Universidade de São Paulo – USP

Instituto de Química de São Carlos – IQSC

Jairo Borges de Assis

Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol.

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

Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Universidade de São Paulo – USP
Instituto de Química de São Carlos – IQSC

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Assis, Jairo Borges de.

Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol. / Jairo Borges de Assis. -- São Carlos, 2013.
88 p.

Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

1. Níquel. 2. Cobalto. 3. Ferro. 4. Eletro-oxidação. 5. Glicerol. I. Título.

DEDICATÓRIA

Trabalho dedicado ao meu Pai José da Mata de Assis e à minha Mãe Maria de Jesus Borges de Assis por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a não desistir deles, ficando sempre do meu lado, por terem me dado uma excelente educação, tanto para mim quanto para meus irmãos, sendo que a mesma serve de referência para a sociedade e acima de tudo por amarem tanto seus filhos, netos e familiares!

Dedico também aos meus irmãos: Valdir, Hélio e Paulo; aos sobrinhos: Henrique e Nayara; às cunhadas: Vânia e Nazaré; aos meus amigos e parentes sendo estes dos mais diversos: Tios, primos, dentre outros, pelo incentivo, cooperação e apoio dado durante essa jornada, sendo que os mesmos sempre se mostraram presentes em minha vida, até mesmo quando estes estiveram ou estavam distantes de mim fisicamente.

Dedico mais uma vez, agora em especial, à minha mulher Narjara, ou simplesmente Nara, pelas palavras de apoio sejam elas escrita ou falada, pelos sorrisos de felicidade, pelas lágrimas de saudade, pela cumplicidade e total dedicação ao amor de sua vida, pela pessoa maravilhosa que é e que deposita em minha pessoa tanto amor que vai além do meu entendimento. Eu te amo muito e obrigado por ter me dado uma filha tão inteligente, saudável, linda e maravilhosa.

Dedico, também em especial, à minha filha Lara Melissa por surgir em nossas vidas com sua energia contagiante, com sua alegria de viver, com toda sua doçura e amor, dando a nós um novo motivo para sorrirmos com tamanha felicidade que sua presença nos proporciona. Tenho certeza que terás um futuro maravilhoso pois você tem a capacidade de materializar e consolidar qualquer coisa, uma vez que já desde cedo é bastante intuitiva para o que é certo ou errado. Papai te ama muito minha filha!

Agradeço a todos vocês por me amarem tanto, por se fazerem presentes em minha vida e me darem muitas alegrias mesmo vivendo em meio ao caos do mundo que vivemos.

Amo muito todos vocês!

“A maior sabedoria que existe é conhecer a si mesmo”.

(Galileu Galilei)

Os sonhos são como vento, você os sente, mas não sabe de onde eles vieram e nem para onde vão. Eles inspiram o poeta, animam o escritor, arrebatam o estudante, abrem a inteligência do cientista, dão ousadia ao líder. Eles nascem como flores nos terrenos da inteligência e crescem nos vales secretos da mente humana, um lugar que poucos exploram e compreendem.

(Augusto Jorge Cury)

"Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei".

(Coríntios 13.2)

“... O Senhor é meu pastor, nada me faltará.

... Ainda que eu atravesse o vale escuro, nada temerei, pois estais comigo.

... A vossa bondade e misericórdia hão de seguir-me por todos os dias de minha vida.”

(Trechos do Salmo 23)

Senhor, guia-me sabiamente...!

O homem sem ideias é um homem que 'vive', porém é 'morto'.

(Jairo Borges de Assis)

A mente humana é mais instável do que um elétron excitado.

(Jairo Borges de Assis)

*A luta está difícil, mas não posso desistir
Depois da tempestade, flores voltam a surgir
Mas quando a tempestade demora a passar
A vida até parece fora do lugar
Não perca a fé em Deus, fé em Deus
Que tudo irá se acertar

Pois o sol de um novo dia vai brilhar
E essa luz vai refletir na nossa estrada
Clareando de uma vez a caminhada
Que nos levará direto ao apogeu
Tenha fé, nunca perca a fé em Deus

Pra quem acha que a vida não tem esperança
Fé em Deus
Pra quem estende a mão e ajuda a criança
Fé em Deus
Pra quem acha que o mundo acabou
Pra quem não encontrou um amor
Tenha fé, vá na fé
Nunca perca a fé em Deus*

*Pra quem sempre sofreu e hoje em dia é feliz
Fé em Deus
Pra quem não alcançou tudo que sempre quis
Fé em Deus
Pra quem ama, respeita e crê
E pra aquele que paga pra ver
Tenha fé, vá na fé
Nunca perca a fé em Deus

Aquilo que não mata só nos faz fortalecer
Vivendo aprendi que é só fazer por merecer
Que passo a passo um dia a gente chega lá
Pois não existe mal que não possa acabar
Não perca a fé em Deus, fé em Deus
Que tudo irá se acertar
(...)
Música: Fé em Deus
Compositor: Flavinho Silva / Flavio Venutes
Interprete: Diogo Nogueira
DVD Diogo Nogueira – Ao Vivo em Cuba.*

*Quem caminha sozinho pode até chegar
mais rápido, mas aquele que vai
acompanhado, com certeza vai mais longe.*
(Clarice Lispector)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade diária de aprendizado que é a dádiva da vida.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela amizade, confiança depositada em minha pessoa e pela excelente orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Nougá Cardoso Batista, meu orientador de iniciação científica na UESPI, pela amizade e incentivo, pelos conselhos e por acreditar na capacidade de seus alunos.

Aos outros professores doutores e mestres da UESPI: Torres, Marly, Graça, Edileusa, Gabriel, Geraldo, Dário, somado a outros mais pelo apoio nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães, atualmente professor da UFPI, pelo carinho com que me recebeu na cidade de São Carlos, por todo apoio dado também no Grupo de Eletroquímica no início mestrado até doutorado e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto pelo carinho com que me recebeu na cidade de São Carlos, por todo apoio dado (disponibilizou as instalações do Laboratório de Química Inorgânica e Analítica assim como reagentes, o que eu precisasse durante o desenvolvimento do trabalho) desde o início mestrado até doutorado e pela amizade.

À Profa. Dra. Rose Maria Carlos, esposa do Prof. Dr. Benedito, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Albérico pela amizade, confiança e consideração depositada em minha pessoa em diversos momentos.

Às Profas. Dras. Teresa (Teca), Regina e Eny pela amizade e conhecimentos transmitidos principalmente no período do estágio supervisionado.

Ao Prof. Dr. Hilduke pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Edson A. Ticianelli pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Hamilton Varela pela amizade, pelos conselhos valiosos e pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Grupo de Eletroquímica: Dr. Mauro (“Mas Ôoomi seu minino, vamo lá!”) e Dr. Valdecir (“Fio não deixa a vontade de trabalhar passar, Bora lá”), Jonas (E ai Jairinho, só o filé?!), Gabriel e Paulo (“Olá professor! Tudo bem?”).

Ao Dr. Marcelo L. Calegaro do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos.

Aos amigos do Laboratório de Ensino – Campus II da USP representados por Carol, Fernando, Macedo e Walter.

Ao Ednelson pelos serviços realizados na Oficina Mecânica.

Ao Edson pelos serviços realizados na Oficina de Vidro.

Ao Dr. Márcio e à Dra. Sylvana pelas análises na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

Ao pessoal da Biblioteca representada em especial pela Bernadete e Eliana.

À Eliana da Assistência Técnica Acadêmica.

À Shirlei do Departamento de Química e Física Molecular.

À Me. Vania do Grupo de Cristalografia.

Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação representada em especial pela Andréia e Silvia.

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica em especial à Adriana, Bruno, Edvan (Tampico), Emerson, Thairo e Elenice, Jaldyr, Manuel, Márcia, Nyccolas e Drielly, Rodrigo, Sabrina e seu filho Luiggi, Amaury (Pop Star), Vanessa, Liliane e Daniel, Marcelo, Pedro, Ayaz, dentre outros mais.

Aos meus amigos deste a graduação na UESPI, os quais conviveram na nossa antiga Residência Universitária – “Valdolândia”: José Luis (Zé), Flávio (Baxim ou Aladim) e

Valdemiro (Magão) no mestrado e que sempre se fizeram presentes durante esse doutoramento.

Aos amigos dos outros laboratórios do IQSC: Evânia, Lenilson (Phob's), Stelamar, Raquel, Hércules (Kiko), Adriano e Adriane, Wilson e Sumária, Sabrina (Carbureto) e sua filha Beatriz, Eliene, Ulisses, Washington, Lenilson, Lucas, Tiago, Germano, Vitor, Antônio, Roberto, Rodrigo, Everton, Adriano (Morte), Wendel, Alexandre "Itapira", Carlão, Felipe "Felipão", Pedro "Cabeludo", Tiago "Japinha" dentre outros mais.

Aos amigos Wanderson da UFMA, Quésia da UEMA, Marsele e Yanina da UFSCar e Olímpio da UNICAMP.

Aos amigos do Piauí: Marcelo, Marcílio, Brandão e Wilsilene juntamente com familiares, Dayane, Vitória, Ivan, Sabino, Silvia e seu filho Rafael, Lucivane, Rafael, Leonardo (Mensalão) Kelsen (Maguim), Kelson (Negão) e Dulce juntamente com familiares, dentre outros mais.

Aos meus amigos do Maranhão: Wildenildo e Josy juntamente com familiares, Osmar, Fredson e família, Paulo e seus irmãos gêmeos Rômulo e Romel, Marlom e família, Elson e Raimundo (Natim), Flávio Rangel, Luiz Carlos, Frank e família, "Pimba", Janicleu, Remy, Rayanne, Maervylla, Ricardo e Leonardo (*in memorian*), Elenilson, Cleórbete, César e Leila juntamente com a Larissa, Raquel e Mendes juntamente com Lindilson e seus irmãos, Ribamar, Neto, Marlene juntamente com Guilherme e Maria Luísa, Seu Jorge e Dona Eumar, Dona "Tinha" e seus filhos (Margarete, Mauro (*in memorian*) e Marcos), Seu Sérgio (*in memorian*) juntamente com sua esposa Dona Valdete e seus filhos (Bertoliano, Marcelo e Danielle) além de outros familiares correlacionados aos mesmos, Rogério (jogador) e família, Eronilde, Cleber, Fabiano, Pacheco, Sebastião Robert e família, Janilson e família pela amizade nos mais diversos momentos, Laécio pela amizade e pelas idas aos mais diversos

lugares em busca de diversão e entretenimento, dentre outros mais que minha memória não me faz lembrar nesse momento.

Aos meus amigos de São Carlos: Seu Mário e Dona Suely juntamente com Esteice e irmãos, Alexandre e Priscila.

Gostaria de agradecer à Glaucia pela amizade, incentivo e pelos conselhos, embora muitos eu discordasse.

Aos amigos, colaboradores e incentivadores virtuais (uma vez que ainda não tive o prazer de conhece-los pessoalmente): Regina, “Novinha”, Robson, Sandro, Arthur, Eduardo, Gilberto, William Douglas além de muitos outros que fazem parte do meu mundo de concursando e que de alguma forma ajudaram na concretização desse trabalho.

Aos parentes que sempre ficaram na torcida e deram força: Tias (Lina, Antônia, Conceição (Bia), Nadir, Creusa, dentre outras), Tios (“Zica”, Moisés, José, dentre outros), primos: (Joselito, Edrair, Vagner, Moisés, Carlos, Batista, Kelvin, dentre outros) e as primas: (Josilene, Jocilene, Joseane, Iradyr, Nadjane, Darlene, Odinelma, Valdirene, Conceição Filha, Dalva, dentre outras).

À minha família, pelo amor dedicado, em fim a todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho – certamente são pessoas diferenciadas, ou seja, especiais.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC / USP e ao Grupo de Eletroquímica pelo apoio institucional e pelas facilidades oferecidas.

Às agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte e auxílio financeiro.

RESUMO

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

Neste trabalho sintetizou-se catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol suportados em carbono por diferente métodos de síntese. Os resultados de EDX mostraram que foi possível obter uma relação próxima aos 20 % de carga metálica pretendida assim como uma relação próxima das proporções atômicas dos metais (1:1:1), ou seja, ($\text{Ni}_{33}\text{Co}_{33}\text{Fe}_{33}/\text{C}$). Os difratogramas dos catalisadores mostraram perfis de materiais amorfos, salvo por alguns catalisadores que exibiram picos característicos de fase metálica. Observou-se que o melhor desempenho frente a eletro-oxidação de glicerol foi o do catalisador 7 – $\text{Ni}_{32,33}\text{Co}_{42,07}\text{Fe}_{25,61}/\text{C}$ preparado via refluxo em álcool (etanol) por 12 horas, tanto na voltametria cíclica quanto na cronoamperometria. No experimento de FTIR *in situ* coletados a 1500 mV vs ERH para a eletro-oxidação de glicerol, observou-se bandas características do composto formato dando indicativo de que este pode vir a ser o produto majoritário durante a eletro-oxidação do glicerol. O teste em célula unitária mostrou que o catalisador monometálico a base de Ni sobressaiu-se sobre os demais com densidade de potência máxima obtida na célula combustível em aproximadamente $0,4 \text{ mW cm}^{-2}$, resultado esse divergente dos resultados observados nos testes voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletro-oxidação do glicerol. Tal fato pode ter acontecido em virtude de problemas técnicos e/ou experimentais do funcionamento da célula unitária.

Palavras-chave: Níquel, Cobalto, Ferro, Eletro-oxidação, Glicerol.

ABSTRACT

ASSIS, J. B. **Catalysts based ternary Ni, Co and Fe for electro-oxidation of glycerol.** 2013. 88 f. Thesis (Ph.D. in Physical Chemistry) - Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2013.

This work was synthesized in the ternary catalysts based on Ni, Co and Fe for electro-oxidation of glycerol supported on carbon by different methods of synthesis. The result of EDX showed that it was possible to obtain a close relationship to 20% metal load intended as a close relationship of the atomic proportions of metal (1:1:1), or (Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃/C). The XRD patterns of the catalysts showed profiles of amorphous materials, except for a few catalysts that exhibited characteristic peaks of metallic phase. It was observed that the best performance compared to electro-oxidation glycerol was the catalyst of 7 – Ni_{32,33}Co_{42,07}Fe_{25,61}/C prepared via refluxing in alcohol (ethanol) for 12 hours at both techniques, the cyclic voltammetry as chronoamperometry. *In-situ* FTIR experiments listed at 1500 mV vs RHE for electro-oxidation of glycerol, characteristic bands observed for the compound of format giving an indication that this is the major product during the electro-oxidation of glycerol. The test showed that the unit cell base monometallic catalyst Ni towered over the other with maximum power density obtained from the fuel cell by approximately 0.4 mW cm⁻², a result of the divergent results observed in the test and voltammetric chronoamperometric front of the electro-oxidation of glycerol. This may have happened because of technical problems and / or experimental operation of the unit cell.

Keywords: Nickel, Cobalt, Iron, Electro-oxidation, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema do funcionamento de uma célula a combustível direta de glicerol.	4
Figura 2	Desenho esquemático da semi-célula eletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos.	13
Figura 3	Desenho esquemático da semi-célula espectroeletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos utilizada para as medidas de FTIRS <i>in situ</i> ..	14
Figura 4	Desenho esquemático dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DAFC [9].	15
Figura 5	Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS	36
Figura 6	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 14 – $\text{Ni}_{17}/\text{C}_{83}$. (—), Catalisador 15 – $\text{Co}_{15}/\text{C}_{85}$ (—) e Catalisador 16 – $\text{Fe}_{19}/\text{C}_{81}$ (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS.	37
Figura 7	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (T.T.) (—) e Catalisador 7 (—); 24 horas Catalisador 1 (T.T.) (—) e Catalisador 1 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).	38
Figura 8	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 8 (T.T.) (—) e Catalisador 8 (—); 24 horas Catalisador 4 (T.T.) (—) e Catalisador 4 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).	39

Figura 9	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas Catalisador 5 (T.T.) (—), Catalisador 5 (—), Catalisador 2 (T.T.) (—) e Catalisador 2 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).	40
Figura 10	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Catalisadores sintetizados com Polímero B: Catalisador 11 (T.T.) (—) e Catalisador 11 (—); e Polímero A: Catalisador 10 (T.T.) (—) e Catalisador 10 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).	41
Figura 11	Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Catalisadores sintetizados somente com metais e carbono: Catalisador 3 (T.T.) (—) e Catalisador 3 (—); e EDTA com metais e carbono: Catalisador 9 (T.T.) (—) e Catalisador 9 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).	42
Figura 12	Difratograma de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]: Catalisador 13 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS.	43
Figura 13	Perfil TPR para o catalisador sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 8 (—).	44
Figura 14	Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 14 – $\text{Ni}_{17}/\text{C}_{83}$ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	47

Figura 15	Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 15 – Co ₁₅ /C ₈₅ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV <i>vs.</i> ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	48
Figura 16	Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 16 – Fe ₁₉ /C ₈₁ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV <i>vs.</i> ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	49
Figura 17	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 7 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV <i>vs.</i> ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	51
Figura 18	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 1 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 24 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV <i>vs.</i> ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	52
Figura 19	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 8 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV <i>vs.</i> ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	53

Figura 20	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 4 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 24 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	54
Figura 21	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 2 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	55
Figura 22	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 5 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	56
Figura 23	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 10 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de complexação [42]. Via Polímero A. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	57
Figura 24	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 11 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de complexação [42]. Via Polímero B. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	58

Figura 25	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 9 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método alternativo. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	59
Figura 26	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 3 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método alternativo. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	60
Figura 27	Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 13 sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	61
Figura 28	Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 14 – Ni ₁₇ /C ₈₃ . (—), Catalisador 15 – Co ₁₅ /C ₈₅ (—) e Catalisador 16 – Fe ₁₉ /C ₈₁ (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	63
Figura 29	Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. (A) {Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (—) e Catalisador 8 (—); 24 horas Catalisador 1 (—) e Catalisador 4 (—)}. (B) {Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (T.T.) (—) e Catalisador 8 (T.T.) (—); 24 horas Catalisador 1 (T.T.) (—) e Catalisador 4 (T.T.) (—)}. Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	64
Figura 30	Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas Catalisador 2 (—), Catalisador 2 (T.T.) (—), Catalisador 5 (—) e Catalisador 5 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	65

Figura 31	Cronoamperometria a 1400 mV <i>vs</i> ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Via Polímero A: Catalisador 10 (—) e Catalisador 10 (T.T.) (—); e Polímero B: Catalisador 11 (—) e Catalisador 11 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	66
Figura 32	Cronoamperometria a 1400 mV <i>vs</i> ERH para os catalisadores sintetizados pelo método alternativo. Catalisadores sintetizados somente com metais e carbono: Catalisador 3 (—) e Catalisador 3 (T.T.) (—); e EDTA com metais e carbono: Catalisador 9 (—) e Catalisador 9 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . T.T. = Tratamento Térmico.	66
Figura 33	Cronoamperometria a 1400 mV <i>vs</i> ERH para o catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]. Medidas realizadas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	67
Figura 34	Densidades de corrente na cronoamperometria em 200 s a 1,4 V <i>vs</i> . ERH em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . Catalisadores sem tratamento térmico (colunas azuis) e com tratamento térmico (colunas vermelhas).	68
Figura 35	Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos a 1500 mV <i>vs</i> ERH das espécies resultantes da eletro-oxidação de Glicerol sobre os diferentes catalisadores: catalisadores: 14 – Ni ₁₇ /C ₈₃ . (—), 15 – Co ₁₅ /C ₈₅ (—), 16 – Fe ₁₉ /C ₈₁ (—) e 7 Ni ₃₂ Co ₄₂ Fe ₂₆ /C [Metais ₁₀ /C ₉₀] (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L ⁻¹ .	69
Figura 36	Curvas de polarização da célula unitária a 80 °C. Cátodo com 1 mg de platina/cm ² , catalisador: Pt/C E-TEK 30 %. Ânodo com 1 mg do catalisador/cm ² , catalisadores: 14 – Ni ₁₇ /C ₈₃ . (—), 15 – Co ₁₅ /C ₈₅ (—), 16 – Fe ₁₉ /C ₈₁ (—) e 7 – Ni ₃₂ Co ₄₂ Fe ₂₆ /C [Metais ₁₀ /C ₉₀] (—) com medidas realizadas em solução de KOH 3 mol L ⁻¹ + 1 Glicerol mol L ⁻¹ . Fluxo de solução de 2 mL min ⁻¹ no ânodo e no cátodo fluxo de oxigênio 60 mL min ⁻¹ . Membrana de troca aniônica Tokuyama A-010.	71
Figura 37	Curvas densidade de potência <i>vs</i> densidade de corrente da célula unitária a 80 °C. Cátodo com 1 mg de platina/cm ² , catalisador: Pt/C E-TEK 30 %. Ânodo com 1 mg do catalisador/cm ² , catalisadores: 14 – Ni ₁₇ /C ₈₃ . (—), 15 – Co ₁₅ /C ₈₅ (—), 16 – Fe ₁₉ /C ₈₁ (—) e 7 – Ni ₃₂ Co ₄₂ Fe ₂₆ /C [Metais ₁₀ /C ₉₀] (—) com medidas realizadas em solução de KOH 3 mol L ⁻¹ + 1 Glicerol mol L ⁻¹ . Fluxo de solução de 2 mL min ⁻¹ no ânodo e no cátodo fluxo de oxigênio 60 mL min ⁻¹ . Membrana de troca aniônica Tokuyama A-010.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Lista contendo o nome dos reagentes utilizados bem como sua procedência e grau de pureza.	11
Tabela 2	Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39].	19
Tabela 3	Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42].	23
Tabela 4	Catalisadores sintetizados pelo método alternativo.	24
Tabela 5	Catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43].	24
Tabela 6	Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39].	33
Tabela 7	Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42].	34
Tabela 8	Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método alternativo.	34
Tabela 9	Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de decomposição térmica [43].	35

LISTA DE ABREVIATURAS

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell
USP	Ultrasonic Spray Pyrolysis
CG	Cromatografia Gasosa
EDTA	Etilenodiaminotetracético
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TPR	Temperature Programmed Reduction
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
CAPÍTULO I	
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Aspectos gerais	1
1.2 – Glicerol	3
1.3 – Célula a combustível direta de glicerol	3
1.4 – Catalisadores	7
CAPÍTULO II	
2 – Objetivos	9
CAPÍTULO III	
3 – PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1 – Materiais	11
3.1.1 – Reagentes e soluções	11
3.1.2 – Eletrodos	12
3.1.3 – Semi-Célula eletroquímica	12
3.1.4 – Semi-Célula espectroeletroquímica	13
3.1.5 – Célula unitária	14
3.2 – Métodos	16
3.2.1 – Preparação dos catalisadores	16
3.2.1.1 – Tratamento Térmico	16
3.2.1.1.1 – Tratamento do suporte de carbono	16
3.2.1.1.2 – Tratamento dos catalisadores	17
3.2.1.2 – Preparação dos catalisadores	17
3.2.1.2.1 – Método de álcool em refluxo	18
3.2.1.2.2 – Método de complexação	19
3.2.1.2.2.1 – Síntese do Polímero (A e B)	19
3.2.1.2.3 – Método alternativo	23

3.2.1.2.4 – Método de decomposição térmica	24
3.2.2 – Caracterização física dos catalisadores	25
3.2.2.1 – Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	25
3.2.2.2 – Difração de Raios X (DRX)	26
3.2.2.3 – Redução a Temperatura Programada	26
3.2.3 – Experimentos eletroquímicos	27
3.2.3.1 – Voltametria cíclica	28
3.2.3.2 – Cronoamperometria	28
3.2.4. – Medidas espectroeletroquímica	28
3.2.5 – Medidas na célula unitária	29
3.2.5.1 – Preparação dos eletrodos para a célula	30
3.2.5.2 – Montagem e operação da célula	30
CAPÍTULO IV	
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 – Caracterização física dos catalisadores	33
4.1.1 – Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	33
4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)	35
4.1.3 – Redução a Temperatura Programada	44
4.2 – Experimentos eletroquímicos	46
4.2.1 – Comportamento voltamétrico dos catalisadores em eletrólito suporte assim como frente à eletro-oxidação do Glicerol	46
4.2.2 – Comportamento cronoamperométrico dos catalisadores	63
4.3 – Medidas espectroeletroquímicas	68
4.4 – Medidas na célula unitária	70
CAPÍTULO V	
5 – CONCLUSÕES	76
CAPÍTULO VI	
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

*“A morte do homem começa no instante em
que ele desiste de aprender.”*
(Albino Teixeira)

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos gerais

A matriz energética baseada no petróleo, carvão e gás natural não terá uma longa sustentabilidade devido aos sérios problemas ambientais e todos os problemas oriundos direta ou indiretamente da degradação do meio ambiente, incluindo inúmeros males a saúde até alterações climáticas, que contribuem para o aquecimento global [1]. O alto custo do petróleo assim como a possibilidade de esgotamento destas fontes naturais agrava o problema, se for considerado que as reservas mundiais de petróleo estão estimadas para se esgotarem em 2050 [2]. Neste contexto, a busca por fontes alternativas não poluentes de energia tornou-se de extrema importância. Assim, há a necessidade de novas rotas para obtenção de energia elétrica e uma proposta promissora que pode contribuir nesta linha é o uso de célula a combustível [3, 4].

O princípio da célula a combustível foi descoberto por Sir William Grove em 1839, sendo que na oportunidade durante uma experiência de eletrólise da água (quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade) ele observou que, por um curto espaço de tempo e após seu término, ocorria a passagem espontânea de corrente elétrica entre os eletrodos no sentido inverso indicando assim, uma reação de sentido contrário ao almejado resultante da recombinação dos gases hidrogênio e oxigênio que resultou consequentemente numa produção de corrente elétrica pelo sistema [5].

Trata-se de um sistema eletroquímico que converte energia química proveniente de um combustível em energia elétrica [3, 4]. A conversão de energia por meio dessas células ocorre de forma direta e por esse motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo de energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta [6].

Uma célula a combustível é composta de dois eletrodos separados entre si por um eletrólito. No ânodo ocorre a oxidação do combustível enquanto que no cátodo, acontece a reação de redução do oxigênio do ar. Os dois compartimentos onde se encontram os eletrodos devem ser separados por um eletrólito, responsável pela condução iônica. Para completar o sistema, elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) circulam pelo circuito externo, os quais são capazes de realizar trabalho elétrico [6].

São conhecidas diversos tipos de células a combustível, discriminadas principalmente pelo tipo de eletrólito [3, 4, 6]. Dentre elas, as mais promissoras são as de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) e as do tipo eletrólito polimérico sólido (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sendo que esta última tem recebido especial destaque nos últimos anos, tanto em nível mundial [7, 8] como no IQSC-USP [9].

As PEMFCs de melhor desempenho são aquelas que utilizam hidrogênio como combustível [6, 10]. Este gás pode ser fornecido à célula tanto diretamente como indiretamente, pela reforma de combustíveis líquidos. Contudo, devido ao alto volume específico, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura envolvendo assim um alto custo no que diz respeito aos equipamentos utilizados para sua reforma. Por essa razão, o uso de combustíveis líquidos, especificamente pequenas moléculas orgânicas – alcoóis de baixo peso molecular – têm sido alvo de investigação como uma conveniente alternativa para substituição do hidrogênio em células a combustível [11].

Dentro da realidade energética brasileira, uma alternativa é o emprego de células que usam diretamente etanol ou glicerol como combustível, também chamadas de Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC). A célula a combustível de etanol direta já está sendo desenvolvida em diversos centros de pesquisas, inclusive pioneiramente nos laboratórios do Grupo de Eletroquímica do IQSC-USP [9, 12, 13]. Entretanto, a célula a combustível direta de glicerol

ainda não foi seriamente considerada, apesar do baixo custo de produção deste tri-álcool. Há trabalhos na literatura que já citavam uma possível aplicação do glicerol em sistemas de DAFC [14, 15] e uma tentativa de desenvolvimento de uma bio-célula a combustível de glicerol empregando processos enzimáticos já foi publicada [16].

1.2 – Glicerol

Glicerol, que é um subproduto da produção de biodiesel, tem uma densidade de energia mais elevada ($6,260 \text{ kWh L}^{-1}$ de líquido puro) em relação ao etanol ($5,442 \text{ kWh L}^{-1}$ de líquido puro), metanol ($4,047 \text{ kWh L}^{-1}$ de líquido puro), ou glicose ($4,125 \text{ kWh L}^{-1}$ solução saturada), tornando, energeticamente, um combustível muito atraente[16].

A crescente produção de biodiesel em todo o mundo [17] e em especial no Brasil onde o governo estabeleceu a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao combustível de petróleo mediante a lei 11097/2005 levou a um aumento significativo do volume de glicerol no mercado. Como consequência, o preço do glicerol caiu drasticamente no mercado em todo o mundo [18]. Essa queda de preço foi uma tendência mundial, não sendo diferente no Brasil que em 2005 registrou preços de glicerol em torno de $\text{R\$ } 3000 \text{ t}^{-1}$, mas já em 2007, a mesma quantidade de glicerol era comercializada por $\text{R\$ } 1700 \text{ t}^{-1}$ e em 2009 o preço não ultrapassou $\text{R\$ } 700 \text{ t}^{-1}$ nas regiões próximas às usinas de biodiesel [19]. Diante dessa situação, torna-se uma alternativa natural, elegante e promissora o emprego deste subproduto na geração de energia elétrica através de célula a combustível direta de glicerol.

1.3 – Célula a combustível direta de glicerol

Idealmente uma célula a combustível direta de glicerol apresenta um esquema de funcionamento como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível direta de glicerol.

Numa célula a combustível, a total eletro-oxidação de um composto oxigenado $C_xH_yO_z$ a CO_2 envolve a participação de água [20]. A reação global da eletro-oxidação para a produção de CO_2 meio ácido pode ser representada genericamente pela equação (1).

com $n = 4x + y - 2z$. Nesse sentido, a oxidação direta do glicerol a CO_2 libera um total de quatorze elétrons por molécula.

A oxidação do glicerol sobre platina é um processo altamente complexo e com várias etapas mecanísticas [21, 22]. Em geral, a oxidação do glicerol pode ocorrer por duas vias mecanísticas: a via direta ou a via indireta. Na via direta, para cada molécula de glicerol, há o

rompimento das ligações C–C, com a consequente formação de três CO adsorvidos (CO_{ads}) sobre a superfície eletródica. Isto requer o envolvimento de três sítios superficiais vizinhos. Esta reação é relativamente rápida [23] como está representada genericamente pela equação (2).

onde $z = 1$ para o CO linearmente ligado e $z = 2$ ou 3 para CO ligado em ponte e $n = 3$ para glicerol. Entretanto, a oxidação dos grupos CO_{ads} a CO_2 , constitui-se na etapa determinante do processo [23] como está representada genericamente pela equação (3).

onde $z = 1$ para o CO linearmente ligado e $z = 2$ ou 3 para CO ligado em ponte.

Na via indireta, podem ocorrer várias etapas reacionais paralelas, levando a formação de diversos produtos, como ilustrado pelo esquema 1 abaixo [24]:

Os dois mecanismos propostos apresentam dificuldades a serem vencidas. Para o mecanismo direto, o CO_{ads} age como um veneno superficial, quando se usa platina como catalisador, uma vez que a sua remoção é lenta e difícil. Isto causa perda de eficiência energética na célula a combustível direta de glicerol. Este problema pode ser minimizado empregando-se modificadores superficiais que quando adicionados a platina facilitam a remoção do monóxido de carbono adsorvido. Estes modificadores são usualmente metais nobres que têm a capacidade de formar espécies superficiais oxigenadas em baixos sobrepotenciais. Assim, a transformação de CO_{ads} em CO_2 é assistida por estas espécies oxigenadas.

No caso do mecanismo indireto, vários intermediários reacionais são formados, o que caracteriza uma oxidação incompleta do glicerol, envolvendo um número menor de elétrons que o teórico. Assim, seria prudente evitar realizar a oxidação do glicerol pela via indireta, se o objetivo for atingir alta eficiência de produção de eletricidade. Os caminhos reacionais pela via indireta são significativamente afetados, entre outros, pelo catalisador empregado e pelo pH do meio [25]. Assim, em meio ácido são formados prioritariamente grupos alcoólicos secundários, dihidroxiacetona [26] e ácido hidroxipirúvico [27]. Em meio alcalino, os grupos alcoólicos primários são oxidados a ácido glicérico [28].

Um problema que surge quando ocorre a oxidação incompleta do glicerol é que as espécies formadas se adsorvem sobre a superfície do catalisador e são oxidadas apenas em altos sobrepotenciais, provocando uma queda de potência elétrica na célula a combustível [29]. Dentro deste contexto, muitos estudos precisam ser realizados na busca de novos catalisadores eficientes que promovam a oxidação completa do glicerol a CO_2 e exibem alta capacidade de produzir substâncias químicas de alto valor agregado.

1.4 – Catalisadores

Metais nobres geralmente são empregados em células a combustível. A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores aplicados às células a combustível, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a velocidade das reações eletródicas [4]. Especificamente para oxidação do glicerol, ligas de ouro/paládio obtidas por rota sol-gel foram empregadas no estudo da sua oxidação em meio alcalino [30] e apresentaram uma elevada atividade catalítica. Contudo, há uma problemática envolvida pela utilização de metais nobres – o seu elevado custo. Por outro lado, foi demonstrado que ligas a base de níquel, Ni-M₁-M₂ (M₁ = Fe e M₂ = Co), têm-se mostrado muito promissoras para a oxidação de álcoois poli-hidroxilados em meio alcalino [31, 32]. Para que as ligas multi-metálicas exerçam efeito catalítico desejável, devem ser preparadas em tamanho nanométrico, em configurações binárias ou ternárias e precisam estar suportadas em carbono de alta área superficial [11, 14, 15, 33]. As partículas dos catalisadores em escala nanométrica possuem propriedades que são diferenciadas, tendo em vista que o tamanho das mesmas está abaixo do tamanho chamado de crítico, sendo que a partir deste é que se manifestam todas as propriedades macroscópicas dos materiais [34]. Ou seja, as nanopartículas possuem propriedades físico-químicas bastante específicas, exibidas em escala nanométrica, mas que não são típicas dos correspondentes materiais em fase volume [35].

A literatura apresenta diferentes métodos de síntese de catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono: carbonização hidrotérmica [36], refluxo [37], USP – Ultrasonic Spray Pyrolysis [38], redução por álcool [39], microemulsões [40, 41], complexação [42], decomposição térmica [43], etc.

“Todo bom desempenho começa com objetivos claros.”

(Ken Blanchard)

Capítulo II

OBJETIVOS

2 – Objetivos

- Preparar catalisadores ternários Ni-M₁-M₂ (M₁ = Fe e M₂ = Co) suportados em carbono por diferentes métodos de síntese;
- Realizar a caracterização estrutural dos catalisadores preparados através de técnicas eletroquímicas e físicas;
- Observar o desempenho dos catalisadores frente à eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino;
- Correlacionar as propriedades físicas dos materiais com o desempenho eletroquímico em termos de alta eficiência energética ou alto desempenho em produzir moléculas de alto valor agregado.

“Nem tudo o que dá certo é certo.”
(David Capistrano)

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais

3.1.1 – Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Lista contendo o nome dos reagentes utilizados bem como sua procedência e grau de pureza.

Nome	Procedência	Pureza
Acetato de Cobalto(II) Tetrahidratado	Sigma-Aldrich	99,999 %
Acetato de Ferro(II) Tetrahidratado	Sigma-Aldrich	95 %
Acetato de Níquel(II) Tetrahidratado	Sigma-Aldrich	99 %
Fenol	Sigma-Aldrich	Padrão para CG
3-Aminofenol	Merck-Schuchardt	98 %
Formaldeído	Sigma-Aldrich	35% em solução
2,4-Dinitrofenilhidrazina	Sigma-Aldrich	97 %
2,4-Dihidroxiacetofenona	Sigma-Aldrich	99 %
Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA) (sal disódio 2H ₂ O)	Qhemis	99-100 %
Glicerol anidro	J.T. Baker	100 %
Isopropanol	Qhemis	99,5 %
Hidróxido de Potássio	J.T. Baker	88 %
Hidróxido de Sódio	J.T. Baker	88 %
Ácido Clorídrico	Qhemis	95-98 %
Ácido Sulfúrico	Qhemis	95-98 %
Teflon [®]	DuPont Brasil	Dispersão a 6% em peso
Nafion [®]	Sigma-Aldrich	5 % em álcoois alifáticos
SB-12 [®]	Sigma-Aldrich	98 %
Carbono (Vulcan [®] XC-72R)	Cabot	
N ₂	White Martins	4.6
O ₂	White Martins	2.8

A solução de Hidróxido de Potássio, utilizada como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas na semi-célula, foi preparada em uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ assim como a solução (KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹). Uma solução contendo 5 mL de água, 5 mL de metanol e 100 µL de Nafion[®] (5 % em álcoois alifáticos) foi preparada afim de utilizá-

la posteriormente sobre a superfície do eletrodo de trabalho para fixar o material nanoparticulado.

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q da Milipore® (sistema de água ultrapura).

3.1.2 – Eletrodos

Os eletrodos utilizados para realizar as medidas na semi-célula eletroquímica foram os seguintes:

Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Mercúrio/Óxido de Mercúrio (Hg/HgO) preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte;

Como contra-eletrodo foi utilizado uma folha de platina platinizada com 2 cm²;

Como eletrodo de trabalho utilizou-se dos eletrodos preparados pelos catalisadores dispersos em carbono na forma de camada ultra-fina [44] (1-2 µm) sobrepostos num disco de carbono vítreo (diâmetro = 10 mm) embutido em teflon e polido até seu acabamento com uma pasta de polimento de óxido de cromo. Já para as medidas na semi-célula espectroeletroquímica utilizou-se um disco de carbono vítreo (diâmetro = 0,7 mm).

3.1.3 – Semi-Célula eletroquímica

A semi-célula eletroquímica, a qual foi utilizada para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, é composta pelos eletrodos de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência interligado por um capilar de Luggin, assim como demais componentes. A Figura 2 apresenta um desenho esquemático da semi-célula eletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos.

Figura 2 – Desenho esquemático da semi-célula eletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos.

3.1.4 – Semi-Célula espectroeletroquímica

O experimento espectroscópico de FTIR (Fourier Transform Infrared Reflectance) *in situ* foi realizado numa semi-célula espectroeletroquímica composta pelos eletrodos de trabalho, contra-eletrôdo e eletrodo de referência interligado por um capilar de Luggin, assim como demais componentes. A base da semi-célula contém uma janela de CaF_2 sobre a qual o eletrodo de trabalho fica apoiado. A Figura 3 apresenta um desenho esquemático da semi-célula espectroeletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos.

Figura 3 – Desenho esquemático da semi-célula espectroeletroquímica em conjunto com suas peças e eletrodos utilizada para as medidas de FTIRS *in situ*.

3.1.5 – Célula unitária

A célula unitária, onde foram realizados os testes de DAFC operando com glicerol, é constituída de um conjunto: eletrodo do ânodo, membrana de troca aniônica Tokuyama A-010 e eletrodo do cátodo. Este conjunto é denominado MEA (Membrane Electrode Assembled), juntamente com os espaçadores, o conjunto fica localizado entre duas placas de grafite que distribui o combustível (glicerol) no ânodo e oxigênio no cátodo. Todo esse conjunto está

localizado entre duas placas de alumínio que servem como coletores de corrente na célula. A membrana funciona como eletrólito na célula à combustível. A Figura 4 apresenta um desenho esquemático da célula unitária em conjunto com seus constituintes.

Figura 4 – Desenho esquemático dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DAFC [9].

3.2 – Métodos

3.2.1 – Preparação dos catalisadores

3.2.1.1 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado utilizando-se um forno tubular MAITEC com rampa de aquecimento programável através de controladores FLYEVER modelo FE30, assim como cadinhos de porcelana e tubo de quartzo.

3.2.1.1.1 – Tratamento do suporte de carbono

O carbono (Vulcan[®] XC-72R) a ser utilizado na preparação dos catalisadores possui da ordem de $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial [45]. Este servirá como suporte para as nanopartículas metálicas, contudo, o mesmo possui várias impurezas que são grupos alifáticos como CH, CH₂, CH₃, que influenciam de forma negativa o processo de eletrocatalise [46]. Ao ser efetuado um tratamento térmico no suporte de carbono remove-se essas impurezas e consequentemente o catalisador apresenta um melhor desempenho eletrocatalítico.

Sendo assim, o tratamento foi realizado utilizando-se o referido forno tubular. O carbono foi colocado em cadinho de porcelana e introduzido no tubo de quartzo sendo que este ficou sob um fluxo constante de argônio e a temperatura foi elevada até 850 °C permanecendo por um tempo de 5 horas. Após o tempo de tratamento, bem como o tempo de espera para resfriamento, o carbono foi então retirado do sistema e acondicionado para posteriormente ser utilizado na síntese dos catalisadores.

3.2.1.1.2 – Tratamento dos catalisadores

O tratamento foi realizado utilizando-se o referido forno tubular. Os catalisadores foram colocados em cadinho de porcelana e introduzidos no tubo de quartzo a uma temperatura de 100 °C sob fluxo de argônio por uma hora com o intuito de tirar algum resíduo de solvente. A fim de reduzir todos os possíveis óxidos dos metais, ou uma grande maioria deles, os catalisadores foram submetidos a uma temperatura de 700 °C (como definido na seção 4.1.3 – Redução a Temperatura Programada) sob fluxo de hidrogênio por uma hora. Após esse processo o material resultante foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

3.2.1.2 – Preparação dos catalisadores

Para a preparação das nanopartículas metálicas de Ni-Co-Fe, onde se espera que estas sejam ligas metálicas ternárias ancoradas (suportadas) em carbono, foram utilizados alguns métodos de redução. Utilizou-se os métodos de álcool em refluxo [39], complexação [42] e de decomposição térmica [43], além de um método alternativo.

Foram preparadas nanopartículas metálicas de composições ternárias, com as mesmas proporções em massa dos metais [composição atômica de Níquel, Cobalto e Ferro (1:1:1), ou seja, (Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃)], mantendo-se uma relação de 20% (em massa) de carga metálica em relação ao carbono (Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃/C).

Embora o intuito seja de sintetizar nanopartículas metálicas de composições ternárias mantendo-se uma relação de 20 % de carga metálica em relação ao carbono, no método de álcool em refluxo [39], houve variações de carga metálica afim de se estudar o quão efetivo é o agente redutor para formar os catalisadores com a carga metálica pretendida.

3.2.1.2.1 – Método de álcool em refluxo

No método de álcool em refluxo [39], foi preparada uma suspensão de carbono (Vulcan[®] XC-72R) em (etanol ou etilenoglicol) e a esta se adicionou uma gota de uma solução do surfactante SB-12[®] a 0,1 mol L⁻¹ assim como as quantidades dos íons precursores de Níquel, Cobalto e Ferro, levando-se em conta a estequiometria para a síntese do catalisador ternário e a carga (em massa) desejada de metais em carbono para o catalisador. A presença do surfactante SB-12[®] provoca uma diminuição do trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície no carbono facilitando assim a impregnação dos metais no mesmo [47, 48]. A suspensão, assim formada, foi então refluxada (houve variação do tempo de refluxo: 12 ou 24 horas) em banho-maria a uma temperatura de 80 °C para etanol ou 200 °C para etilenoglicol, sendo que a mesma ficou sob constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. Findado o processo de refluxo, após o resfriamento da suspensão, realizou-se o processo de filtração a vácuo em papel de filtro. A lavagem foi efetuada com uma solução de acetona-água (1:3) e posteriormente somente com água, sendo que na lavagem com a solução acetona-água há a remoção do surfactante SB-12[®]. O material foi levado para uma estufa a uma temperatura de 110 °C por 12 horas para ser seco e após esse tempo o mesmo foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

Os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39] estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39].

Catalisador	Composição	Álcool	Tempo	Temperatura	Relação Nominal (Metal/Carbono)
Catalisador 7	NiCoFe/C	etanol	12 horas	80 °C	20/80
Catalisador 8		etanol	12 horas	80 °C	50/50
Catalisador 1		etanol	24 horas	80 °C	20/80
Catalisador 4		etanol	24 horas	80 °C	50/50
Catalisador 2		etilenoglicol	12 horas	200 °C	20/80
Catalisador 5		etilenoglicol	12 horas	200 °C	50/50

3.2.1.2.2 – Método de complexação

No método de complexação [42], foi preparada uma suspensão contendo um Polímero [genericamente de polímero (A ou B) – detalhes da síntese na seção 3.2.1.2.2.1] em acetona e a esta se adicionou os sais puros dos íons precursores de níquel, cobalto e ferro, levando-se em conta as quantidades estequiométricas relatadas por BERT e BIANCHINI [42] para a síntese do catalisador ternário. A suspensão, assim formada, foi então deixada sob ação do ultrassom por 15 minutos. Posteriormente, agitou-se a solução até total evaporação da acetona na temperatura ambiente. Feito isso, colocou-se o material resultante numa estufa a uma temperatura de 110 °C por 5 minutos para finalizar secagem. Findado a secagem, logo em seguida o material resultante foi para o forno tubular a uma temperatura de 100 °C sob fluxo de argônio por uma hora com o intuito de tirar algum resquício de solvente. A fim de reduzir os metais, os catalisadores foram submetidos a uma temperatura de 360 °C sob fluxo de hidrogênio por duas horas. Após esse processo o material resultante foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

3.2.1.2.2.1 – Síntese do Polímero (A e B)

Para síntese dos polímeros (A e B) utilizados no método de complexação, primeiramente foi necessário sintetizar um composto de partida que é a (4-{1-[(2,4-dinitrofenil)hidrazono]etil}benzeno-1,3-diol) utilizando-se da 2,4-dinitrofenilhidrazina mais a

Capítulo III – PARTE EXPERIMENTAL

2,4-dihidroxiacetofenona para síntese do composto em questão. Estruturas dos mesmos encontram-se abaixo:

4-{1-[(2,4-dinitrofenil)hidrazono]etil}benzeno-1,3-diol

2,4-dihidroxiacetofenona

2,4-dinitrofenilhidrazina

Diluiu-se a 2,4-dinitrofenilhidrazina com a 2,4-dihidroxiacetofenona em etanol. Adicionou-se HCl concentrado (5 gotas) afim de catalisar a reação. Os reagentes foram refluxados por 2 horas em banho-maria a uma temperatura de 70 °C, sendo que os mesmos ficaram sob constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. Findado o processo de refluxo, após o resfriamento da suspensão, realizou-se uma filtragem a vácuo em funil de placa porosa com etanol gelado. O composto de partida foi seco a vácuo e após secagem, alocado em um recipiente para posterior utilização.

Já com o composto de partida sintetizado, seguiu-se para a polimerização:

- Para a síntese do Polímero A, uma suspensão foi preparada contendo o composto de partida (4-{1-[(2,4-dinitrofenil)hidrazono]etil}benzeno-1,3-diol) disperso em água. Adicionou-se fenol e formaldeído (35% em solução) em temperatura ambiente. Para esta mistura foi adicionado NaOH com agitação. A suspensão resultante (marrom escuro) foi refluxada por 8 horas a 110 °C. Findado o refluxo, o sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água fria. O polímero A separou-se como um sólido vermelho escuro, que foi coletado e lavado várias vezes com uma solução de água fria-acetona (1:1) para remover monômeros não reagidos e frações de baixo peso molecular. O polímero resultante foi seco a vácuo e após secagem, alocado em um recipiente para posterior utilização nas sínteses das nanopartículas.

Segundo relatado por BERT e BIANCHINI [42], a estrutura genérica do Polímero A encontra-se abaixo:

onde y pode variar de 2 a 120, x pode variar entre 1 e 2, n pode variar entre 1 e 3.

- Para a síntese do Polímero B, uma suspensão foi preparada contendo o composto de partida (4-{1-[(2,4-dinitrofenil)hidrazono]etil}benzeno-1,3-diol) disperso em água. Adicionou-se 3-aminofenol e formaldeído (35% em solução) em temperatura ambiente. Para esta mistura foram adicionadas 5 gotas de H_2SO_4 (concentrado) com agitação. A suspensão resultante (marrom escuro) foi refluxada por 8 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Findado o refluxo, o sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água fria. O polímero B separou-se como um sólido vermelho escuro, que foi coletado e lavado várias vezes com uma solução de água fria-acetona (1:1) para remover monômeros não reagidos e frações de baixo peso molecular. O polímero resultante foi seco a vácuo e após secagem, o mesmo foi alocado em um recipiente para posterior utilização nas sínteses das nanopartículas.

Baseado no relatado de BERT e BIANCHINI [42], a estrutura genérica do Polímero B encontra-se abaixo:

onde y pode variar de 2 a 120, x pode variar entre 1 e 2, n pode variar entre 1 e 3.

Os catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42] estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42].

Catalisador	Composição	Complexante	Tempo	Temperatura	Relação Nominal (Metal/Carbono)
Catalisador 10	NiCoFe/C	Polímero A	2 horas	360 °C	20/80
Catalisador 11		Polímero B	2 horas	360 °C	20/80

3.2.1.2.3 – Método alternativo

Fazendo-se uma adaptação do método citado anteriormente, houve a preparação de uma suspensão contendo EDTA (em substituição dos Polímeros A ou B) para síntese dos catalisadores [assim como outra substituição por carbono (Vulcan[®] XC-72R)] em acetona e a esta se adicionou quantidades dos íons precursores de níquel, cobalto e ferro, levando-se em conta a estequiometria para a síntese do catalisador ternário e a carga (em massa) desejada de metais em carbono para o catalisador. A suspensão, assim formada, foi então deixada sob ação do ultrassom por 15 minutos. Posteriormente agitou-se a solução até total evaporação da acetona. Feito isso, colocou-se o material resultante numa estufa a uma temperatura de 110 °C por 5 minutos para finalizar secagem. Logo em seguida, o material resultante foi para o forno tubular a uma temperatura de 100 °C sob fluxo de argônio por uma hora com o intuito de tirar algum resquício de solvente. A fim de reduzir os metais, os catalisadores foram submetidos a uma temperatura de 360 °C sob fluxo de hidrogênio por duas horas. Após esse processo o material resultante foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

Os catalisadores sintetizados pelo método alternativo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Catalisadores sintetizados pelo método alternativo.

Catalisador	Composição	Complexante	Tempo	Temperatura	Relação Nominal (Metal/Carbono)
Catalisador 9	NiCoFe/C	EDTA	2 horas	360 °C	20/80
Catalisador 3		-----	2 horas	360 °C	20/80

3.2.1.2.4 – Método de decomposição térmica

No método de decomposição térmica [43], foi preparada uma suspensão contendo carbono (Vulcan[®] XC-72R) em uma solução água-isopropanol (1:1) e a esta se adicionou quantidades dos íons precursores de níquel, cobalto e ferro, levando-se em conta a estequiometria para a síntese do catalisador ternário e a carga (em massa) desejada de metais em carbono para o catalisador. A suspensão, assim formada, foi então deixada sob ação do ultrassom por 15 minutos. Posteriormente deixou-se a suspensão em banho-maria a uma temperatura de 110 °C até total evaporação da solução água-isopropanol, sendo que a mesma ficou sob constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. Feito isso, colocou-se o material resultante numa estufa a uma temperatura de 110° C por 5 minutos para finalizar secagem. Findado a secagem, logo em seguida o material resultante foi transferido para o forno tubular a uma temperatura de 360 °C por duas horas para a síntese do catalisador. Após esse processo o material resultante foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

O catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43] está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43].

Catalisador	Composição	Método de decomposição térmica	Tempo	Temperatura	Relação Nominal (Metal/Carbono)
Catalisador 13	NiCoFe/C	Só metais e carbono	2 horas	360 °C	20/80

3.2.2 – Caracterização física dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difração de Raios X (DRX) com o intuito de obter informações a respeito da composição dos mesmos assim como identificar possíveis fases de óxidos.

3.2.2.1 – Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A espectrometria de energia dispersiva de Raios X é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais [49]. As análises por EDX forneceram informações sobre a composição química e distribuição elementar nos materiais nanoparticulados.

O uso em conjunto do EDX com o MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é de grande importância na caracterização do material estudado, pois enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite imediata identificação da composição do material que está sendo observado. O equipamento permite o mapeamento da distribuição de elementos pelo catalisador, gerando mapas composicionais de elementos [49].

Com essa técnica associada às técnicas de microscopia eletrônica, identificou-se de forma semi-quantitativa a proporção dos diferentes metais constituintes e sua composição relativa para os catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono.

Os espectros de EDX foram obtidos através da análise realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, modelo QX 2000, Oxford, acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura: Zeiss-Leica/440 (LEO-440), utilizando-se um feixe de elétrons de 20 keV e uma distância da ordem de 25 mm do canhão até o catalisador.

3.2.2.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os dados fornecidos pela técnica de difração de Raios X foram utilizados para a identificação das fases cristalinas constituintes dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono.

Os difratogramas de Raios X foram obtidos por um difratômetro DRX RIGAKU, modelo Ultima IV, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) gerado a 40 kV e 30 mA. As medidas foram conduzidas com eixo de varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A identificação dos picos de difração dos catalisadores foi feita por comparação com os dados de padrões de difração do banco de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.2.3 – Redução a Temperatura Programada

A Redução a Temperatura Programada (Temperature Programmed Reduction – TPR) é uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de óxidos metálicos disperso em um suporte. O método TPR fornece informação quantitativa do grau de redutibilidade de cada óxido, bem como a heterogeneidade do material [50]. O método também é capaz de determinar o número de espécies redutíveis presentes no catalisador e revelar as temperaturas de redução dos óxidos presentes no material.

A técnica de TPR foi utilizada para se obter as temperaturas de redução dos óxidos presentes nos catalisadores nanoparticulados (NiCoFe/C) preparados pelos diferentes métodos de síntese e com isto, definir a temperatura ideal para o tratamento térmico destes materiais.

As amostras foram analisadas em um AUTOCHEM II, modelo 2920 da Micromeritics®. Para a realização das análises, foram utilizados 10 mg de cada catalisador, previamente pesados e colocados sobre um leito fixo de lã de quartzo no interior de um reator de quartzo no formato de “U”. O sistema era então submetido à passagem de uma mistura

reduzida de 10,01% H₂/Ar (v/v) (White Martins[®]), sob fluxo de 20 mL min⁻¹. O consumo de hidrogênio foi monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT) de alta sensibilidade. A temperatura do bloco do DCT foi mantida constante a 100 °C, bem como as temperaturas das tubulações internas que conduzem os gases efluentes do reator. As análises foram conduzidas até a temperatura de 1000 °C, utilizando-se de uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A água produzida pela reação de redução é retida em trap, resfriado por uma mistura 1:1 (v/v) de nitrogênio líquido e isopropanol (Quimesp, 99,5%).

3.2.3 – Experimentos eletroquímicos

O comportamento eletroquímico dos catalisadores frente à eletro-oxidação do Glicerol e o efeito catalítico em virtude da influência dos diferentes metais modificadores do níquel nanoestruturado foram investigados por voltametria cíclica e cronoamperometria.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 30 interfaciado a um computador. Antes de cada experimento eletroquímico a solução e a atmosfera da célula foram purgadas por 30 minutos com N₂ sendo que durante o experimento a atmosfera da célula foi mantida inerte pela passagem de N₂ acima da solução. Para as medidas eletroquímicas dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono, os eletrodos foram preparados seguindo-se a seguinte metodologia.

Num recipiente preparou-se uma suspensão composta de 2 mg de catalisador e 1 mL de isopropanol. A suspensão foi colocada sob agitação em ultra-som por 10 minutos. Adicionou-se uma alíquota de 60 µL da suspensão sobre a superfície do disco de carbono vítreo. Após a evaporação do álcool contido na alíquota da suspensão, colocou-se 10 µL da solução diluída contendo Nafion[®] sobre a camada de catalisador formada na superfície do disco de carbono. Depois de seco sob vácuo de 550 mmHg o eletrodo já preparado contendo o catalisador juntamente com o Nafion[®] foi assim utilizado nas medidas eletroquímicas. Todos

os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados a uma temperatura de 25 °C.

3.2.3.1 – Voltametria cíclica

Neste trabalho os voltamogramas cíclicos foram obtidos numa velocidade de 50 mV/s e registrados num potencial entre 50 e 1500 mV *vs.* ERH. O eletrólito suporte utilizado para as medidas nos diferentes eletrodos foi KOH 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo de trabalho foi ciclado cinco vezes.

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho foi investigada pela voltametria cíclica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo de trabalho foi ciclado duas vezes.

3.2.3.2 – Cronoamperometria

Neste trabalho foram estudados os comportamentos dos eletrodos de trabalho aplicando-se um potencial correspondente a 1400 mV *vs.* ERH, sendo que os valores da corrente em função do tempo foram obtidos num tempo de 1800 s.

As medidas foram realizadas logo após a voltametria cíclica, tendo em vista que houve a troca da solução do eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹ pela solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

3.2.4. – Medidas espectroeletroquímicas

A técnica espectroscópica de FTIR *in situ* foi utilizada para detecção de produtos de reação e na determinação de espécies intermediárias adsorvidas à superfície do eletrodo.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da Solartron modelo 1285 interfaciado a um computador. Para as medidas espectroeletroquímica dos

catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono, os eletrodos foram preparados seguindo-se a seguinte metodologia.

Num recipiente preparou-se uma suspensão composta de 2 mg de catalisador e 1 mL de isopropanol. A suspensão foi colocada sob agitação em ultra-som por 10 minutos. Adicionou-se uma alíquota de 15 μL da suspensão sobre a superfície do disco de carbono vítreo. Após a evaporação do álcool contido na alíquota da suspensão, colocou-se 50 μL da solução diluída contendo Nafion[®] sobre a camada de catalisador formada na superfície do disco de carbono. Depois de seco sob vácuo de 550 mmHg o eletrodo já preparado contendo o catalisador juntamente com o Nafion[®] foi assim utilizado nas medidas espectroeletroquímica.

Os experimentos espectroscópicos de FTIR *in situ* foram realizados em um equipamento da Nicolet Nexus 670 com detector MCT. Na base da semi-célula espectroeletroquímica (Vide Figura 3) foi colocada uma janela de CaF_2 . As reflectividades foram registradas após aplicar um potencial de 1500 mV vs. ERH em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} + Glicerol 0,1 mol L^{-1} . Cada espectro foi resultado da somatória de 256 interferogramas. Os espectros foram calculados em $\Delta A = \Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1})/R_{E1}$, onde o espectro de referência R_{E1} foi registrado a 50 mV vs. ERH.

3.2.5 – Medidas na célula unitária

Os diferentes catalisadores sintetizados foram testados na célula unitária onde nesta os experimentos foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência como no caso dos experimentos eletroquímicos, mas sim em relação ao cátodo da célula. Sendo assim, o potencial da célula (E) resultante é a diferença entre os potenciais do ânodo (U_a) e cátodo (U_c), equação (4).

$$E=U_a-U_c \quad (4)$$

3.2.5.1 – Preparação dos eletrodos para a célula

Os eletrodos utilizados para as medidas na célula unitária do tipo DAFC são compostos por duas camadas: camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora dos eletrodos é composta de carbono Vulcan[®] XC-72R e politetrafluoretileno (PTFE), sendo que esta foi preparada pelo método de filtração/rolagem sobre um tecido de carbono [51]. A camada catalisadora é constituída de catalisadores e Teflon[®]. A preparação desta seguiu a seguinte metodologia. Em um tubo de ensaio foi preparada uma suspensão contendo catalisadores, Teflon[®] (Dispersão a 6% em peso) e isopropanol, onde esta ficou sob agitação em ultra-som por 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi então pintada sobre a camada difusora. Em seguida a camada, já contendo os catalisadores em sua superfície, foi secada em estufa a uma temperatura de 120 °C por 2 horas. A área geométrica de cada eletrodo foi de 4,62 cm².

3.2.5.2 – Montagem e operação da célula

O conjunto MEA foi preparado juntando-se as duas camadas difusoras já contendo os catalisadores em suas superfícies. A membrana de troca aniônica Tokuyama A-010, pré-tratada com solução de KOH 2 mol L⁻¹, foi sanduichada entre o cátodo contendo o catalisador Pt/C E-TEK com carga metálica de 30 % mantendo-se a carga de 1 mg de platina/cm² e o ânodo contendo o catalisador nanoparticulado com carga metálica variando de acordo com os resultados de EDX em porcentagem, mas mantendo-se uma carga de 1 mg do catalisador/cm².

Em nível de comparação, os eletrodos do cátodo foram todos confeccionados com o mesmo material catalítico – Pt/C E-TEK. O conjunto MEA foi montado na célula a combustível como ilustrado na Figura 4.

Durante a operação da célula unitária, a mesma foi alimentada com solução de KOH 3 mol L⁻¹ + Glicerol 1 mol L⁻¹. O fluxo foi mantido de 2 mL min⁻¹ no ânodo e no cátodo foi mantido uma pressão de 3 atm de oxigênio. As curvas de potência foram obtidas a 80 °C.

“Se você acha que está certo, você está certo. E, se você acha que não está certo, você também está certo.”

(Henry Ford)

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização física dos catalisadores

4.1.1 – Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição atômica dos catalisadores foi determinada pela análise de 3 pontos distintos na região da superfície de cada um dos catalisadores sendo que o resultado final é uma média dos valores desses pontos.

Os resultados das análises por EDX da composição atômica dos catalisadores nanoparticulados preparados pelos diferentes métodos de sínteses estão apresentados nas Tabelas de 6 a 9.

Tabela 6 – Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39].

Catalisador	Refluxo	Relação metal:carbono (massa)		Relação Ni:Co:Fe (atômica)	
		Nominal (%)	Experimental (%)	Nominal (%)	Experimental (%)
Catalisador 7	Etanol (12 h)	20/80	10/90	Ni ₁₃₃ Co ₃₃ Fe ₃₃	32 : 42 : 26
Catalisador 8	Etanol (12 h)	50/50	30/70		38 : 54 : 9
Catalisador 1	Etanol (24 h)	20/80	12/88		36 : 43 : 21
Catalisador 4	Etanol (24 h)	50/50	28/72		48 : 23 : 29
Catalisador 2	Etilenoglicol (12 h)	20/80	18/82		29 : 34 : 37
Catalisador 5	Etilenoglicol (12 h)	50/50	24/76		36 : 31 : 33

Na Tabela 6 podemos observar a composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Nesse método houve variação de carga metálica a fim de se estudar o quão efetivo é o agente redutor, no caso etanol e etilenoglicol, para formar os catalisadores com 20 % (em massa) de carga metálica em relação ao carbono pretendida. Observou-se que quando o tempo de refluxo aumenta de 12 horas para 24 horas, especificamente para o etanol (Catalisadores 7 e 1), praticamente não afeta a redução e

Capítulo IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

impregnação das nanopartículas em carbono. Assim, para atingir a carga metálica pretendida optou-se em apenas aumentar a carga dos precursores (Catalisadores 8 e 4). Já para os catalisadores sintetizados por refluxo em etilenoglicol (Catalisadores 2 e 5), observou que o agente redutor, no caso o etilenoglicol, é mais efetivo na redução dos precursores, deixando uma parte dos metais na superfície do balão de síntese – a temperatura mais elevada também pode ter influenciado. Quanto à relação atômica entre os metais, em termos gerais, nenhuma tendência foi observada.

Tabela 7 – Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42].

Catalisadores	Via método de complexação	Relação metal:carbono (massa)		Relação Ni:Co:Fe (atômica)	
		Nominal (%)	Experimental (%)	Nominal (%)	Experimental (%)
Catalisador 10	Polímero A	20/80	29/71	$\text{Ni}_{133}\text{Co}_{33}\text{Fe}_{33}$	22 : 27 : 51
Catalisador 11	Polímero B	20/80	32/68		40 : 22 : 38

Na Tabela 7 podemos observar a composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Nesse método, levou-se em conta a estequiometria relatada para a síntese do catalisador ternário para formar os catalisadores com 20 % (em massa) de carga metálica de em relação ao carbono pretendida. Observou-se que seguindo tal estequiometria obtivemos uma carga um pouco acima da pretendida.

Tabela 8 – Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método alternativo.

Catalisadores	Via método de complexação	Relação metal:carbono (massa)		Relação Ni:Co:Fe (atômica)	
		Nominal (%)	Experimental (%)	Nominal (%)	Experimental (%)
Catalisador 9	EDTA, metais e carbono	20/80	22/78	$\text{Ni}_{133}\text{Co}_{33}\text{Fe}_{33}$	32 : 36 : 31
Catalisador 3	Só metais e carbono	20/80	13/87		25 : 41 : 33

Na Tabela 8 podemos observar a composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método alternativo. Nesse método, observou-se que o catalisador contendo EDTA obteve

uma composição bem próxima dos 20 % (em massa) de carga metálica de em relação ao carbono pretendida. Contudo, o catalisador sintetizado apenas com os sais precursores e carbono obteve uma composição abaixo da composição esperada.

Tabela 9 – Composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de decomposição térmica [43].

Catalisador	Via método decomposição térmica	Relação metal:carbono (massa)		Relação Ni:Co:Fe (atômica)	
		Nominal (%)	Experimental (%)	Nominal (%)	Experimental (%)
Catalisador 13	Só metais e carbono	20/80	27/73	Ni ₃₃ Co ₃₃ Fe ₃₃	32 : 31 : 37

Na Tabela 9 podemos observar a composição atômica dos catalisadores sintetizados pelo método de decomposição térmica [43]. Nesse método, observou-se que o catalisador obteve uma composição um pouco acima dos 20 % (em massa) de carga metálica de em relação ao carbono pretendida.

4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

Em nível de comparação, os difratogramas dos catalisadores foram confrontados com os padrões de difração de Ni (PDF – 65-380), Co (PDF – 89-7093) e Fe (PDF – 65-4899) do banco de dados da JCPDS como apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS.

Na **Figura 5** pode-se observar os padrões de difração de Ni, Co e Fe do banco de dados da JCPDS os quais serviram de referência para comparar os diferentes catalisadores sintetizados, assim como identificar as possíveis fases cristalinas constituintes dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono. Os picos de difração do Ni (PDF – 65-380) em aproximadamente 44°, 51°, 76°, 92° e 98° correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente. Os picos de difração do Co (PDF – 89-7093) em aproximadamente 44°, 51° e 76° correspondem aos planos (111), (200) e (220) respectivamente. Os picos de difração do Fe (PDF – 65-4899) em aproximadamente 44°, 65°, 82° e 99° correspondem aos planos (110), (200), (211) e (220) respectivamente. O pico de difração em aproximadamente 44° é coincidente para os padrões de Ni, Co e Fe. Os picos de difração em aproximadamente 51° e 76° são coincidentes com os padrões de Ni e Co.

Os resultados das análises de DRX dos catalisadores nanoparticulados preparados pelos diferentes métodos de sínteses estão apresentados nas Figuras 6 a 12. O pico de difração em aproximadamente 25° em todos os difratogramas corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono [52, 53, 54].

Figura 6 – Difratogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 14 – Ni₁₇/C₈₃. (—), Catalisador 15 – Co₁₅/C₈₅ (—) e Catalisador 16 – Fe₁₉/C₈₁ (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS.

Especificamente na Figura 6 pode-se observar catalisadores monometálicos sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Os mesmos foram sintetizados afim de se observar o comportamento dos mesmos isoladamente frente a eletro-oxidação de glicerol, uma vez que, como veremos na seção 4.2, observa-se que os catalisadores ternários sintetizados por essa metodologia apresentaram melhores resultados.

Figura 7 – Difrátogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (T.T.) (—) e Catalisador 7 (—); 24 horas Catalisador 1 (T.T.) (—) e Catalisador 1 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).

Figura 8 – Difrátogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 8 (T.T.) (—) e Catalisador 8 (—); 24 horas Catalisador 4 (T.T.) (—) e Catalisador 4 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).

Figura 9 – Difratomogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas Catalisador 5 (T.T.) (—), Catalisador 5 (—), Catalisador 2 (T.T.) (—) e Catalisador 2 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).

Nas **Figuras 6 a 9** pode-se observar de forma geral que não há presença de picos característicos nos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39], seja via etanol ou via etilenoglicol, que possam relacioná-los com possíveis fases de óxidos específicos ou até mesmo que possa relacionar os metais em sua forma metálica livre de óxidos – exceção para o Catalisador 14 – Ni₁₇/C₈₃. Uma vez que os elementos Ni, Co e Fe foram detectados nas medidas de EDX (seção 4.1.1), os difratogramas dão um indicativo de que houve formação de material amorfo, ou seja, não possuem estrutura cristalina definida. Contudo, para os catalisadores que foram submetidos ao tratamento térmico (detalhes na seção 4.1.3), os mesmos apresentaram picos padrões de difração característicos para Ni e Co,

possivelmente já livre de possíveis óxidos uma vez que os catalisadores apresentaram padrões de difração muito distintos antes do tratamento térmico.

Figura 10 – Difrátogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Catalisadores sintetizados com Polímero B: Catalisador 11 (T.T.) (—) e Catalisador 11 (—); e Polímero A: Catalisador 10 (T.T.) (—) e Catalisador 10 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).

Figura 11 – Difrátogramas de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Catalisadores sintetizados somente com metais e carbono: Catalisador 3 (T.T.) (—) e Catalisador 3 (—); e EDTA com metais e carbono: Catalisador 9 (T.T.) (—) e Catalisador 9 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS. (T.T. = Tratamento Térmico).

Nas Figuras 10 e 11 pode-se observar que há presença de picos padrões de difração característicos para Ni, Co e Fe nos difratogramas dos catalisadores que foram sintetizados pelo método de complexação [42]. O catalisador sintetizado com o Polímero B assim como o catalisador sintetizado somente com metais e carbono apresentam tais picos padrões dando assim, indicativo de que estes possuem os metais em sua forma metálica livre de óxidos. Já catalisador sintetizado com o Polímero A assim como o catalisador sintetizado com EDTA, os difratogramas destes não apresentam picos característicos que possam relacioná-los com possíveis fases de óxidos específicos ou até mesmo que possa relacionar os metais em sua forma metálica livre de óxidos. Os catalisadores que foram submetidos ao tratamento térmico

(detalhes na seção 4.1.3), os mesmos apresentaram picos padrões de difração característicos para Ni, Co e Fe.

Figura 12 – Difratoograma de Raios X obtidos em varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 100° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]: Catalisador 13 (—). Padrões de difração de Ni (65-380) (—), Co (89-7093) (—) e Fe (65-4899) (—) do banco de dados da JCPDS.

Na Figura 12 pode-se observar que não há presença de picos padrões de difração característicos para Ni, Co e Fe nos difratogramas dos catalisadores que foram sintetizados pelo método de decomposição térmica [43]. Um forte indicativo de que houve formação de material amorfo.

4.1.3 – Redução a Temperatura Programada

O resultado de TPR do Catalisador 8 – $\text{Ni}_{38}\text{Co}_{54}\text{Fe}_9/\text{C}$ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39] (etanol: 12 horas) está apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Perfil TPR para o catalisador sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 8 (—).

O perfil de TPR mostrado na Figura 13 apresenta picos referentes a óxidos presentes no catalisador, embora a caracterização destes não foi possível via Difração de Raios X (DRX) da seção anterior. Contudo, como já foi dito na seção 3.2.2.3 introdutória à técnica de Redução a Temperatura Programada, o intuito de tal perfil de TPR foi para determinar a temperatura para o tratamento térmico dos catalisadores sintetizados. Assim, escolheu-se a temperatura de 700°C para tratamento térmico dos catalisadores ternários preparados pelos diferentes métodos de sínteses – exceção para o catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]. A escolha de tal temperatura se deu pelo fato de que nessa

temperatura todos os possíveis óxidos dos metais, ou uma grande maioria deles, são reduzidos.

Os trabalhos na literatura relatam que picos, em 418 °C, pode ser atribuído à redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} e, em 608 °C, à redução do Ni^{2+} para Ni^0 [55]. Já pico em 482 °C pode ser atribuído a redução das espécies NiO e CoO como mostrado pela equação (5) [56].

Já outros trabalhos relatam a existência de três fases redutíveis: sendo a primeira iniciada em 450 °C referente à redução de cristalitos Co_3O_4 , a segunda fase com início em 500 °C referente à redução de espécies Co^{3+} e outra à 620 °C, referente à redução de espécies Co^{2+} como mostrados pelas equações de (6) a (8) [57].

Dado que o ferro forma diferentes tipos de óxidos, em geral, a redução do óxido de ferro pode ser descrita pelos seguintes processos como mostrados pelas equações de (9) a (11) [58]:

4.2 – Experimentos eletroquímicos

4.2.1 – Comportamento voltamétrico dos catalisadores em eletrólito suporte assim como frente à eletro-oxidação do Glicerol

A voltametria cíclica foi utilizada para estudar o efeito da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho compostos pelos catalisadores frente à eletro-oxidação do Glicerol.

Especificamente para catalisadores a base de Platina, a área eletroquimicamente ativa, ou seja, a área acessível ao eletrólito no qual se realiza a transferência de elétrons, é calculada pela integração da região de desorção de hidrogênio assumindo-se uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a Pt obtida em condições ácidas [59, 60]. Também é possível calcular tal área ativa levando-se em consideração que o CO se adsorve sobre a superfície do catalisador ocupando apenas um sítio de Pt, sendo assim, possível o cálculo da área ativa deste através da carga de oxidação do CO obtida. Assim, a partir da carga total obtida pela integração da área abaixo da região de oxidação do CO, na varredura anódica, e assumindo-se que a oxidação de uma monocamada de CO gera uma carga de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [61].

Já tentou-se normalizar os resultados por área eletroquimicamente ativa de catalisadores a base de Ni. Nesse caso, assumiu-se que seria possível utilizando-se a taxa de formação de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ para determinar a área, aceitando que a densidade de carga associada com a formação de uma monocamada de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é $q_{\text{Ni(OH)}_2} = 514 \mu\text{C cm}^{-2}$ [62, 63, 64]. Contudo, esta abordagem requer que toda a superfície de Ni esteja no estado metálico antes do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [65]. Os resultados de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e voltametria cíclica demonstram que os materiais de níquel empregados não são completamente metálico devido à oxidação parcial do mesmo durante o manuseamento em virtude do contato com água que contém oxigênio molecular dissolvido [65].

Uma metodologia alternativa para normalização dos resultados eletroquímicos é a normalização via carga metálica contida em cada catalisador. A literatura relata o uso de tal normalização para catalisadores não nobres, como por exemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ no estudo da eletro-oxidação de metanol, etanol e etileno glicol em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [66]. Assim, as intensidades de corrente de todas as medidas eletroquímicas foram normalizadas pela carga metálica contida em cada catalisador.

Os resultados voltamétricos em eletrólito suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ assim como a atividade eletrocatalítica em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos catalisadores nanoparticulados preparados pelos diferentes métodos de sínteses estão apresentados nas Figuras 14 a 27. Nos voltamogramas em eletrólito suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentados o 2º ciclo, já em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentados o 1º ciclo.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 14 – $\text{Ni}_{17}/\text{C}_{83}$ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH . Eletrólito suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + Glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 14 pode-se observar a presença de um pico anódico em 1,42 V e o correspondente pico catódico em 1,32 V atribuído à oxidação/redução de níquel (II) a níquel (III) e vice-versa, de acordo com a Equação (12) [67].

A corrente elevada registrada após a formação de NiOOH, a partir de 1,42 V, é atribuído as reações de oxidação de glicerol e mais efetivamente a reação de evolução de oxigênio.

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 15 – Co₁₅/C₈₅ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 16 – $\text{Fe}_{19}/\text{C}_{81}$ sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

Observa-se também que a oxidação do glicerol ocorre apenas em altos sobrepotenciais assim como se pode observar nas Figuras 15 e 16. Este comportamento observado nos voltamogramas cíclicos leva em conta o fato de que a espécie orgânica oxida num potencial mais alto, ou seja, onde o óxido de níquel é produzido. Isso é indicativo de que o composto é oxidado pelo mecanismo de acordo com as Equações (13) e (14):

A oxidação do composto orgânico sobre óxidos de níquel de alta valência é, usualmente, a etapa determinante da velocidade [68]. No caso do cobalto, observa-se que na presença de glicerol há o surgimento de uma carga extra entre 0,95 e 1,3 V, que pode estar associada com a eletro-oxidação de glicerol juntamente com a formação de CoO(OH) .

Também não pode ser descartada a hipótese de oxidação do glicerol juntamente com a reação de evolução de oxigênio molecular. Seguindo-se essa mesma linha de raciocínio pode-se atrelar tal comportamento também para o eletrodo composto pelo catalisador monometálico de Co [69] de acordo com as Equações (15) e (16):

Já o eletrodo composto pelo catalisador de Fe poder-se-ia inferir tal comportamento mecanístico se caso tivesse sido observado um comportamento semelhante aos demais eletrodos monometálicos, contudo, não se pode fazer tal afirmativa tendo em vista que não se observa um pico considerável de oxidação de glicerol quando comparado ao voltamograma do eletrólito suporte.

Especificamente para as Figuras 14 a 16, apresentou-se os catalisadores monometálicos sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39] com o intuito de se observar o comportamento dos mesmos isoladamente frente a eletro-oxidação de glicerol, uma vez que os catalisadores ternários sintetizados por essa metodologia apresentaram melhores resultados como veremos a seguir.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 7 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 1 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 24 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 8 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 4 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 24 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade electrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 2 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 5 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 23 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 10 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de complexação [42]. Via Polímero A. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 11 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método de complexação [42]. Via Polímero B. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 9 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método alternativo. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelo catalisador 3 (Sem tratamento térmico A e com tratamento B) sintetizado pelo método alternativo. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos do eletrodo composto pelo catalisador 13 sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]. Velocidade de varredura = 50 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 1500 mV vs. ERH. Eletrólito suporte KOH 0,1 mol L⁻¹. Atividade eletrocatalítica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

Nas **Figuras 17 a 22** pode-se observar os perfis voltamétricos dos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Sumariamente, os perfis voltamétricos são semelhantes para os catalisadores ternários 1, 2 e 8 (**Figuras 18A, 21A e 19A** respectivamente), exceção para o catalisador 4 (**Figura 20A**) que apresenta um perfil um tanto quanto anômalo se comparado os demais perfis característico de matérias a base de Ni. Em contrapartida, destaque para o catalisador 7 (**Figura 17A**) que apresenta um perfil bem definido característico de Ni e além disso, observa-se um pico agudo a partir de 1,42 V. O pico é atribuído à reação de evolução de oxigênio, já o pico catódico em 0,4 V está correlacionado com a redução do oxigênio. Os catalisadores 5 e 8 (**Figuras 22A e 19A** respectivamente) apresentam picos atribuídos a evolução/redução de oxigênio semelhantemente ao catalisador 7.

Nas **Figuras 23 e 24** pode-se observar que há uma diferença muito grande entre os catalisadores tendo em vista que os mesmos foram sintetizados pela mesma metodologia, ou

seja, via método de complexação [42] variando-se apenas o agente complexante polimérico. O catalisador sintetizado com o Polímero A (Figura 23A) apresenta picos característico de matérias a base de Ni, mas o sintetizado com Polímero B (Figura 24A) fica aquém, apresentando picos intensos de evolução/redução de oxigênio.

As Figuras 25 e 26 apresentam os perfis dos catalisadores que foram sintetizados pelo método alternativo. Tanto o catalisador 9 (Figura 25A) quanto o catalisador 3 (Figura 26A) apresentam perfis um tanto quanto semelhantes assim como o catalisador 13 (Figura 27) sintetizado pelo método de decomposição térmica [43].

Observa-se, de maneira geral, que os perfis voltamétricos dos eletrodos compostos pelos catalisadores do tipo NiCoFe/C apresentam-se diferentes um dos outros (uma vez que era de se esperar que os mesmos fossem semelhantes por se tratar de eletrodos contendo o mesmo tipo de catalisador). Estes apresentaram resistividades e para a oxidação de glicerol observa-se que os picos característicos da oxidação não se apresentam de uma forma equivalente nos perfis para todos os eletrodos compostos pelos catalisadores ternários. Um fato interessante a ser observado é que nas Figuras 17-22, as correntes em um potencial de 1,5 V são muito mais expressivas que as observadas para os eletrodos monometálicos.

Diante desse quadro, tentou-se efetuar um tratamento térmico dos catalisadores ternários preparados pelos diferentes métodos de sínteses – exceção para o catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43], afim de se melhorar a resposta eletroquímica frente a eletro-oxidação do glicerol. Contudo, como se pode observar nas Figuras 17B a 26B, o tratamento térmico apenas piorou a resposta eletroquímica dos catalisadores estudados dando um indicativo que os possíveis óxidos existentes nos diferentes catalisadores auxiliam no processo de eletro-oxidação do glicerol nas condições estudadas. Adicionalmente, O tratamento térmico permite controlar o tamanho de partículas e limpar a superfície dos catalisadores de impurezas, sendo observado que com o aumento da

temperatura há um aumento do tamanho das partículas e, portanto, um decréscimo da área superficial [70].

4.2.2 – Comportamento cronoamperométrico dos catalisadores

A cronoamperometria foi utilizada para estudar o efeito da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho compostos pelos catalisadores frente à eletro-oxidação do Glicerol com potencial constante. As intensidades de corrente de todas as medidas eletroquímicas foram normalizadas pela carga metálica contida em cada catalisador.

Os resultados cronoamperométricos dos catalisadores nanoparticulados preparados pelos diferentes métodos de sínteses estão apresentados nas Figuras 28 a 33.

Figura 28 – Cronoamperometria a 1400 mV *vs* ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etanol: 12 horas. Catalisador 14 – $\text{Ni}_{17}/\text{C}_{83}$. (—), Catalisador 15 – $\text{Co}_{15}/\text{C}_{85}$ (—) e Catalisador 16 – $\text{Fe}_{19}/\text{C}_{81}$ (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

Na Figura 28, observa-se os catalisadores monometálicos sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39] com o intuito de se observar o comportamento dos mesmos

isoladamente frente a eletro-oxidação de glicerol. Os catalisadores a base de Ni e Co foram os que se sobressaíram frente a eletro-oxidação do glicerol se comparado com o catalisador a base de Fe.

Figura 29 – Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. (A) {Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (—) e Catalisador 8 (—); 24 horas Catalisador 1 (—) e Catalisador 4 (—)}. (B) {Tempo de refluxo em etanol: 12 horas Catalisador 7 (T.T.) (—) e Catalisador 8 (T.T.) (—); 24 horas Catalisador 1 (T.T.) (—) e Catalisador 4 (T.T.) (—)}. Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 30 – Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Tempo de refluxo em etilenoglicol: 12 horas Catalisador 2 (—), Catalisador 2 (T.T.) (—), Catalisador 5 (—) e Catalisador 5 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Na Figura 29 pode-se observar o desempenho dos catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39] utilizando-se etanol como agente redutor. Observa-se que os catalisadores que não foram submetidos ao processo de tratamento térmico se sobressaíram aos catalisadores submetidos ao processo de tratamento térmico. Destaque para o catalisador 7 (Figura 29A). Os catalisadores sintetizados utilizando-se etilenoglicol como agente redutor apresentados na Figura 30 forneceram densidades de corrente intermediárias se comparado com os catalisadores 7 e 8 (Figura 29A) sintetizados utilizando-se etanol como agente redutor.

Como pode ser visto nas figuras 29B e 30, o tratamento térmico piorou significativamente a resposta eletroquímica dos catalisadores estudados.

Figura 31 – Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42]. Via Polímero A: Catalisador 10 (—) e Catalisador 10 (T.T.) (—); e Polímero B: Catalisador 11 (—) e Catalisador 11 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Figura 32 – Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para os catalisadores sintetizados pelo método alternativo. Catalisadores sintetizados somente com metais e carbono: Catalisador 3 (—) e Catalisador 3 (T.T.) (—); e EDTA com metais e carbono: Catalisador 9 (—) e Catalisador 9 (T.T.) (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. T.T. = Tratamento Térmico.

Na Figura 31 pode-se observar que os catalisadores, sintetizados pelo método de complexação [42] via Polímero A e Polímero B, forneceram baixa densidade de corrente se comparado com os catalisadores sintetizados pelo método de álcool em refluxo [39]. Já os catalisadores sintetizados pelo método alternativo (Figura 32) forneceram densidade de corrente comparáveis aos catalisadores que foram sintetizados pelo método de complexação.

O tratamento térmico também afetou de forma negativa os catalisadores submetidos a tal processo.

Figura 33 – Cronoamperometria a 1400 mV vs ERH para o catalisador sintetizado pelo método de decomposição térmica [43]. Medidas realizadas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

Na Figura 33 pode-se observar que o catalisador, sintetizado pelo método de decomposição térmica [43], forneceu densidade de corrente um pouco superior aos catalisadores sintetizados pelo método de complexação [42].

De maneira geral, a carga metálica de 20% gera maiores densidades de corrente, indicando um melhor aproveitamento da fase ativa. Na Figura 34 são mostradas as densidades de corrente a 200 s para cada catalisador.

Figura 34. Densidades de corrente na cronoamperometria em 200 s a 1,4 V vs. ERH em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹. Catalisadores sem tratamento térmico (colunas azuis) e com tratamento térmico (colunas vermelhas).

4.3 – Medidas espectroeletroquímicas

Os intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação de Glicerol, que se formam em função do potencial aplicado sobre as superfícies eletródicas, nas diferentes composições de eletrodos monometálicos (Ni/C, Co/C e Fe/C) assim como para o eletrodo ternário (NiCoFe/C), que foram sintetizados pela mesma metodologia do catalisador ternário que apresentou os melhores resultados voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletro-oxidação do glicerol – quando comparado aos demais catalisadores ternários sem tratamento térmico – apresentados na seção 4.2, foram monitorados por FTIR *in situ*. No decorrer das medidas de FTIR os produtos e intermediários provenientes da reação ficam retidos na camada fina de solução formada entre o eletrodo e a janela ocorrendo uma difusão insignificante destes para a solução das vizinhanças, podendo assim ser identificados.

A Figura 35 mostra as séries de espectros FTIR *in situ* coletados a 1500 mV vs ERH obtidos para as diferentes composições de eletrodos tendo em vista que a refletividade (espectro) de referência usada para o cálculo de $\Delta R/R$ foi obtida para o espectro coletado a 50 mV vs ERH.

Figura 35 – Espectros FTIR *in situ* obtidos a 1500 mV vs ERH das espécies resultantes da eletro-oxidação de Glicerol sobre os diferentes catalisadores: catalisadores: 14 – Ni₁₇/C₈₃. (—), 15 – Co₁₅/C₈₅ (—), 16 – Fe₁₉/C₈₁ (—) e 7 Ni₃₂Co₄₂Fe₂₆/C [Metais₁₀/C₉₀] (—). Medidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ + Glicerol 0,1 mol L⁻¹.

As bandas a 1352, 1384 e 1582 cm⁻¹ se correlacionam com as três bandas características de formato, já a banda a 1650 cm⁻¹ podem ser atribuída a deformação da água que surge de alterações na estrutura da camada fina de água [71]. Em relação às bandas em 1045 e 1115 cm⁻¹ são relacionadas ao glicerol [72]. Na oxidação do glicerol a formação de carbonato (CO₃²⁻) é evidenciada pela presença da banda em 1390 cm⁻¹ [73], mas a mesma pode esta sobreposta a banda 1384 cm⁻¹ do formato.

A partir da análise das bandas coletadas nas séries de espectros FTIR *in situ* coletados a 1500 mV vs ERH para a eletro-oxidação de glicerol (Figura 35) foi proposto um mecanismo de

Capítulo IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

reação considerando as possíveis rotas de eletro-oxidação dos álcoois intermediários sobre a superfície do eletrodo em meio alcalino sendo este apresentado no esquema 2:

Esquema 2 – Mecanismo de reação considerando as possíveis rotas de eletro-oxidação dos álcoois intermediários sobre a superfície do eletrodo em meio alcalino.

É importante salientar que os álcoois intermediários propostos no esquema 2 não foram observados experimentalmente uma vez que as bandas características dos mesmos não foram detectados pelo equipamento. Assim, supõe-se que os mesmos podem vir a ser oxidados sucessivamente até o produto em questão (formato). Adicionalmente, estes intermediários podem vir a possuir etapas rápidas no processo impossibilitando assim que os mesmos pudessem vir a serem observados nos espectros.

4.4 – Medidas na célula unitária

O desempenho dos eletrodos sintetizados com as diferentes composições dos catalisadores foi testado na DAFC operando com glicerol. Os resultados dos testes de desempenho para os eletrodos monometálicos (Ni/C, Co/C e Fe/C) assim como para o eletrodo ternário (NiCoFe/C), que foram sintetizados pela mesma metodologia do catalisador

ternário que apresentou os melhores resultados voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletro-oxidação do glicerol – quando comparado aos demais catalisadores ternários sem tratamento térmico – apresentados na seção 4.2, estão apresentados nas Figuras 36 e 37.

A Figura 36 mostra as curvas de polarização obtidas na célula a combustível para os catalisadores testados.

Figura 36 – Curvas de polarização da célula unitária a 80 °C. Cátodo com 1 mg de platina/cm², catalisador: Pt/C E-TEK 30 %. Ânodo com 1 mg do catalisador/cm², catalisadores: 14 – Ni₁₇/C₈₃. (—), 15 – Co₁₅/C₈₅ (—), 16 – Fe₁₉/C₈₁ (—) e 7 – Ni₃₂Co₄₂Fe₂₆/C [Metais₁₀/C₉₀] (—) com medidas realizadas em solução de KOH 3 mol L⁻¹ + 1 Glicerol mol L⁻¹. Fluxo de solução de 2 mL min⁻¹ no ânodo e no cátodo fluxo de oxigênio 60 mL min⁻¹. Membrana de troca aniônica Tokuyama A-010.

Como se pode observar a partir de Figura 36, o catalisador composto apenas por Ni suportado em carbono apresentou um melhor desempenho frente a eletro-oxidação do glicerol quando comparado com os demais catalisadores. Contudo, a célula unitária apresenta um baixo desempenho durante sua operação

A Figura 37 mostra as curvas de densidade de potência vs densidade de corrente obtidas na célula a combustível para os catalisadores testados.

Figura 37 – Curvas densidade de potência vs densidade de corrente da célula unitária a 80 °C. Cátodo com 1 mg de platina/cm², catalisador: Pt/C E-TEK 30 %. Ânodo com 1 mg do catalisador/cm², catalisadores: 14 – Ni₁₇/C₈₃. (—), 15 – Co₁₅/C₈₅ (—), 16 – Fe₁₉/C₈₁ (—) e 7 – Ni₃₂Co₄₂Fe₂₆/C [Metais₁₀/C₉₀] (—) com medidas realizadas em solução de KOH 3 mol L⁻¹ + 1 Glicerol mol L⁻¹. Fluxo de solução de 2 mL min⁻¹ no ânodo e no cátodo fluxo de oxigênio 60 mL min⁻¹. Membrana de troca aniônica Tokuyama A-010.

A Figura 37 mostra que o pico de densidade de potência máximo obtido na célula a combustível aparece em aproximadamente 0,4 mW cm⁻² referente ao resultado do eletrodo contendo o catalisador 14 – Ni₁₇/C₈₃.

O importante a ser observado tanto na Figura 36 assim como na Figura 37 é o fato de que não se observam resultados que corroboram com os resultados observados nos teste voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletro-oxidação do glicerol. Nesse caso, era de se esperar que o catalisador ternário apresentasse um melhor desempenho frente a eletro-oxidação do glicerol, mas observou-se que isso não aconteceu.

A célula a combustível do tipo DAFC é um sistema que está em seus primeiros estágios de desenvolvimento, sendo que os testes realizados nesta envolvem outros aspectos operacionais, como por exemplo temperatura de operação da célula (80 °C) podendo acarretar ou não, conseqüentemente, com algumas divergências dos resultados quando comparados aos

da semi-célula eletroquímica (voltametrias cíclicas e cronoamperometrias) sendo que estes foram obtidos a temperatura de 25 °C.

Em alguns casos não é possível extrapolar resultados obtidos em sistemas fundamentais diretamente para sistemas práticos, principalmente devido às diferenças entre os ambientes químicos onde são realizados os experimentos. Muitas vezes um catalisador se mostra eficiente em um sistema fundamental, no entanto quando utilizado em um sistema prático o material apresenta um desempenho bastante aquém do esperado [74].

A célula a combustível apresenta, durante a sua operação alguns problemas, como por exemplo o *crossover* do combustível, no qual gera um efeito negativo no desempenho do cátodo e na estrutura dos eletrodos. O *crossover* é um termo utilizado para descrever o processo de passagem do combustível do compartimento anódico para o catódico através da membrana, tanto em meio ácido [75] quanto em alcalino [76]. Adicionalmente, outro problema que ocorre com as células a combustível alcalinas é a carbonização progressiva da solução devido ao CO₂ do ar ou o produto da oxidação do combustível [77, 78] como é observado na equação (17):

O dióxido de carbono reduz o pH da solução alcalina, levando a uma diminuição da reatividade para a eletro-oxidação de combustível.

A literatura já relata resultados de DAFC usando glicerol [79]. Contudo, a configuração de operação da mesma é diferente em muitos casos, ou seja, no ânodo usa-se catalisadores a base de Pt [80], PtRu [77, 80], Au [81], Pd [82], PdRu [82] ou até mesmo Pd com metais não nobres como Pd-(Ni-Zn) [83] para a eletro-oxidação do combustível e no cátodo para a redução do oxigênio utiliza-se metais como Cu [81] Fe [80, 81, 83, 84] e Co [83, 84]. Além disso, há a utilização de um ionômero (condutor de ânions) que melhora o

desempenho da célula unitária alcalina [85] assim como o Nafion[®] ajuda a membrana trocadora de prótons de Nafion[®] na célula que opera em meio ácido [86] – sem falar no fato de que para alguns casos, utiliza-se uma moderna membrana de troca aniônica Tokuyama A901 [84] na realização dos testes em célula. Esta membrana pode trazer um efeito negativo marcante nos testes em células unitárias devido ao fato de que é apenas uma membrana de contato, ou seja, a conexão elétrica com o catalisador se dá apenas por prensagem, o que pode adicionar uma queda significativa de potencial entre o catalisador e a membrana.

Nesse trabalho tentou-se viabilizar o uso dos metais Ni, Co e Fe preferencialmente na composição ternária, no ânodo da célula, para a eletro-oxidação do glicerol. Entretanto, não se obteve uma resposta equivalente ou até mesmo próxima aos apresentados por metais nobres. Uma possível justificativa pode estar no fato de que a temperatura de operação da célula seja baixa (espera-se operar numa temperatura próxima dos 200 °C). Ademais, nos testes em célula unitária não utilizou-se o ionômero, uma vez que não se tem tal agente complementador do MEA, além do fato de que as medidas foram feitas numa célula montada com uma membrana de troca aniônica Tokuyama A-010 que é uma das primeiras a serem lançadas no mercado afim de que se pudessem fazer os primeiros testes da mesma em células alcalinas.

“Quando pensamos, fazêmo-lo com o fim de julgar ou chegar a uma conclusão; quando sentimos, é para atribuir um valor pessoal a qualquer coisa que fazemos.”

(Carl Jung)

Capítulo V

CONCLUSÕES

5 – CONCLUSÕES

Através dos diferentes métodos de síntese foi possível preparar catalisadores ternários a base de Ni-M₁-M₂ (M₁ = Fe e M₂ = Co) suportados em carbono. O método que se destacou dentre os demais foi o de refluxo em álcool (etanol) por 12 horas.

Nas medidas de EDX, foi possível observar que os catalisadores apresentaram uma relação próxima aos 20 % de carga metálica pretendida assim como uma relação próxima das proporções atômicas dos metais (1:1:1), ou seja, (Ni₃₃Co₃₃Fe₃₃/C).

Os difratogramas dos catalisadores preparados mostraram perfis de materiais amorfos, salvo por alguns catalisadores que exibiram picos característicos de fase metálica.

Observou-se que o melhor desempenho voltamétrico e cronoamperométrico frente a eletro-oxidação de glicerol foi do catalisador 7 – Ni_{32,33}Co_{42,07}Fe_{25,61}/C preparado via refluxo em álcool (etanol) por 12 horas, tanto na voltametria cíclica quanto na cronoamperometria.

No experimento de FTIR *in situ* coletados a 1500 mV *vs* ERH para a eletro-oxidação de glicerol, observou-se bandas características de para o composto formato dando indicativo de que este é o produto majoritário durante a eletro-oxidação do glicerol.

O teste em célula unitária mostrou que o catalisador monometálico a base de Ni sobressaiu-se sobre os demais com densidade de potência máximo obtido na célula a combustível em aproximadamente 0,4 mW cm⁻². Esse resultado não corrobora com os resultados observados nos teste voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletro-oxidação do glicerol. Nesse caso, era de se esperar que o catalisador ternário apresentasse um melhor desempenho frente a eletro-oxidação do glicerol, mas observou-se que isso não aconteceu. Tal fato pode ter acontecido em virtude de problemas técnicos e/ou experimentais do funcionamento da célula unitária.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

(Albert Einstein)

Capítulo VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 10-14, 1998.
- [2] SAXENA, R.C.; ADHIKARI, D.K.; GOYAL, H.B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 167–178, 2009.
- [3] SRINIVASAN, S.; MOSDALE, R.; STEVENS, P.; YANG, C. Fuel cell: reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 24, p. 281-328, 1999.
- [4] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células à combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [5] GROVE, W. R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 14, p. 127, 1839.
- [6] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células à combustível: uma alternativa promissora para geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.
- [7] VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A; LAMM, A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Weinheim: Willey, 2003. 3826 p.
- [8] WANG, C.-Y. Fundamental models for fuel cell engineering. **Chemical Review**, v. 104, n. 10, p. 4727-4766, 2004.
- [9] ANJOS, D. M. **Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC**. 2007. 110 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

- [10] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**: princípios e aplicações. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 167 p.
- [11] LEE, C.-G.; UMEDA, M.; UCHIDA, I. Cyclic voltammetric analysis of C1–C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt–Ru/C microporous electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 78-89, 2006.
- [12] SIMÕES, F. C.; ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J.-M.; HAHN, COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FIFLHO, G.; ANDRADE, A.R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation . **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1–10, 2007.
- [13] RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; P. OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6997–7006, 2007.
- [14] LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
- [15] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- [16] ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 156–161, 2007.
- [17] PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol**: new uses of a versatile raw material. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. 104 p.
- [18] BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 1–140, 2008.

- [19] BIODIESEL. **Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços**. 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>>. Acesso em: 12 set. 2012.
- [20] CHOU, J. **Electro-oxidation of Glycerin: Utilization of glycerin as a fuel cell fuel**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Carnegie Mellon, Pittsburgh, 2007.
- [21] GRACE, A. N.; 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, p. 1340–1348, 2006.
- [22] ROQUET, L.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994.
- [23] SCHELL, M.; XU, Y.; ZDRAVESKI Z. Mechanism for the Electrocatalyzed Oxidation of Glycerol Deduced from an Analysis of Chemical Instabilities. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 49, p. 18962-18969, 1996.
- [24] DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 637–643, 2007.
- [25] BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102–103, p. 203–212, 2005.
- [26] KIMURA, H.; TSUTO, K.; WAKISAKA, T.; KAZUMI, Y.; INAYA, Y. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, p. 217-228, 1993.

- [27] ABBADI, A.; BEKKUM, H. V. Selective chemo-catalytic routes for the preparation of β -hydroxypyruvic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 113-122, 1996.
- [28] GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 165-176, 1995.
- [29] IWASITA, T.; NART, F.C. Identification of methanol adsorbates on platinum An in situ FT-IR investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 317, p. 291-298, 1991.
- [30] VILLA, A.; CAMPIONE, C.; PRATI, L. Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. **Catalysis Letters**, v. 115, n. 3–4, p. 133-136, 2007.
- [31] SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2654–2675, 2007.
- [32] WEI, Q.; DEBI, Z.; SULIN, C.; YU, H.; XIANG, C. Preparation and electrocatalytic properties of Fe, Co, Ni-Polymer-C complex catalysts for ethanol electro-oxidation. **Acta Chimica Sinica**, v. 67, n. 9, p. 917-922, 2009.
- [33] PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA NETO, O.; SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.
- [34] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [35] BROER, M.; HEINZ, K. **Metal clusters at surfaces: structure, quantum properties, physical chemistry**. Berlim: Springer-Verlag, 2000. 312 p.

- [36] YU, S. H.; CUI, X.; LI, L.; LI, K. YU, B.; ANTONIETTI, M. CÖLFEN, H. From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: hydrothermal metal-catalyzed carbonization. **Advanced Materials**, v. 16, n. 18, p. 1636-1640, 2004.
- [37] YUAN, C.; ZHANG, X.; SU, L.; GAO, B.; SHEN, L. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 5772–5777, 2009.
- [38] SKRABALAK, S. E. Ultrasound-assisted synthesis of carbon materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 4930-4942, 2009.
- [39] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [40] CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 49–74, 2004.
- [41] ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 207–219, 2004.
- [42] BERT, P.; BIANCHINI, C. **Platinum-Free electrocatalyst materials**. WO 2004/036674 A2, 24 abr. 2004.
- [43] LIMA, F. H. B.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3732–3738, 2007.
- [44] SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.

- [45] DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.
- [46] WANG, G.; SUN, G.; ZHOU, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, S.; GUO, J.; YANG, S.; XIN, Q.; YI, B. Performance improvement in direct methanol fuel cell cathode using high mesoporous area catalyst support. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.8, n. 1, p. A12-A16, 2005.
- [47] MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- [48] WANG, X.; HSING, I-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2981-2987, 2002.
- [49] ESPECTROMETRIA de energia dispersiva de raios-x – EDS. 1999. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2008.
- [50] JONES, A.; McNICOL, B. D. **Temperature programmed reduction for solid materials characterization**. New York: Marcel Decker, 1986. 208 p.
- [51] PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
- [52] SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.
- [53] OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.

- [54] LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6622–6629, 2007.
- [55] TANABE, Y. T.; ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1129-1133, 2009.
- [56] TANABE, E. Y. **Catalisadores de Níquel e Cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo Perovskita para reações de reforma a vapor de etanol**. 2010. 137 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [57] SANTOS, R. K. S. **Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol**. 2006. 74 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [58] LIANG, M.; KANG, W.; XIE, K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, p. 110–113, 2009.
- [59] WATANABE, M.; MAKITA, K.; USAMI, H.; MOTOO, S. New preparation method of a high performance gas diffusion eletrode working at 100% utilization of catalyst clusters na analysis of the reaction layer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 197, p. 195-208, 1986.
- [60] TRASATTI, S.; PETRII, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure & Applied Chemistry**, v. 63, p. 711-734, 1991.
- [61] CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.

- [62] MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 10, p. 1385-1391, 1994.
- [63] CONWAY, B. E.; BAI, L. Determination of the adsorption behaviour of 'overpotential-deposited' hydrogen-atom species in the cathodic hydrogen-evolution reaction by analysis of potential-relaxation transients. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 1, n. 81, p. 1841-1862, 1985.
- [64] BEDEN, B.; FLONER, D.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. A voltammetric study of the formation of hydroxides and oxyhydroxides on nickel single crystal electrodes in contact with an alkaline solution. **Surface Science**, v. 162, p. 822-829, 1985.
- [65] GRDEŃ, M.; ALSABET, M.; JERKIEWICZ, G. Surface science and electrochemical analysis of nickel foams. **Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 3012–3021, 2012.
- [66] SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D. Hidróxido de Níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010.
- [67] CHELAGHMIA, L. C.; NACEF, M.; AFFOUNE, A. M. Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, p. 819–826, 2012.
- [68] 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.
- [69] PLETCHER, D.; FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K. The oxidation of organic compounds at a cobalt electrode in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 33, p. 478-479, 1971.

[70] SANTOS, L. G. R. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

[71] 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, p. 483-492, 1997.

[72] MEDEIROS, M. A.; RESENDE, J. C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. Influência da Temperatura e da Natureza do Catalisador na Polimerização do Glicerol. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

[73] SCACHETTIF, T. P. **Estudo das reações de oxidação de etileno glicol e glicerol sobre nanopartículas intermetálicas de PtSb/C e PdSb/C**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

[74] ROCHA, T. A. **Catalisadores a base de platina e nióbio para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com alcoóis de baixa massa molecular**. 2011. 58 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

[75] SONG, S.; ZHOU, W.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 266–271, 2005.

[76] JAYASHREE, R. S.; EGAS, D.; SPENDELOW, J. S.; NATARAJAN, D.; MARKOSKI, L. J.; KENIS, P. J. A. Air-breathing laminar flow-based direct methanol fuel cell with alkaline electrolyte. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 5, p. A252-A256, 2006.

[77] MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27–31, 2005.

- [78] MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, p. 1–35, 2011.
- [79] LAMY, C.; SIMOES, M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. The electrocatalytic oxidation of glycerol in a Solid Alkaline Membrane Fuel Cell (SAMFC). In ECS Meeting, 216., 2009, Vienna. **Abstracts...** The Electrochemical Society, 2009. Disponível em: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2009-02/10/1046.full.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- [80] 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.
- [81] ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 9393-9401, 2012.
- [82] BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; ZHIANI, M. 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, p. 241–251, 2009.
- [83] BEVILACQUA, M.; VIZZA, F.; FASHEDEMI, O. O.; LAVACCHI, A.; WANG, L.; MILLER, H.; Dr. FILIPPI, J.; MARCHIONNI, A.; BELLINI, M.; INNOCENTI, M.; OBERHAUSER, W. Electrooxidation in Alkaline Media of Ethylene Glycol and Glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C Anodes in Direct Alcohol Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 6, n. 3, p. 518–528, 2013.

[84] QI, J.; XIN, L.; ZHANG, Z.; SUN, K.; HE, H.; WANG, F. CHADDERDON, D.; QIU, Y.; LIANGD, C.; LI, W. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. **Green Chemistry**, 2013. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/GC/C3GC36955B>> Acessado em: 19 jun. 2013.

[85] 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, p. 48–51, 2008.

[86] SAHU, A. K.; PITCHUMANI, S.; SRIDHAR, P.; SHUKLA, A. K. Nafion and modified-nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. **Bulletin of Material Science**, v. 32, n. 3, p. 285–294, 2009.