. Study on Ni–Fe–C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 8056–8062, 2010.
- [81] LI, G.; GUO, Y.; SUN, X.; WANG, T.; ZHOU, J.; HE, J. Synthesis and microwave absorbing properties of FeNi alloy incorporated ordered mesoporous carbon – silica nanocomposite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 11, p. 1268–1273, 2012.
- [82] HAN, D.Y.; YANG, H.Y.; SHEN, C.B.; ZHOU, X.; WANG, F.H. Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Powder Technology**, v. 147, n. 1-3, p. 113–116, 2004.
- [83] PLETCHER, D.; FLEISCHMANN, M.; KONINEK, K. The oxidation of organic compounds at a cobalt electrode in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 33, n. 2, p. 478–479, 1971.
- [84] SOLMAZ, R.; KARDAS, G. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 14, p. 3726–3734, 2009.
- [85] LI, X.; DONG, H.; LI, J.; TONGCHI, X. Ball milled cobalt oxyhydroxide coat on the surface of nickel hydroxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 1, p. 73–77, 2009.
-

- [86] TRIACA, W.E.; ARVIA, A.J.; KESSLER, T. Electroformation of electrocatalytically active hydrous oxide layers on a Co-Ni amorphous alloy under pulsating electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, n. 6, p. 655-661, 1993.
- [87] GÓMEZ, E.; RAMIREZ, J.; VALLÉS, E. Electrodeposition of Co $\pm$ Ni alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 1, p. 71-79, 1998.
- [88] GERKEN, J.B.; MCALPIN, J.G.; CHEN, J.Y.C.; RIGSBY, M.L.; CASEY, W.H.; BRITT, R.D. Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0-14: the thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 36, p. 14431-14442, 2011.
- [89] HÍVES, J.; BENOVA, M.; BOUZEK, K.; SHARMA, V.K. Electrochemical formation of ferrate(VI) in a molten NaOH-KOH system. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 11, p. 1737-1740, 2006.
- [90] MAMLOUK, M.; HORSFALL, J. A.; WILLIAMS, C.; SCOTT, K. Radiation grafted membranes for superior anion exchange polymer membrane fuel cells performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11912-11920, 2012.
- [91] BUNAZAWA, H.; YAMAZAKI, Y. Influence of anion ionomer content and silver cathode catalyst on the performance of alkaline membrane electrode assemblies (MEAs) for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 48-51, 2008.
- [92] TEHRANI, R.M.A.; GHANI, S.A. The nanocrystalline nickel with catalytic properties on methanol oxidation in alkaline medium. **Fuel Cells**, v. 9, n. 5, p. 579-587, 2009.
- [93] ZHANG, L.; MA, C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction and transport characteristics at a platinum and alternative proton conducting membrane interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p. 273-291, 2004.
- [94] DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2, p. 169-180, 2007.
-