



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Catalisadores a base de Ródio e Níquel depositados sobre carbono para
eletro-oxidação de glicerol

Fárlon Felipe Silva Xavier

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2023



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Catalisadores a base de Ródio e Níquel depositados sobre carbono para
eletro-oxidação de glicerol

Fárlon Felipe Silva Xavier

Prof. Dr. Paulo Olivi

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Xavier, Fárlon Felipe Silva

Catalisadores a base de Ródio e Níquel depositados sobre carbono para eletro-oxidação do glicerol. Ribeirão Preto, 2023.

135 p.: il.; 30 cm

Tese de doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Glicerol. 2. Eletro-oxidação. 3. Eletrodos modificados. 4. Ródio. 5. Níquel.

AGRADECIMENTO

- ❖ Com grande carinho, agradeço a pessoa mais importante em minha vida – **EU**. *Anos de lutas e dias de glórias*. Portanto, obrigado pelos dias difíceis, lutados e vencidos.
- ❖ Gratidão a **Deus**, ao ser celestial, ao ser superior, ao meu eu-superior, à energia cósmica precursora de tudo, por todo o apoio e fortalecimento nos dias mais difíceis.
- ❖ Para minha **família e amigos**, agradeço por toda a confiança e dedicação depositadas em mim durante toda a minha trajetória, **amo muito vocês!**
- ❖ O **agradecimento especial** vai para os participantes do LEEA (laboratório de eletroquímica e eletroanalítica ambiental) – USP Ribeirão Preto, em especial ao meu orientador **Prof. Dr. Paulo Olivi**, os quais me receberam de braços abertos e me apoiaram. **Muito obrigado!**
- ❖ Agradeço aos órgãos de fomento **CNPq** (166310/2018-2) e **CAPES** pelos auxílios e pela bolsa, os quais possibilitaram a realização desta pesquisa.

*“Tell you you're the greatest
but once you turn, they hate us ...”*

(Enemy – Imagine Dragon and J.I.D)

RESUMO

A decorrente produção de biodiesel tem provocado o aumento na quantidade e na estocagem, do glicerol. Desta forma, buscou-se a valorização do glicerol na obtenção de produtos de alto valor agregado e aplicação comercial, e energia em célula a combustível. Por intermédio da utilização de catalisadores baseados na associação de Ródio e Níquel, suportados sob carbono Vulcan XC-72R, sintetizados pela metodologia de síntese assistida por micro-ondas. Os materiais sintetizados foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X e constatou-se a formação da estrutura cúbica de face-centrada para o Rh/C com tamanho médio de cristalito de 5,33 nm e parâmetro de rede de 0,3809 nm, os quais foram observados para Ni_{0,1}Rh_{0,9}/C e Ni_{0,3}Rh_{0,7}/C. Para os materiais Ni/C, Ni_{0,5}Rh_{0,5}/C e Ni_{0,7}Rh_{0,3}/C observou a predominância da estrutura hexagonal do tipo brucita das fases β -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂, cujos parâmetros calculados foram Ni(OH)₂/C (Tc = 12,75 nm e a_{hkl} = 0,3777 nm); Ni_{0,1}Rh_{0,9}/C (Tc = 15,82 nm e a_{hkl} = 0,3814 nm); Ni_{0,3}Rh_{0,7}/C (Tc = 10,20 nm e a_{hkl} = 0,3824 nm); Ni_{0,5}Rh_{0,5}/C (Tc = 36,28 nm e a_{hkl} = 0,3727 nm); Ni_{0,7}Rh_{0,3}/C (Tc = 18,55 nm e a_{hkl} = 0,3589 nm). As respostas eletroquímicas dos materiais indicaram duas regiões de eletro-oxidação do glicerol com predominância da atividade catalítica pelo Rh na Região I (0,00 a 0,90 V vs. ERH) e do Ni na Região II (0,90 a 1,70 V vs. ERH), no entanto para os eletrodos modificados as respostas eletroquímicas foram pertinentes em ambas as regiões com um efeito sinérgico entre o Rh e o Ni. Diante das análises eletroquímicas dos materiais constatou-se que os eletrodos, na presença do glicerol, apresentaram três aplicações importantes: geração de energia em célula a combustível, na substituição das reações de desprendimento de oxigênio e obtenção de produtos pela eletro-oxidação do glicerol. Em suma, observou-se que os eletrodos Ni_{0,1}Rh_{0,9}/C, Ni_{0,3}Rh_{0,7}/C e Rh/C foram os que apresentaram melhor conversão de glicerol na geração de energia e Ni_{0,7}Rh_{0,3}/C foi o melhor, em alto potencial, para a evolução de oxigênio e na obtenção de ácido oxálico e ácido tartrônico como produtos principais. Portanto, os materiais estudados para eletro-oxidação do glicerol foram promissores e satisfatório para a aplicação desejada.

Palavras-chave: Glicerol, eletro-oxidação, eletrodos modificados, ródio e níquel

ABSTRACT

The increase in the biodiesel production has been responsible into glycerol storage and quantity produced. Thus, for glycerol valorization between energy and new added-value product was using Ni-Rh electrocatalysts association, on carbon Vulcan XC-72R, synthesized by microwave-assisted method. The structural X-ray diffractometry characterized materials indicated centered-face cubic for Rh/C with 5.33 nm crystallite size and 0.3809 nm lattice parameter, and them crystallographic peaks shows Ni_{0.1}Rh_{0.9}/C and Ni_{0.3}Rh_{0.7}/C. However, for Ni/C and Ni_{0.5}Rh_{0.5}/C and Ni_{0.7}Rh_{0.3}/C shown brucite structure for hexagonal phase at β -Ni(OH)₂ and α -Ni(OH)₂, which calculated parameters were Ni(OH)₂/C (T_c = 12.75 nm and a_{hkl} = 0.3777 nm); Ni_{0.1}Rh_{0.9}/C (T_c = 15.82 nm and a_{hkl} = 0.3814 nm); Ni_{0.3}Rh_{0.7}/C (T_c = 10.20 nm and a_{hkl} = 0.3824 nm); Ni_{0.5}Rh_{0.5}/C (T_c = 36.28 nm and a_{hkl} = 0.3727 nm); Ni_{0.7}Rh_{0.3}/C (T_c = 18.55 nm and a_{hkl} = 0.3589 nm). The electrochemical performances of electrodes indicated two-regions of glycerol electrooxidation with Rh on Region I (0.00 a 0.90 V vs. RHE) and Ni on Region II (0.90 a 1.70 V vs. RHE) catalytic activity. Moreover, the Ni-Rh associated-material shows electroactivity on both regions. In view of the analyzes verified that electrodes on glycerol electrooxidation reactions indicates three principal applications: energy generating from fuel cell, on oxygen evolution substitution reaction and added-value products. In short, was observed that the Ni_{0.1}Rh_{0.9}/C, Ni_{0.3}Rh_{0.7}/C and Rh/C electrodes showed better energy generated from glycerol conversion and Ni_{0.7}Rh_{0.3}/C for oxygen evolution and oxalic and tartronic acids as main products. Therefore, the studied materials by Ni-Rh associated for glycerol electrooxidation were promising and satisfactory for the intended application.

Keywords: Glycerol, electrooxidation, modified electrodes, rhodium and nickel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de síntese do glicerol a partir de gorduras e óleos -----	7
Figura 2 -	Produtos obtidos pela eletro-oxidação do glicerol -----	12
Figura 3 -	Representações dos possíveis caminhos de eletro-oxidação do Gli sobre catalisadores a base de metais preciosos, em meio alcalino, com a quebra de ligação C-C e ausência da oxidação do OH-secundário -----	16
Figura 4 -	Representação dos possíveis caminhos da eletro-oxidação do Gli sobre metais preciosos, em meio alcalino, com a oxidação dos OH-primários e OH-secundários sem a quebra da ligação C-C -----	17
Figura 5 -	Estrutura química da morfologia do hidróxido de níquel, denominado de Diagrama de Bode; no detalhe a estrutura do tipo brucita -----	20
Figura 6 -	Funcionamento e estrutura básica de uma célula a combustível -----	25
Figura 7 -	Em (a) representação esquemática dos processos de transporte de massa e de carga e em (b) voltamograma cíclico obtido para o processo ilustrado --	34
Figura 8 -	Processos que ocorrem na cronoamperometria em (A) aplicação do salto de potencial em um ensaio cronoamperométrico; (B) comportamento da corrente com o tempo (cronoamperograma) e; (C) corrente em função do $t^{-1/2}$ de acordo com a equação de Cottrell -----	37
Figura 9 -	Célula eletroquímica utilizada para os testes de obtenção de produtos de alto valor agregado -----	45
Figura 10 -	Difratogramas de raios X obtidos para os materiais em estudo Ni-Rh/C em RC (linha preta), NC (linha vermelha), RNC1 (linha verde oliva), RNC2 (linha azul), RNC3 (linha verde) e RNC4 (linha azul ciano) -----	49
Figura 11 -	Difratogramas de raios X obtidos para os materiais precursores Rh/C (RC) em (a) e Ni/C (NC) em (b) -----	51
Figura 12 -	Difratogramas de raios X obtidos para os materiais em estudo Ni-Rh/C em NRC1, NRC2, NRC3 e NRC4 (a), no qual (*) representa os planos atribuídos às estruturas do Ni(OH) ₂ e (°) os planos atribuídos ao Rh; e (b) o zoom da região em destaque devido ao pico principal do plano (001) ----	53
Figura 13 -	Voltamogramas cíclicos de estabilização eletroquímica obtidos para os eletrodos reportados em eletrólito suporte de KOH 0,10 mol L ⁻¹ à faixa de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ -----	61

- Figura 14** - Voltamogramas cíclicos reportados a intervalo de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em (a) KOH 0,10 mol L⁻¹ e em (b) KOH 0,50 mol L⁻¹ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C ----- 63
- Figura 15** - Voltamogramas cíclicos reportados a intervalo de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em (a) Gli 0,05 mol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹; em (b) Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ e em (c) Gli 0,10 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C ----- 67
- Figura 16** - Voltamogramas cíclicos reportados em (a) ausência e (c) na presença de Gli 0,05 mol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ e (b) ausência e (d) presença de Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ à intervalo de potencial de 0,00 a 0,90 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C ----- 72
- Figura 17** - Curvas voltamétricas lineares obtidas para os materiais a base de Ni-Rh/C, a $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, em (a) ausência e (b) presença de Gli 0,05 mol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ e em (c) ausência e (d) presença de Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ ----- 74
- Figura 18** - Curvas cronoamperométricas obtidas para os materiais à base de Ni-Rh/C a $E = 0,60 \text{ V vs. ERH}$ na presença do Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ ----- 76
- Figura 19** - Distribuição dos produtos sob diferentes electrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 0,50 mol L⁻¹ + Gli 0,25 mol L⁻¹. Em preto: carbonato, verde oliva: formato; azul ciano: glicolato, cinza: gliceraldeído, verde claro: glicerato, azul: tartronato e vermelho: oxalato ----- 79
- Figura 20** - Rota electroquímica de conversão do Gli sob diferentes electrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 0,50 mol L⁻¹ + Gli 0,25 mol L⁻¹. O retângulo pontilhado mostra o produto principal obtido em cada um dos electrocatalisadores ----- 80
- Figura 21** - Ilustração esquemática do mecanismo de OER, em meio alcalino (setas em vermelho), com intermediário M-OOH (peróxido). Em preto: formação das espécies na superfície dos eletrodos ----- 83
- Figura 22** - Voltamogramas cíclicos reportados em (a) ausência e (b) na presença de Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ a intervalo de potencial de 0,76 a 1,76 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C ----- 86
- Figura 23** - Em (a) curvas voltamétricas lineares obtidas para os materiais a base de Ni-Rh/C, a $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, na ausência (linha contínua) e presença (linha

tracejada) de Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ a intervalo de potencial de 0,90 a 1,70 V vs. ERH e em (b) valores de potenciais retirados das curvas lineares em $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ -----

Figura 24 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os materiais a base de Ni-Rh/C a $E = 1,50 \text{ V vs. ERH}$ na presença do Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ ----- 93

Figura 25 - Distribuição dos produtos sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 1,00 mol L⁻¹ + Gli 0,50 mol L⁻¹. Em (A) NC, (B) RC, (C) RNC3 e (D) RNC4. Em verde oliva: formato; azul ciano: glicolato, cinza: gliceraldeído, verde claro: glicerato, azul: tartronato e vermelho: oxalato ----- 97

Figura 26 - Rota eletroquímica de conversão do Gli sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 1,00 mol L⁻¹ + Gli 0,50 mol L⁻¹. O retângulo pontilhado mostra o produto principal obtido em cada um dos eletrocatalisadores ----- 98

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 -	Desempenho, em relação à densidade de potência máxima (DPM), de ADGFCs, com diferentes catalisadores e membranas alcalinas de troca de ânions -----	10
Quadro 2 -	Tipos de células a combustível -----	27
Tabela 1 -	Valores de massas de sais calculadas para o preparo dos catalisadores ---	41
Tabela 2 -	Valores de massas pesadas e calculadas dos materiais no preparo dos eletrodos -----	43
Tabela 3 -	Valores de distância, parâmetro de rede e tamanho de cristalito para os materiais estudados -----	55
Tabela 4 -	Valores de potenciais de picos anódicos e catódicos e razão entre eles, obtidos para os materiais em estudo correspondente ao processo de oxidação de Ni em KOH 0,10 mol L ⁻¹ (*) e KOH 0,50 mol L ⁻¹ (**)------	65
Tabela 5 -	Porcentagem de conversão de Glicerol e seletividade reacional para os produtos formados da reação de eletro-oxidação do Gli 0,25 mol L ⁻¹ em KOH 0,50 mol L ⁻¹ pela ação catalítica dos catalisadores Rh-Ni -----	77
Tabela 6 -	Valores de potenciais de picos anódicos e catódicos e razão entre eles, obtidos para os materiais em estudo, correspondente ao processo de oxidação de Ni em KOH 1,00 mol L ⁻¹ -----	87
Tabela 7 -	Valores de sobrepotenciais comparativos, para os materiais modificados em estudo e os da literatura, correspondente à OER para eletrodos a base de Ni em KOH 1,00 mol L ⁻¹ e, do presente trabalho, pela utilização do Gli -----	91
Tabela 8 -	Porcentagem de conversão de Glicerol e seletividade reacional para os produtos formados da reação de eletro-oxidação do Gli 0,50 mol L ⁻¹ em KOH 1,00 mol L ⁻¹ pela ação catalítica dos catalisadores Rh-Ni -----	94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AF	Ácido fórmico
AGL	Ácido glicérico
AGI	Ácido glicólico
AGO	Ácido glioxílico
AHP	Ácido hidroxipirúvico
AL	Ácido láctico
ADAFc	<i>Alkaline direct alcohol fuel cell</i>
ADGFC	<i>Alkaline direct glycerol fuel cell</i>
AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
MOA	Ácido mesoxálico
AOX	Ácido oxálico
AT	Ácido tartrônico
CaCs	Células a combustível
CSA	<i>Chemical surface area</i>
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CA	Cronoamperometria
%Gli	Conversão de glicerol (%)
CFC	Cúbica de face-centrada
j	Densidade de corrente (mA cm^{-2})
j_{10}	Densidade de corrente a 10 mA cm^{-2}
DPM	Densidade de potência máxima
DRX	Difratometria de raios X
DHA	Dihidroxiacetona
DCFC	<i>Direct formic acid fuel cell</i>
DFAC	<i>Direct formic acid fuel cell</i>
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
GALD	Gliceraldeído
Gli	Glicerol

HER	<i>Hydrogen evolution reaction</i>
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
NC	Ni(OH) ₂ /C ou Ni/C
NRCs	Ni _x Rh _{1-x} /C
NRC1	Ni _{0,1} Rh _{0,9} /C
NRC2	Ni _{0,3} Rh _{0,7} /C
NRC3	Ni _{0,5} Rh _{0,5} /C
NRC4	Ni _{0,7} Rh _{0,3} /C
OER	<i>Oxygen evolution reaction</i>
PAFC	<i>Phosforic acid fuel cell</i>
PEMFC	<i>Polymer electrolyte membrane Fuel cell</i>
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
E_a	Potencial de pico anódico
E_c	Potencial de pico catódico
C3/C2/C1	Produtos derivados da oxidação do glicerol com 3,2,1 átomos de carbono, respectivamente.
RC	Rh/C
ROG	Reações de oxidação do glicerol
η	Sobrepotencial
SOFC	<i>Solid oxyde fuel cell</i>
v	Velocidade de varredura
VC	Voltametria cíclica
VL	Voltametria linear

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	i
LISTA DE QUADROS E TABELAS -----	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS -----	v
INTRODUÇÃO -----	1
OBJETIVO -----	4
Metas para alcançar o objetivo -----	4
1. REFERENCIAL TEÓRICO -----	5
1.1. Glicerol -----	6
1.1.1. <i>Eletro-oxidação do glicerol na geração de energia</i> -----	8
1.1.2. <i>Valorização do glicerol em produtos de alto valor agregado</i> -----	11
1.2. Catalisadores na conversão do glicerol -----	14
1.2.1. <i>Catalisadores a base de metais preciosos</i> -----	15
1.2.2. <i>Catalisadores a base de metais não-preciosos</i> -----	19
1.3. Aplicação do glicerol em Células a combustíveis -----	23
1.3.1. <i>Células a combustível (CaCs)</i> -----	23
1.3.2. <i>Células a combustível direta a álcool</i> -----	28
1.4. Técnicas de caracterizações dos eletrocatalisadores -----	30
1.4.1. <i>Difratometria de raios X</i> -----	30
1.4.2. <i>Voltametria cíclica</i> -----	32
1.4.3. <i>Cronoamperometria</i> -----	36
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL -----	38
2.1. Reagentes -----	39
2.2. Pré-tratamento do material suporte dos catalisadores -----	39
2.3. Sínteses dos catalisadores de Ni_xRh_{1-x}/C, com 0 ≤ x ≤ 1 -----	40
2.4. Caracterização estrutural dos catalisadores por DRX -----	41
2.5. Preparação das tintas catalíticas gotejadas em carbono vítreo -----	42
2.6. Caracterizações eletroquímicas dos catalisadores -----	43

2.6.1. Voltametria cíclica em eletrólito suporte dos catalisadores -----	43
2.6.2. Voltametria cíclica dos catalisadores na presença do Gli -----	44
2.6.3. Cronoamperometria dos catalisadores na presença do Gli -----	44
2.7. Teste de conversão do Gli para produtos de alto valor agregado -----	45
2.8. Análise dos produtos formados, pela oxidação do Gli, por CLAE -----	46
3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS A BASE DE Rh E Ni POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X -----	47
3.1. Caracterização estrutural dos materiais a base de Ni-Rh -----	48
3.1.1. Caracterização estrutural por DRX dos materiais não-modificados -----	50
3.1.2. Caracterização estrutural por DRX dos materiais modificados -----	53
4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE GLICEROL EM KOH -----	58
4.1. Ativação dos catalisadores em KOH 0,10 mol L⁻¹ -----	59
4.2. Respostas eletroquímicas dos catalisadores em KOH 0,10 e 0,50 mol L⁻¹ -----	62
4.3. Respostas eletroquímicas dos catalisadores na presença do Gli -----	66
5. ESTUDO DA REAÇÃO DO GLICEROL SOBRE Rh-Ni A BAIXOS POTENCIAIS -----	69
5.1. Introdução à aplicação de Rh em ROG -----	70
5.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores em meio alcalino -----	71
6. CATALISADORES A BASE DA ASSOCIAÇÃO Rh-Ni NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA OER E PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO -----	82
6.1. Introdução à aplicação de catalisadores de Ni em OER -----	83
6.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores em meio alcalino -----	85
7. CONCLUSÃO GERAL -----	100
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	103

INTRODUÇÃO

A grande demanda por fontes renováveis para obtenção de energia, por meio da conversão de energia química em elétrica, tem despertado o interesse de pesquisadores acerca da utilização de alcoóis como combustíveis em células a combustível. Isto ocorre devido às transformações químicas simples e facilitada, custos economicamente viáveis e abundância de reagentes.

Neste cenário, pode-se destacar o glicerol (Gli) devido à grande abundância e alta funcionalidade. O Gli, denominado como 1,2,3-propanotriol (IUPAC), é um subproduto do biodiesel que, devido à grande produção e estocagem, apresenta baixo valor econômico comercial. O Gli é muito funcional, pertence ao grupo dos alcoóis, e por isso tem sido utilizado em diversas pesquisas para obtenção de energia (Antolini, 2019; Behr *et al.*, 2008; Galhardo *et al.*, 2018; Houache *et al.*, 2018; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019).

Desta forma, o Gli vem como alternativa viável como combustível em células a combustível, principalmente por ser precursor para obtenção de diversos produtos com aplicações tecnológicas e elevado valor econômico, sendo eles: gliceraldeído (GALD), ácido oxálico (AOX), ácido glicérico (AGL), ácido tartrônico (AT), dihidroxiacetona (DHA) ou glicerona, ácido hidroxipirúvico (AHP), ácido fórmico (AF) e ácido mesoxálico (MOA); compostos, estes, contendo 3 carbonos (C3), 2 carbonos (C2) ou apenas um átomo de carbono (C1) em sua composição (Antolini, 2019; Behr *et al.*, 2008; Galhardo *et al.*, 2018).

Ademais, para a conversão de energia e obtenção de produtos de elevado valor econômico, pesquisas acerca da eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, têm demonstrado resultados promissores nos últimos anos. Nesta linha, a utilização de

catalisadores a base de metais preciosos [Pt, Pd, Rh e Au] e não-preciosos [Ni, Co, Fe e Cu], associados ou não, tem se destacados nos processos de eletro-oxidação do Gli (Antolini, 2019; Ashok e Kumar, 2020; Dodekatos *et al.*, 2018; Galhardo *et al.*, 2018; Houache *et al.*, 2018; Inoue *et al.*, 2018; Lam *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019; Zhou, Shen e Piao, 2018).

Neste contexto, a utilização de catalisadores, para eletro-oxidação do Gli em meio alcalino, vem como alternativa para a redução da utilização de combustíveis fósseis. Por intermédio do uso do Gli como fonte renovável, e de novos dispositivos de conversão de energia altamente eficientes, para a geração de energia eletrônica e aplicação tecnológica por meio de células a combustível (Chu e Majumdar, 2012; Du *et al.*, 2019).

As células a combustível, em especial as de líquido direto (CCLDs), são dispositivos eletroquímicos que apresentam alta eficiência na conversão de energia, portabilidade e flexibilidade de operação para diversos combustíveis. Embora o metanol seja o combustível, em CCLDs, mais investigado, outros combustíveis também vêm sendo estudados, tais como, etilenoglicol e glicerol, devido à baixa volatilidade e toxicidade em comparação ao metanol.

No mais, o Gli possui alta densidade de energia teórica, superior aos demais alcoóis, e a cadeia longa evita o cruzamento através da membrana eletrolítica, além da quantidade de produtos com aplicações tecnológicas que são obtidos por meio da oxidação do Gli (Du *et al.*, 2019; Matsuoka *et al.*, 2005; Ong, Kamarudin e Basri, 2017).

Além disso, em meio alcalino aquoso, ocorrem, por intermédio das reações de quebra da água, duas reações: i) reação de desprendimento de oxigênio (do inglês

Oxygen evolution reaction, OER) e ii) reação de evolução de hidrogênio (do inglês *Hydrogen evolution reaction*, HER), as quais são catalisadas na presença de metais, em especial o Ni. O uso do Gli, como reação paralela a OER, vem como alternativa para diminuição da potência necessária para a produção de H₂ (“verde”) e obtenção de diversos outros produtos (Du, Sun e You, 2021; Lee *et al.*, 2020; Verma, Lu e Kenis, 2019; Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Visto isto, o presente trabalho tem como foco principal a eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, na presença de catalisadores advindo da associação Rh-Ni para aproveitamento e valorização do Gli como precursor para produtos de alto valor agregado, em célula a combustível, e na substituição das reações de desprendimento de oxigênio na produção de hidrogênio de fonte renovável (“H₂ verde”).

Portanto, catalisadores a base de Rh modificados com Ni, sintetizados pelo método de síntese assistida por micro-ondas de redução de álcool, serão utilizados como tinta catalítica para eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino. Os materiais sintetizados serão caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e caracterizações eletroquímicas: voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL) e cronoamperometria (CA), para avaliação da eficiência de oxidação do glicerol em meio alcalino. Após a eletro-oxidação do Gli, as soluções serão caracterizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para análise dos produtos formados durante o processo.

OBJETIVO

Estudar a eletro-oxidação do glicerol sobre catalisadores de Rh modificados com Ni, suportados em carbono Vulcan XC-72R, com o intuito de aproveitar e valorizar o Gli como precursor de produtos com aplicações tecnológicas, em célula a combustível, e na substituição das reações de desprendimento de oxigênio na produção de hidrogênio.

Metas para alcançar o objetivo

- Sintetizar, pela metodologia de síntese assistida por micro-ondas, os materiais Rh/C, Ni/C e Ni_xRh_{1-x}/C;
- Caracterizar estruturalmente, por DRX, os materiais preparados;
- Estudar as respostas eletroquímicas das tintas catalíticas, preparadas pelos materiais suportados sobre carbono vítreo, em meio alcalino (soluções aquosas de KOH);
- Analisar as respostas eletroquímicas dos materiais (por meio das tintas catalíticas) na presença do glicerol em meio alcalino;
- Avaliar a eletro-oxidação do glicerol, sobre as superfícies dos materiais estudados, por cronoamperometria em soluções aquosas de KOH;
- Investigar os produtos formados, pela eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, por Cromatografia líquida de alta eficiência;
- Propor a rota, preferencial, de conversão do glicerol em novos produtos.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Glicerol

O glicerol (Gli) {1,2,3-propanotriol (IUPAC)} é um subproduto do biodiesel e, em baixa concentração, na produção de bioetanol. Este composto foi primeiramente observado pelo químico sueco *Carl Wilhelm Scheele* em 1783, pela evidencia de um líquido de aroma adocicado, o qual foi obtido por meio do aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva, e extraída com água.

O químico, então, publicou os resultados adquiridos no trabalho intitulado como “*Experiment about a special sugar material coming from squeezed oils and fats*”. Entretanto, somente em 1811 foi dado o nome “glicerol” para o composto isolado, quando o químico *Michel Eugene Chevreul* associou o nome à palavra grega “glykos” (= doce) devido às características do material (Behr *et al.*, 2008; Galhardo *et al.*, 2018; Quispe, Coronado e Carvalho, 2013).

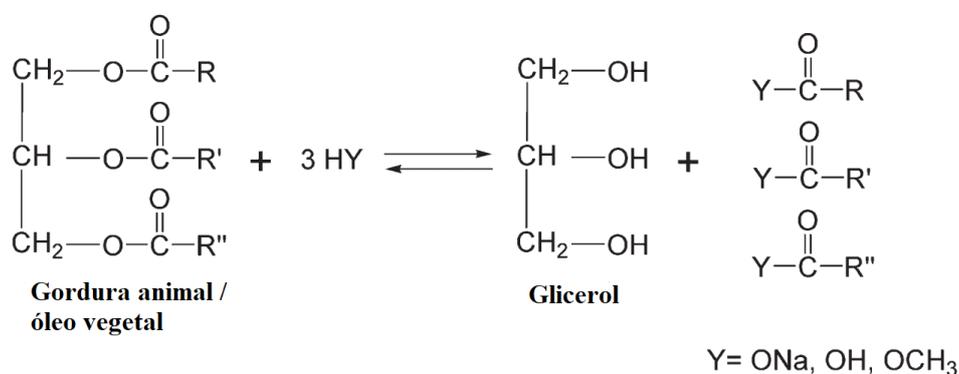
A produção principal do Gli fundamenta-se na transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais em reações com alcoóis (metanol ou etanol, por exemplo) na presença de catalisadores para a obtenção de biodiesel. Esta reação produz glicerol como principal coproduto. Estima-se que 10% (m/m) são produzidos de glicerol puro (glicerol cru) (10 kg de biodiesel produzem-se 1 kg de Gli).

Porém a quantidade de glicerina crua é de 55-90% de pureza. Os demais constituintes presentes na composição, e que não reagiram, impossibilitam a aplicação da mesma na indústria farmacêutica e na química, sem uma purificação prévia, o que acarreta em aumento nos custos da utilização do glicerol (Amaral *et al.*, 2009; de Sousa *et al.*, 2016; Ramachandran *et al.*, 2013).

Diante disso, as reações para obtenção do Gli, derivado de gorduras e óleos, são: saponificação, cujos produtos são Gli e sabonetes (Fig. 1, onde $Y = ONa$); hidrólise,

cujos produtos são Gli e ácidos graxos (Fig. 1, onde Y = OH) ou transesterificação com metanol, cujos produtos são Gli e ésteres metílicos de ácidos graxos (Fig. 1, onde Y = OCH₃) (Behr *et al.*, 2008). O esquema presente na Figura 1 mostra as possíveis reações de produção de Gli, derivados de óleos e gorduras.

Figura 1 - Esquema de síntese do glicerol a partir de gorduras e óleos.

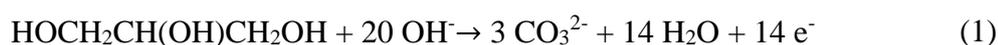


Fonte: adaptado de Behr *et al.*, 2008.

A crescente produção e a grande versatilidade do Gli, o torna candidato promissor para diversas aplicações, tais como: matéria-prima para produtos com aplicações tecnológicas, em cosméticos, na produção de resinas, na geração de energia em células a combustível, dentre outras. Cujas aplicações têm aumentado nas indústrias farmacêuticas, cosmética, agrícola, alimentícia e, possivelmente, de energia. Diante da presente análise, a eletro-oxidação tem demonstrado resultados satisfatórios, em especial no meio alcalino, para a valorização do glicerol (Behr *et al.*, 2008; Galhardo *et al.*, 2018; Houache *et al.*, 2018; Kiss e Ignat, 2012 *apud* Moraes *et al.*, 2019; Quispe, Coronado e Carvalho, 2013; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019).

1.1.1. Eletro-oxidação do glicerol na geração de energia

Para a geração de energia eletroquímica, o Gli é utilizado como combustível em células a combustível. Durante a eletro-oxidação do Gli há a conversão do mesmo a carbonato e liberação de 14 elétrons, como indicado na Eq. 1. Nesta etapa, todos os subprodutos do Gli, produzidos durante a eletro-oxidação do mesmo, são convertidos e o produto majoritário é o CO_3^{2-} . A oxidação completa do Gli, em meio alcalino, é descrita seguindo a equação 1 (Besson e Gallezot, 1995; Kwon *et al.*, 2011 *apud* Antolini, 2019).



A Eq. 1 mostra que, para a completa oxidação do Gli, são requeridos 20 mols de OH^- . Portanto, em meio alcalino, a cinética de eletro-oxidação de alcoóis é mais rápida que em meio ácido, devido a ação catalítica da base, a qual é responsável pelo primeiro passo de desprotonação com a formação de alcoóxido, e o segundo passo de desprotonação é dependente do catalisador (Garcia, Besson e Gallezot, 1995; Kwon *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2003).

A eletro-oxidação do Gli em meio ácido foi investigada por meio da utilização de catalisadores a base de platina (Pt) e/ou derivados da platina, por uma associação da Pt com outros metais preciosos (ouro e paládio, por exemplo) ou com não-preciosos (tais como: níquel e cobalto). Os estudos comparativos demonstraram que a Pt apresenta baixa estabilidade, porém maior eletroatividade catalítica em comparação aos demais

metais preciosos (Du *et al.*, 2019; Moraes *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2016; Zhou, Shen e Piao, 2018).

Contudo, em meio alcalino, estudos demonstraram que tanto o paládio (Pd) quanto o ouro (Au) mostraram apreciáveis atividades catalíticas em reações de oxidação do glicerol (ROG), os quais são de interesses em células a combustível. Entretanto, outro candidato que apresentou ótimos resultados para eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, foi o Rh (Antolini, 2019; Benipal *et al.*, 2017; Lam *et al.*, 2016; Qi *et al.*, 2016).

Diante destas propriedades e, por apresentar poucos trabalhos da utilização do Rh como catalisador das reações de eletro-oxidação do Gli, em comparação ao Pd, Au e até mesmo Pt, o mesmo será estudado durante a realização deste trabalho. Além disso, a associação Rh-Ni vem como candidato promissor para estudo da valorização do Gli em produtos com alto valor agregado e na conversão de energia química em elétrica, em células a combustível.

Matsuoka e colaboradores (2005) foram os primeiros a estudar uma célula a combustível líquida utilizando Gli como combustível, denominada de ADGFC (do inglês, *alkaline direct glycerol fuel cell*) com PtRu/C, como anodo, e Pt/C, como catodo, obtendo a densidade de potência máxima (DPM) de ca. 7 mW cm⁻² a 50 °C. (Matsuoka *et al.*, 2005).

A fim de demonstrar alguns resultados de ADGFC obtidos na literatura, foi sumarizado no Quadro 1, os dados obtidos por pesquisadores para a conversão do Gli em meio alcalino. O Quadro 1 mostra os valores de densidade de potência obtidas para a conversão de Gli em energia utilizando diferentes anodos e catodos, em determinadas temperaturas de operação com a presença de membranas eletrolíticas (Antolini, 2019).

Quadro 1 - Desempenho, em relação à densidade de potência máxima (DPM), de ADGFCs, com diferentes catalisadores e membranas alcalinas de troca de ânions.

Combustível (Concentração)	Anodo	Catodo	Membrana eletrolítica	Temperatura (°C)	DPM (mW cm ⁻²)	Ref.
Gli (1 mol L ⁻¹) / KOH (2 mol L ⁻¹)	Pt/C	Fe-Cu-N ₄ /C	Tokuyama A201	50,	59,	(Zhang, Xin e Li, 2012)
		HypermecTM		80	125	
Gli (1 mol L ⁻¹) / KOH (2 mol L ⁻¹)	Pd(NiZn)/C	Fe-Co/C	Tokuyama A201	25,	17,	(Marchionni <i>et al.</i> , 2013)
				80	119	
Gli (3 mol L ⁻¹) / KOH (6 mol L ⁻¹)	Pd/NTC,	Fe-Cu-N ₄ /C	Tokuyama A201	80	180,	(Qi <i>et al.</i> , 2016)
	PdAgNTC	HypermecTM			276	
Gli (1 mol L ⁻¹) / KOH (6 mol L ⁻¹), Gli (3 mol L ⁻¹) / KOH (6 mol L ⁻¹)	PdAg/NTC	Fe-Cu-N ₄ /C	PTFE (225 μm),	80	130,	(Benipal <i>et al.</i> , 2017)
		HypermecTM	PTFE (0,45 μm)		227	

Fonte: adaptado de Antolini, 2019.

Observação: Apenas temperatura, e concentrações de Gli e KOH são reportadas no Quadro 1, porém outros fatores influenciam a densidade de potência máxima, como pressão, fluxo de gás e quantidade de catalisadores.

Além disso, o Gli tem sido estudado para a obtenção de produtos de alto valor comercial, que apresentam aplicações tecnológicas e científicas, como maneiras de valorização e ampla utilização do Gli, uma vez que este se encontra em constante produção. Cabe ressaltar que, tanto a geração de energia quanto a obtenção de produtos são de extrema importância científica do uso do Gli (Galhardo *et al.*, 2018; Houache *et al.*, 2018; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019).

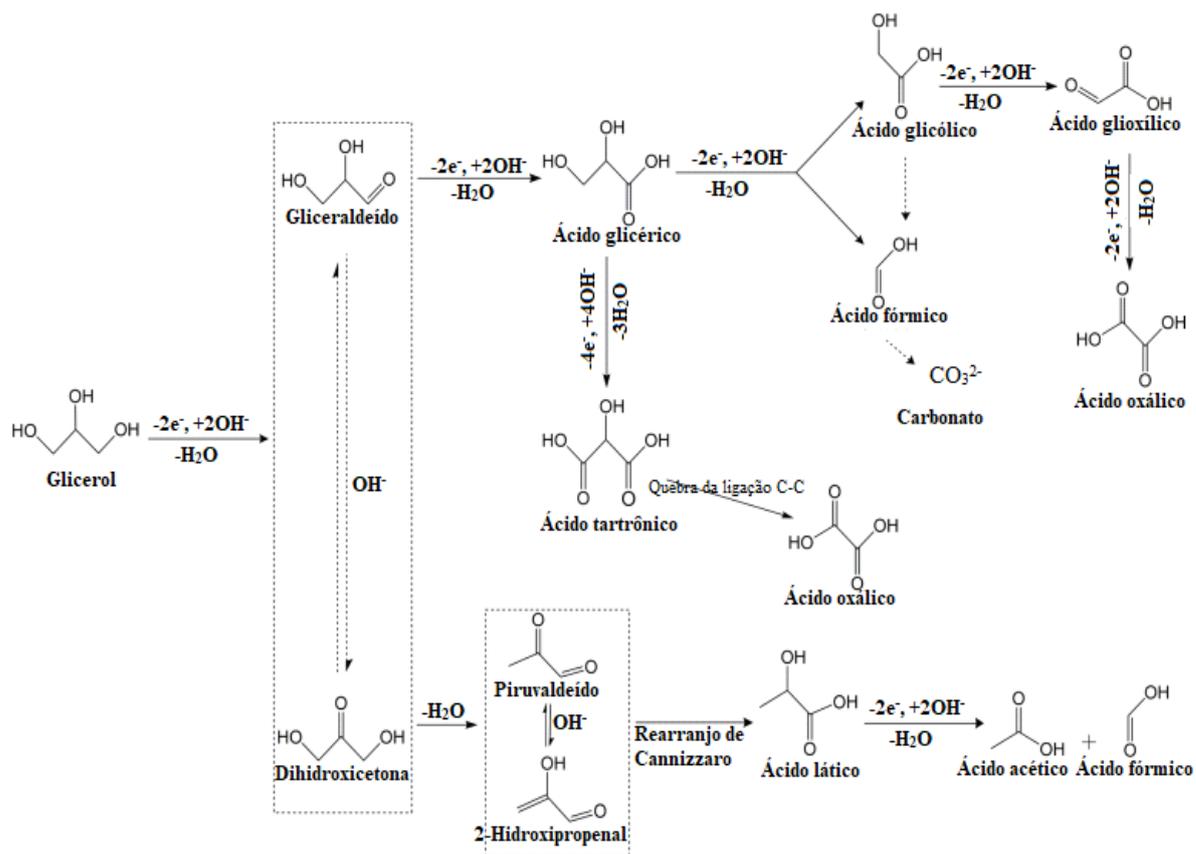
1.1.2. Valorização do glicerol em produtos de alto valor agregado

Devido à grande produção de Gli, o mesmo apresenta baixo valor econômico-comercial, em comparação aos demais produtos derivados do seu processo de oxidação. Tal motivo tem desencadeado inúmeros métodos de pesquisas a fim de transformar o Gli em outros compostos de interesse comercial (Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019).

Neste contexto, a eletro-oxidação do glicerol tem desempenhado grande papel na produção de outros produtos, especialmente pela elevada seletividade e por facilidade de manuseio e purificação. A utilização de eletrocatalisadores tem amenizado as condições de síntese de derivados. Além do mais, o processo ocorre tanto na presença de ácidos quanto na de bases (a depender do catalisador), em meio aquoso, o que torna o processo menos tóxico ambientalmente em relação às outras rotas de síntese (Amaniampong *et al.*, 2018; Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Ghosh *et al.*, 2012; Kumar e Park, 2018; Lam *et al.*, 2016).

Os estudos de eletro-oxidação do Gli, em meio básico, indicaram rotas de produção de produtos que são facilitadas pela presença da hidroxila, porém necessitam das interações com o catalisador. Ademais, as rotas preferenciais de eletro-oxidação do Gli são ditas pelas interações entre catalisador-(Glicerol/produto), o qual indica a seletividade do processo (Antolini, 2019). As rotas de reações e os produtos formados encontram-se esquematizado na Figura 2.

Figura 2 - Produtos obtidos pela eletro-oxidação do glicerol.



Fonte: adaptado de Zhou, Shen e Xi, 2019.

Os exemplos de produtos formados pela reação de oxidação do glicerol são: gliceraldeído (GALD), dihidroxiacetona (DHA), ácido glioxílico (AGO), ácido glicérico (AGL), ácido hidroxipirúvico (AHP), ácido tartrônico (AT), ácido oxálico (AOX), ácido fórmico (AF) e ácido glicólico (AGI). O produto formado, e majoritário da reação, vai depender de fatores físico-químicos, interação com o catalisador e da estabilidade do mesmo perante as condições as quais foram submetidos (Sankar, Onyeozili e Kalu, 2017; Skrzyńska *et al.*, 2012).

Entretanto, os processos de oxidação do Gli são de alto custo, os quais são utilizados agentes oxidantes fortes, como, por exemplo, o ácido crômico, que agride o meio ambiente, ou por processos microbianos lentos com baixo rendimento. Desta forma, pesquisas acerca da oxidação do Gli por metodologias “verdes” e catálises heterogêneas rápidas utilizando oxigênio molecular vêm sendo bastante estudadas. Porém, as reações catalíticas ocorrem à faixa de temperatura de 50-80 °C pressurizado com oxigênio, o que pode apresentar desvantagens de seletividade (Amaniampong *et al.*, 2018; Antolini, 2019; Galhardo *et al.*, 2018; Ghosh *et al.*, 2012; Kumar e Park, 2018; Villa *et al.*, 2015).

Diante das limitações encontradas, por meio da utilização das metodologias apresentadas no parágrafo anterior, a fim de melhoria do processo e, em especial, na seletividade e na facilidade de separação dos produtos formados. A metodologia que tem se apresentado, como sendo a mais viável para a valorização do Gli, é a eletro-oxidação catalítica, especialmente em meio básico (Antolini, 2019; Houache *et al.*, 2018; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019).

Dentre os produtos derivados da oxidação do Gli, todos os compostos com oxidação do carbono C3 apresentam maiores valores comerciais. Pela oxidação do grupo hidroxil-primário estão os produtos: GALD e AGL, derivados da oxidação de apenas uma das hidroxilas-primárias, e AT da oxidação de ambas as hidroxilas-primárias, os quais são os compostos mais utilizados comercialmente. A oxidação do grupo hidroxil-secundário abrange da química fina da DHA aos altamente funcionados AHP e MOA (utilizado para controle em Diabetes e como agente inibidor do HIV, respectivamente) de altos valores comerciais (Antolini, 2019; Behr *et al.*, 2008; Galhardo *et al.*, 2018).

A oxidação seletiva do glicerol tem sido o foco de diversos pesquisadores, devido ao potencial econômico na redução dos custos para a obtenção destes compostos por meio da eletro-oxidação seletiva do glicerol. Assim, busca-se a utilização desta metodologia para obtenção de diversos produtos e verificação da seletividade decorrente do material catalítico utilizado (Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Garcia *et al.*, 2017; Geraldés *et al.*, 2015).

1.2. Catalisadores na conversão do glicerol

A eletro-oxidação do Gli é considerada uma metodologia “verde” para a produção de diversos compostos de alto valor comercial. A oxidação é desencadeada, primeiramente, pela presença da hidroxila do meio. Posteriormente, faz-se necessário o uso de catalisadores, pois aceleram a cinética de oxidação da hidroxila secundária e facilitam a quebra das ligações C-C.

As principais vias para a conversão do Gli seguem duas rotas: i) rompimento da ligação C-C e formação do COads (3 moléculas) sobre a superfície do catalisador; ou ii) oxidação inicial do carbono, contendo a função do álcool primário, sem a quebra inicial da ligação C-C. Nesta etapa, são formados vários produtos intermediários por meio de reações paralelas dos subprodutos (Ahmad *et al.*, 2020; Antolini, 2019; Chen, Zhou e Shen, 2019; Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Jeferry e Camara, 2010; Zhou, Shen e Piao, 2018).

Consequentemente, a quebra da ligação C-C (em alcoóis > C2) e a oxidação da espécie COads são condições primordiais para escolha de um bom catalisador, bem como a ativação da molécula da água em baixos potenciais, a qual é crucial para a oxidação do COads e dos intermediários adsorvidos nos sítios ativos do catalisador.

Desta forma, a natureza do eletrocatalisador e o pH das soluções desempenham papéis importantes no favorecimento de composição dos subprodutos gerados ao longo da oxidação do Gli (Ahmad *et al.*, 2020; Chino *et al.*, 2019; Sen Gupta e Datta, 2006; Shao e Adzic, 2005).

1.2.1. Catalisadores a base de metais preciosos

Embora, a Pt seja o metal precioso mais utilizado para o processo de eletro-oxidação do Gli, em meio ácido, as reações geralmente ocorrem da seguinte forma: os OH-primários são fáceis de serem oxidados, com a formação de GALD, AGL e AT, já o OH-secundário são dificilmente oxidados em potenciais baixos. A oxidação de OH-secundário, para a produção de DHA, AHP e MOA, são observados somente em altos valores de potenciais. O AGI, AOX e AF são detectados quando há a quebra da ligação C-C, que são dependentes da função do eletrocatalisador (Antolini, 2019; Roquet *et al.*, 1994; Simões, Baranton e Coutenceau, 2010).

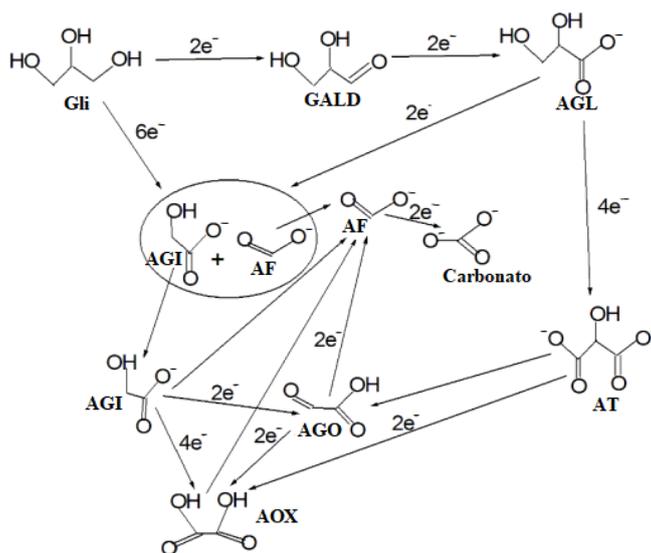
Devido à maioria dos processos dependerem de maiores energias e, conseqüentemente, potenciais mais elevados, há uma limitação na utilização da Pt como catalisador das ROG. Uma vez que, para altos valores de potenciais, maiores que 0,90 V vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) há uma forte desativação da superfície da Pt, que é associado à inibição da superfície pela formação de óxidos (Roquet *et al.*, 1994; Simões, Baranton e Coutenceau, 2010).

A oxidação do Gli sobre Pd, por sua vez, conduz à seletividade para GALD e AGL, em potenciais baixos, e AHP, dicarboxilatos e produtos derivados da quebra de ligação C-C (compostos C2 e C1) em potenciais altos. Além disso, foi denotado que a morfologia e a estrutura do catalisador podem decidir a rota para a seletividade, tais

como: AGL e AT foram obtidos sobre Pd/C e AHP sobre nanoespumas de Pd (Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Simões, Baranton e Coutenceau, 2010; Zalineeva, Baranton e Coutenceau, 2015).

Por meio do estudo de catalisadores, a base de metais preciosos, foram propostas rotas principais da eletro-oxidação do Gli, com a quebra da ligação C-C e a ausência da oxidação da OH-secundária. Assim, as reações em meio alcalino que satisfazem as condições analisadas anteriormente encontram-se esquematizadas na Figura 3 (Chen, Zhou e Shen, 2019; Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Da Silva *et al.*, 2019; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019; Zhou, Shen e Xi, 2019 *apud* Antolini, 2019).

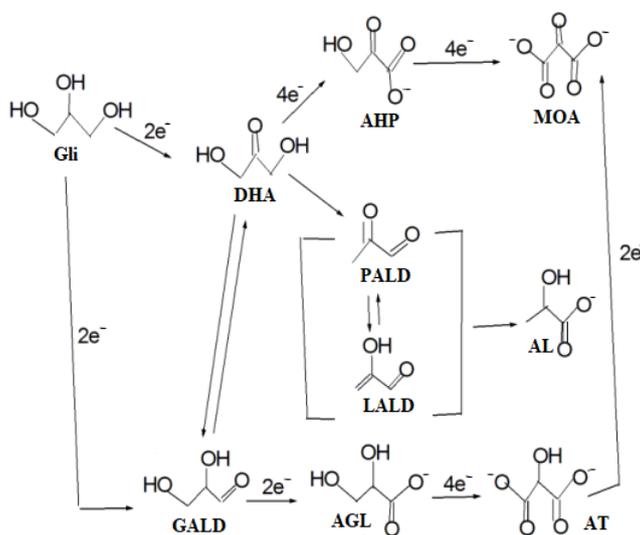
Figura 3 - Representações dos possíveis caminhos de eletro-oxidação do Gli sobre catalisadores a base de metais preciosos, em meio alcalino, com a quebra de ligação C-C e ausência da oxidação do OH-secundário.



Fonte: adaptado de Antolini, 2019.

Geralmente, Pt e Pd apresentam ativação e oxidação prioritários da função primária de alcoóis, com a formação de GALD e carboxilatos (AGL e AT). Diferentemente, a superfície de Au facilita a ativação da OH-secundária, a qual é oxidada e há, então, a formação de DHA. O caminho de reação para a eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, com a oxidação das OH-primárias e OH-secundárias e na ausência da quebra da ligação C-C está indicado na Figura 4 (Coutanceau, Baranton e Bitty Kouamé, 2019; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019; Zhou, Shen e Xi, 2019 *apud* Antolini, 2019).

Figura 4 - Representação dos possíveis caminhos da eletro-oxidação do Gli sobre metais preciosos, em meio alcalino, com a oxidação dos OH-primários e OH-secundários sem a quebra da ligação C-C.



Fonte: adaptado de Antolini, 2019.

Entretanto, sobre a superfície de Au, a formação de carbonato está associada à entrada de oxigênio molecular ou pela formação inicial de formato radical, sem formação de CO. Por esta razão, a estabilidade (tolerância a inibidores) da oxidação de Gli sobre eletrodos de Au foram maiores que aquelas ocorridas sobre eletrodos de Pt e Pd (Antolini, 2019; Jeferry e Camara, 2010; Zhang *et al.*, 2012).

Estudos comparativos da atividade catalítica de metais preciosos (Rh, Pd, Pt e Au) sobre reações de eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, realizados por Lam e colaboradores (2016), mostraram que as reações redox de adsorção/dessorção de hidrogênio ocorrem em potenciais menores (-0,60 V *vs.* Hg/HgO) quando foi utilizado catalisador a base de Rh, em comparação com os demais metais preciosos. Além disso, o potencial para a formação da superfície Rh-OHads inicia em -0,55 V, na reação direta, e seu pico redox inicia em -0,47 V, na reação inversa, o que indica a formação e redução da espécie Rh-OHads a potenciais mais negativos em comparação à formação Pt-OHads (Lam *et al.*, 2016).

Ademais, os pesquisadores associaram, por meio da relação entre a corrente de formação da espécie M-OH (if) e a de redução (ib), com a tolerância às espécies inibidoras do processo de catálise. No qual, o menor valor da razão (if/ib) foi associado àquele metal mais tolerante aos inibidores. Assim, o valor encontrado para o Rh indicou que o mesmo era o mais tolerante, pois apresentou menor razão if/ib, cujos valores foram de 0,30 para Rh/C, 0,42 para Pt/C, 0,32 para Pd/C e 0,90 para Au/C (Lam *et al.*, 2016).

1.2.2. Catalisadores a base de metais não-preciosos

Ainda que os catalisadores a base de metais preciosos sejam melhores catalisadores para eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino. Os seus elevados preços e quantidade limitada na natureza, em conjunto com a baixa resistência à formação de espécies inibidoras (tais como óxidos), dificultam a utilização em larga escala destes materiais como catalisadores viáveis para tal processo. Visto isto, pesquisadores têm desempenhado, nos últimos anos, trabalhos com catalisadores a base de metais não-preciosos para eletro-oxidação do Gli em meio alcalino (Antolini, 2019; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019).

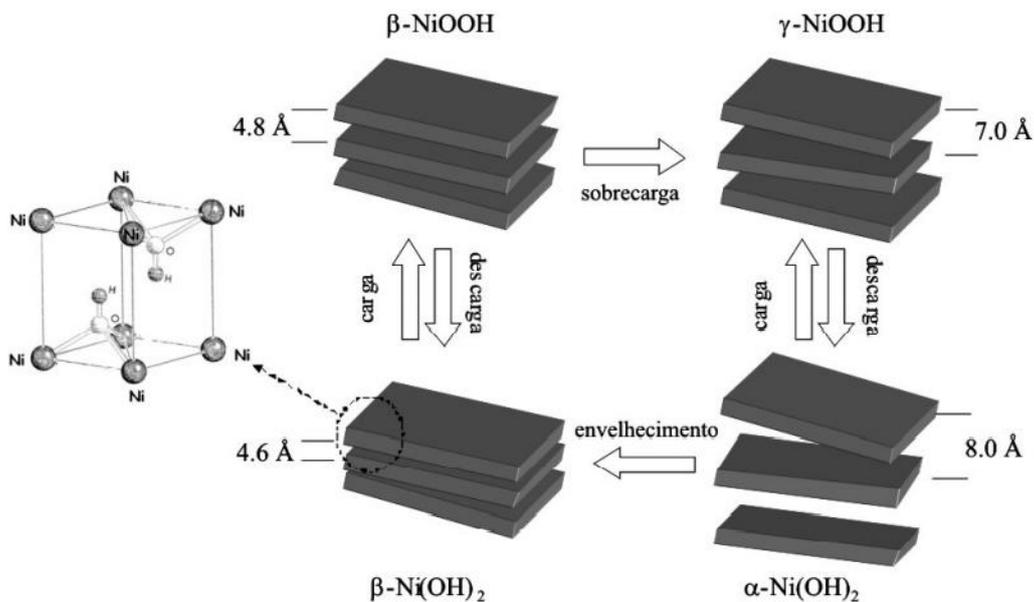
Nesta linha, o metal que tem ganhado especial atenção para tal finalidade é o níquel (Ni), o qual demonstrou eficiente conversão do Gli em diversos produtos de alto valor agregado e com diversas aplicações. No mais, os metais não-preciosos apresentam a vantagem de serem mais resistentes a inibidores, uma vez que quem oxida o Gli são os óxidos e hidróxidos formados na superfície, diferentemente dos metais preciosos (Ashok e Kumar, 2020; Da Silva *et al.*, 2017; Dodekatos *et al.*, 2018; Galhardo *et al.*, 2018). Por sua vez, em meio alcalino, o Ni reage com a hidroxila formando uma camada de hidróxido e oxi-hidróxido, como descritos nas equações 2 e 3, a seguir:



O Hidróxido de níquel $\{\text{Ni}(\text{OH})_2\}$, ou óxido de níquel hidratado ($\text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), apresenta uma célula unitária do tipo brucita, empacotada em lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), os quais proporcionam diversas conformidades estruturais (tanto

no estado reduzido, Ni(OH)_2 , como no oxidado, NiOOH , que diferem de acordo com a ordenação destas lamelas, como ilustrado na Fig. 5 (Delahaye-Vidal e Figlarz, 1987; Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010). Na Figura 5 é mostrada uma ilustração simplificada das estruturas encontradas do hidróxido de níquel. Este diagrama é conhecido como Diagrama de Bode (Bode, Dehmelt e Witte, 1966).

Figura 5 - Estrutura química da morfologia do hidróxido de níquel, denominado de Diagrama de Bode; no detalhe a estrutura do tipo brucita.



Fonte: retirado de Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010.

De acordo com o diagrama de Bode, apresentado na Figura 5, pode-se observar que o Ni(OH)_2 e o NiOOH apresentam a mesma estrutura conformacional, porém diferenciadas pela organização e distância entre as lamelas. Pela figura pode-se notar

que há uma maior distância interlamelar, a depender do processo o qual o material é submetido.

Esta variação acarreta em uma maior desordem advinda de menores interações intermoleculares entre as células unitárias constituídas pelas ligações Ni-Ni-O. Desta forma, o α -Ni(OH)₂ é altamente desorganizado (como mostrado na Figura 5), cuja a distância interlamelar é de 8 Å, diferentemente das distâncias apresentadas nas estruturas β e γ com valores de 4,6 e 7 Å, respectivamente.

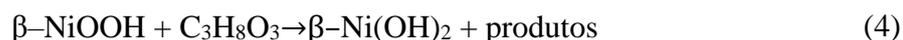
No entanto, cabe salientar que, estudos indicaram melhores propriedades eletroquímicas advindo das estruturas que apresentam maior desordem e distanciamento entre as lamelas em comparação às estruturas de fase ordenada, uma vez que há maior exposição dos sítios ativos do hidróxido e, também, pela facilidade de difusão iônica (Delahaye-Vidal e Figlarz, 1987; Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010).

Por intermédio de ciclagem contínua, a fase α -Ni(OH)₂ é convertida em β , o que gera perda de parte da capacidade de carga. No mais, a fase β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH também é convertida na fase γ , durante uma sobrecarga, na qual essa transformação causa um grande estresse mecânico ao hidróxido, decorrente da variação brusca entre a distância interlamelar (Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010).

Por meio do estado de oxidação do níquel na camada de óxido, mudanças contínuas entre os estados de oxidação +2 e +3 no Ni são provocadas em uma determinada faixa de potencial. NiOOH apresenta-se dois tipos de estrutura cristalina, sendo elas o β -NiOOH e o γ -NiOOH, as quais se diferem pelo empacotamento das lamelas, como mostrado na Figura 5.

O β -NiOOH é facilmente convertido em γ -NiOOH, porém esta conversão de estrutura não é desejável, uma vez que há uma grande mudança volumétrica, o que

conduz à um pobre contato elétrico entre o coletor de corrente e o catalisador. Deste modo, a espécie para a eletro-oxidação do Gli na superfície do catalisador é a β -NiOOH (Fleischmann, Korinek e Pletcher, 1971; Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010; Yeo e Bell, 2012). O mecanismo de transferência eletrônica “indireta”, proposta por Fleischmann e colaboradores (1971) e pode ser representado como:



Durante a reação, o glicerol é oxidado a compostos intermediários e NiOOH é reduzido à Ni(OH)₂, a depender da camada de NiOOH formada. Em adição à transferência eletrônica indireta, um modo direto de transferência eletrônica na oxidação de alcoóis sobre Ni, em meio alcalino, é reportado por El-Shafei (1999). Neste caso, moléculas de Gli são incorporadas dentro da superfície do hidróxido de níquel e são oxidados pela superfície dos íons OH⁻, sem o consumo de NiOOH (El-Shafei, 1999), de acordo com a reação:



O mecanismo de oxidação do Gli muda de direção: da direta, com a baixa concentração de Gli, para indireta, com alta concentração de Gli. O mecanismo direto envolve processos de adsorção do tipo Langmuir sobre sítios de Ni(OH)₂ para o glicerol, seguido por retirada de hidrogênio do carbono alfa para o grupo –OH, por via radicalar, na etapa determinante, de acordo com o esquema a seguir (Casella *et al.*, 1993):



A seletividade dos catalisadores, baseados na associação de Ni com Co e Fe, na forma de óxidos/hidróxidos, conduz a quebra da ligação C-C que resulta em compostos C2 e C1 como principais produtos de reação. Em particular, a presença do Co em catalisadores baseados na associação com Ni favorece a quebra da ligação C-C do Gli. Na presença de Co, NiOOH é formado em baixo potencial, uma vez que forma compostos como $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2/\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{OOH}$ em potenciais menores (Ashok *et al.*, 2018; Habibi e Delnavz, 2016; Oshitani, Sasaki e Takashima, 1984).

Embora a conversão do Gli sobre a superfície de catalisadores, baseados em metais não-preciosos, não seja comparável à de metais preciosos, os resultados obtidos tem demonstrado que esses materiais apresentam porcentagens de conversões e seletividades satisfatórias para eletro-oxidação do Gli. Cujos preços, facilidade de obtenção e estabilidade catalítica são os fatores favoráveis para a utilização de catalisadores de Ni associados ou não com outros metais na conversão efetiva do Gli.

1.3. Aplicação do glicerol em Células a combustíveis

1.3.1. Células a combustível (CaCs)

As células a combustível (CaCs) são dispositivos eletroquímicos que fazem uso da oxidação de uma espécie (combustível) para conversão de energia química em

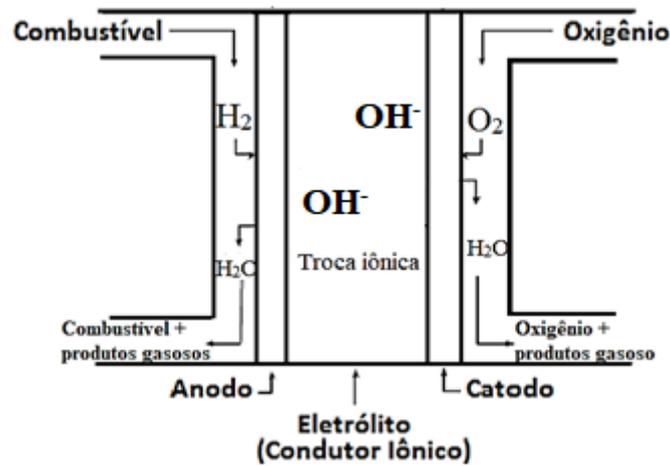
elétrica por meio da utilização simultânea de agentes oxidantes, que apresentam baixo custo, facilidade de obtenção e baixa toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente. Além disso, diferentemente das baterias convencionais, as células a combustíveis não apresentam limitações quanto à quantidade de reagentes disponíveis para a sua operação. Fator este que, permite a geração contínua de energia enquanto o combustível e/ou o agente oxidante forem fornecidos (Badwal *et al.*, 2015; Bockris, 2013; Lohmann *et al.*, 2017; Soloveichik, 2014).

As Cacs apresentam em sua constituição dois eletrodos porosos, onde as reações de interesse ocorrerão, os quais estão separados por um eletrólito iônico, conectados por um circuito externo (como mostrado na Figura 6). Neste tipo de disposto, uma espécie oxidará no anodo (combustível) e outra reduzirá no catodo (comburente). Esta reação disponibilizará elétrons, os quais são utilizados na célula como energia elétrica (Appleby, 1988; Badwal *et al.*, 2015; Zaidi e Rauf, 2009).

Os tipos de materiais estudados, como eletrodos, para célula a combustível apresentam composições distintas entre si, a depender do tipo de célula e sua aplicação. Porém, no geral, esses são expostos a um fluxo contínuo de combustível e de agente oxidante, e as reações que ocorrem, e as condições de operação possibilitam o funcionamento da CaCs (Lohmann *et al.*, 2017).

Como exemplo de célula a combustível, é ilustrado na Figura 6, esquematicamente, o funcionamento de uma CaC do tipo Hidrogênio (H_2) / Oxigênio (O_2) (Appleby, 1988), no qual o combustível é o H_2 . Neste tipo de CaC o produto majoritário é a H_2O . Nas CaCs o tipo de produto de reação é o cargo chefe para que o dispositivo seja considerado limpo e ambientalmente correto, e continuamente estudado.

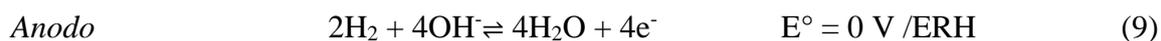
Figura 6 - Funcionamento e estrutura básica de uma célula a combustível.



Fonte: adaptado de Appleby e Foulkes, 1988.

Devido ao gás Hidrogênio (H_2) ser o combustível mais estudado para as células a combustível, estes dispositivos são considerados elementos-chaves da “economia de hidrogênio”, uma vez que, ao reagir com o Oxigênio (por troca iônica com hidroxilas e oxigênio na forma iônica), forma majoritariamente a água (H_2O) (Bockris, 2013; Soloveichik, 2014).

A conversão de energia se dá por intermédio de duas reações químicas que ocorrem, simultaneamente, nos eletrodos conectados pelo circuito. De modo que, no compartimento do anodo há a reação de oxidação do combustível e no catodo há a redução de algum agente oxidante, ambas na presença de um catalisador apropriado. Para células H_2/O_2 (Figura 6), as reações de funcionamento do dispositivo estão representadas pelas equações 9-11:



Mesmo que outros combustíveis sejam continuamente estudados e novos dispositivos desenvolvidos. Os alcoóis, em especial o Gli, vêm como alternativa viável para a aplicação em células a combustível, as quais são denominadas de células a combustível de conversão direta de álcool em meio alcalino (do inglês, *alkaline direct alcohol fuel cell-ADAFc*). Exemplos de compostos estudados, e aplicados, são: metanol, etanol e biodiesel, além dos combustíveis de fontes fósseis e não renováveis amplamente utilizados nos veículos atuais.

No mais, existem vantagens na utilização das CaCs para a cogeração de energia e de produtos com aplicações tecnológicas, como ocorre no processo de valorização do Gli. Pois há uma infinidade de combustíveis, comburentes, produtos e, conseqüentemente, aplicações a serem investigadas e associadas. O que aumenta a possibilidade de estudo e aperfeiçoamento desses dispositivos.

Por meio das CaCs já estudadas, verificaram-se que as mesmas se diferem pelo tipo de eletrólito, do combustível, da temperatura de operação, do fluxo, dos materiais utilizados, dentre outras coisas. As classificações de células a combustível já estudadas encontram-se indicadas no Quadro 2 (Appleby, 1988; Sharaf e Orhan, 2014).

Quadro 2 - Tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito	Transportador de carga	Combustível	Temperatura de operação (°C)	Referência
PEMFC (<i>Polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)	Nafion®	H ₃ O ⁺	H ₂ , Metanol, Etanol, Glicerol	60-180	(Darowicki <i>et al.</i> , 2020)
AFC (<i>Alkaline fuel cell</i>)	KOH	OH ⁻	H ₂	90-110	(McLean <i>et al.</i> , 2002)
PAFC (<i>Phosphoric acid fuel cell</i>)	H ₃ PO ₄ em SiC	H ₃ O ⁺	H ₂	160-220	([a]Yang <i>et al.</i> , 2020)
MCFC (<i>Molten carbonate fuel cell</i>)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ fundido líquido em LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	CH ₄	600-800	(Jokar <i>et al.</i> , 2017)
Microbial	Membranas poliméricas de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-60	(Li <i>et al.</i> , 2018)
DCFC (<i>Direct formic acid fuel cell</i>)	Estabilizado com carbonato de zircônia fundido, Hidróxido fundido	O ²⁻	Carvão	600-1000	(Liu <i>et al.</i> , 2019)
DFAC (<i>Direct formic acid fuel cell</i>)	Nafion® sólido	H ₃ O ⁺	HCOOH	30-60	([b]Yang <i>et al.</i> , 2020)
SOFC (<i>Solid oxyde fuel cell</i>)	Cerâmicas, óxidos sólidos (ZrO ₂ e Y ₂ O ₃)	O ²⁻	CH ₄	60-180	([c]Yang <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: adaptado de Saraf e Orhan, 2014 *apud* Moreira, 2020.

1.3.2. Células a combustível direta a álcool

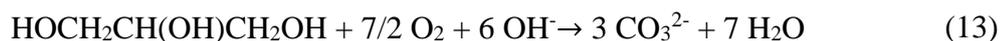
A larga produção do Gli e a sua aplicação como combustível em ADAFC estão associadas às propriedades do Gli, sendo elas: baixo preço, alta estrutura de triol ativa, alta densidade de energia volumétrica, armazenamento simples e a baixa toxicidade. Além disso, o preço do glicerol cru (sem passar por processo de purificação) é inferior, em comparação aos demais combustíveis utilizados em ADAFCs, tais como metanol (40% menor) e etanol (75% menor), e cerca de 80% menor do que glicerol de alta pureza (Benipal *et al.*, 2017; Inoue *et al.*, 2018).

As ADAFCs apresentam alta eficiência na conversão de energia, portabilidade e flexibilidade de operação para diversos combustíveis. Ainda que o metanol seja o mais investigado, o glicerol tem ganhado atenção nos últimos anos, devido à baixa volatilidade e toxicidade em comparação ao metanol. O Gli possui alta densidade de energia teórica, superior aos demais alcoóis, e a cadeia longa evita o cruzamento através da membrana eletrolítica, além da quantidade de outros produtos e com grandes aplicações tecnológicas, os quais são obtidos por meio da oxidação do Gli (Du *et al.*, 2019; Matsuoka *et al.*, 2005; Ong, Kamarudin e Basri, 2017).

Os dispositivos, ADAFCs, consistem na oxidação de alcoóis como combustíveis e da utilização do gás oxigênio como agente oxidante, em meio alcalino, os quais são separados por uma membrana alcalina de separação iônica. Desta forma, a oxidação do Gli (Eq. 1) ocorre no anodo, já no catodo há a redução do oxigênio para OH⁻ como pode ser descrito pela equação 12.



Assim, pode-se escrever a equação global do dispositivo como:



Pesquisadores observaram que a presença de íons OH^- no compartimento contendo o combustível, em ADAFCs, é fundamental para obtenção de alto desempenho de conversão. Quando OH^- está presente, as células a combustível alcalinas apresentam melhores desempenhos em relação às células a combustível ácidas correspondentes, independentemente do tipo do combustível.

Contudo, há a necessidade do balanço entre a presença e a ausência de OH^- no combustível, uma vez que, a presença leva a sérios problemas, tais como: corrosão, dissolução do eletrodo, destruição mecânica do eletrodo por cristais de carbonato e decomposição do catalisador; já na ausência de íons OH^- conduz a baixo desempenho da célula (Antolini, 2019; Cifrain e Kordesch, 2004; Fujiwara *et al.*, 2008; Kim, Momma e Osaka, 2009).

Portanto, para a conversão de energia, por intermédio da eletro-oxidação do combustível, alguns requisitos devem ser considerados. Os quais são: controle na quantidade de combustível e da concentração de OH^- no meio catalítico; a morfologia e, conseqüentemente, a área ativa dos materiais eletrocatalíticos; fluxo de gás e a pressão dentro da célula, entre outros.

Infelizmente, devido a algumas limitações, não foram analisados todos os parâmetros necessários para a operação da célula a combustível no presente trabalho. A morfologia dos materiais e a área ativa não foram observadas e calculadas, uma vez que, as restrições e o tempo não permitiram as realizações das análises requeridas. No entanto, as técnicas utilizadas durante o estudo são reportadas no tópico a seguir.

1.4. Técnicas de caracterizações dos eletrocatalisadores

1.4.1. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica que consiste na incidência de uma radiação monocromática em uma amostra e, por meio da detecção de feixe de fótons determina a fase cristalina de um determinado material. Devido a cada sistema apresenta um padrão de interferência característico, a DRX é utilizada frequentemente para identificar e obter a estrutura de materiais. As principais vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases são: a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e a análise quantitativa das fases (Callister, 2007).

Quando um feixe monocromático de raios X incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A condição necessária para a formação da interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg (Saravanan *et al.*, 2009), representada pela Equação 14:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (14)$$

Onde: n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração, satisfazem a lei de Bragg, em amostras pulverizadas ou

policristalinas. Caso a lei de Bragg não seja satisfeita, a interferência resultante será de natureza não construtiva (ou destrutiva) e apresentar-se-á na forma de um feixe difratado de baixa intensidade (Callister, 2007).

Os detectores mais utilizados se baseiam em ionização de sólidos e gases, nos quais ao se irradiar com raios X um determinado material emitirá fótons, que são analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico resultante é, então, representado graficamente pela intensidade do sinal (em unidades arbitrárias, u. a., no eixo das ordenadas) em função ao ângulo de espalhamento (2θ , no eixo das abscissas) (Cullity, 1978).

Devido aos planos, de uma estrutura cristalina, possuírem densidades de átomos ou elétrons distintos, os diversos planos cristalinos possuem intensidade difratadas diferentes, uma vez que são dependentes da densidade de elétrons presentes em um determinado plano cristalino (Klug e Alexander, 1974). Por meio dos planos cristalinos é possível determinar a célula unitária para a estrutura cristalina.

A célula unitária é a subdivisão da estrutura cristalina em pequenas entidades de repetição e são paralelepípedos ou prismas tendo três conjuntos de faces paralelas; dentro do agregado de esferas. Escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, dentro do qual todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações das distâncias integrais da célula unitária ao longo de suas arestas. A classificação das estruturas cristalinas possíveis é decorrente da geometria da célula unitária, cuja definição é em termos de seis parâmetros: os três comprimentos de arestas a , b e c , e os três ângulos α , β e γ e são denominados parâmetros de rede de uma estrutura cristalina (Callister, 2007).

O tamanho, os parâmetros de redes e a geometria da célula unitária podem ser obtidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos (Callister, 2007).

1.4.2. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica potenciodinâmica, cujos sinais detectados são baseados nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente, como ilustrado esquematicamente na Figura 7a. No entanto, dentre as várias técnicas voltamétricas, a VC é comumente empregada no estudo de processos redox de diferentes materiais, os quais estão depositados nos eletrodos de trabalho ou presentes em solução, cujo gráfico encontra ilustrado na Figura 7b (Bard e Faulkner, 2001; Ortega, 2017).

O princípio de análise, presente na VC, é decorrente da variação do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, de maneira controlada e contínua, em relação ao eletrodo de referência (cujo potencial se mantém constante); e da magnitude da corrente, com variações entre as reações eletroquímicas (com troca eletrônica) que ocorrem nos eletrodos de trabalho e contraeletrodo.

As informações sobre os processos das interfaces, de corrente e potencial originam o voltamograma cíclico, no qual o potencial em função do tempo corresponde ao sinal de excitação, e o sinal de resposta é dada pela corrente (na forma de densidade de corrente, j , em miliampères por centímetro quadrado (mA cm^{-2}) em função do potencial, E em volts (V), como ilustrado na Figura 7b.

Dessa análise eletroquímica, podemos associar a magnitude da corrente, proveniente da transferência de elétrons durante o processo de oxirredução, com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (Equação 16):



$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (16)$$

Onde: n é o número de elétrons envolvidos no processo; A é a área do eletrodo (cm^2); D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C_o é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}); e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

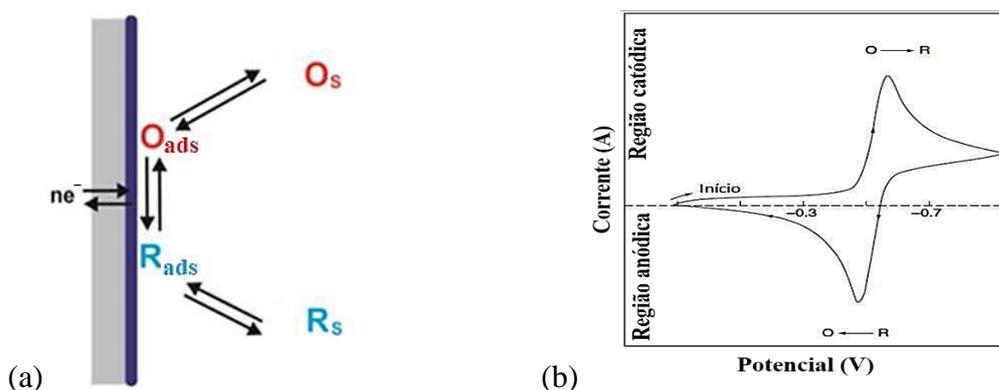
A reação eletródica decorrente é composta por uma série de etapas, que envolvem transportes de massas e transferências eletrônicas. As espécies difundem/migram do seio da solução para a superfície do eletrodo e, posteriormente, há a transferência eletrônica com conversão de espécies que difundem/migram para o seio da solução, conforme ilustrado na Figura 7a.

Ou seja, a velocidade da reação eletródica é governada pelos seguintes processos: (I) *transferência de massa*, que pode ocorrer por meio de difusão, migração ou convecção (transferência da espécie do seio da solução para a interface eletrodo-superfície); (II) *transferência de carga* (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (III) *reações químicas* que precedem ou sucedem a etapa de transferência de elétrons, sendo que estas podem ser homogêneas (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneas (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização) (Bard e Faulkner, 2001; Pacheco *et al.*, 2013).

A fim de minimizar e, aumentar a velocidade de reação, algumas medidas (condições experimentais) são tomadas para que haja, majoritariamente, transporte de massa das espécies por difusão, a partir da movimentação espontânea devido à formação de uma gradiente de concentração da espécie de interesse. O transporte de massa por migração é minimizado pelo o uso de um eletrólito suporte em concentração de 50 a 100 vezes maior que a da espécie eletroativa de interesse, impedindo a formação de um campo elétrico pelo gradiente de cargas. Por sua vez, o transporte de massa por convecção é minimizado cessando-se agitação mecânica da solução antes da medida voltamétrica (Pacheco *et al.*, 2013).

O voltamograma cíclico (Fig. 7b) é resultante do processo que ocorre na superfície do eletrodo com o transporte das espécies carregadas. O sentido do voltamograma é o mesmo apresentado no esquema presente na Fig. 7a, no qual há uma varredura para potenciais mais negativos, ocorrendo a redução da espécie O para R.

Figura 7 - Em (a) representação esquemática dos processos de transporte de massa e de carga e em (b) voltamograma cíclico obtido para o processo ilustrado.



Fontes: adaptada de (a) Pacheco *et al.*(2013) *apud* Fagundes, 2020 e (b) Wang *et al.* (2006) *apud* Moreira, 2020.

Ao se utilizar, como exemplo, a reação redox da Eq. 15, no sentido direto, à medida que a espécie oxidada “O” sofre redução, ocorre um decréscimo da concentração de “O” na superfície do eletrodo (Oads), e, assim, há uma variação do gradiente de concentração, que acarretará no fluxo de “O” do seio da solução (Os) em direção à interface eletrodo/solução. Por sua vez, à medida que a concentração da espécie reduzida aumenta na superfície do eletrodo (Rads), surgirá o fluxo de “R” em direção ao seio da solução (Rs), devido ao gradiente de concentração (Fig. 7a).

Ao se inverter o sentido da análise, a reação redox no sentido inverso, à medida que a espécie reduzida “R” começa a sofrer oxidação, há um decréscimo da concentração de “R” na superfície do eletrodo (Rads) e, novamente, há o fluxo de “R” do seio da solução (Rs) em direção à interface eletrodo/solução. Por fim, à medida que a concentração da espécie oxidada aumenta na superfície do eletrodo (Oads), surgirá o fluxo de “O” da superfície do eletrodo em direção ao seio da solução (Os), devido à difusão promovida pelo gradiente de concentração.

A transferência de carga e conseqüentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo/solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é composta pelas componentes faradáica e capacitiva. A corrente faradáica é oriunda de reações de oxirredução das espécies, em estudo, no eletrodo (na superfície ou na constituição); e a corrente capacitiva é associada ao carregamento da dupla camada elétrica por espécies carregadas de sinais opostos, existente na interface eletrodo/solução (Pacheco *et al.*, 2013).

1.4.3. Cronoamperometria

A cronoamperometria (CA) é uma técnica eletroquímica que determina a corrente, em função do tempo, que flui pelo eletrodo de trabalho em um potencial constante. Esse fluxo de corrente é correlacionado com gradiente de concentração das espécies oxidadas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell (Equação 17) (Bard e Faulkner, 2001):

$$I_t = nFA Co D_o^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} = bt^{-1/2} \quad (17)$$

Onde: I_t é a corrente há um tempo t (s), n é número de elétrons (eq mol^{-1}), F é a constante de Faraday (96485 C eq^{-1}), A é a área geométrica do eletrodo (cm^2), Co é a concentração das espécies oxidadas (mol cm^{-3}) e D_o é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

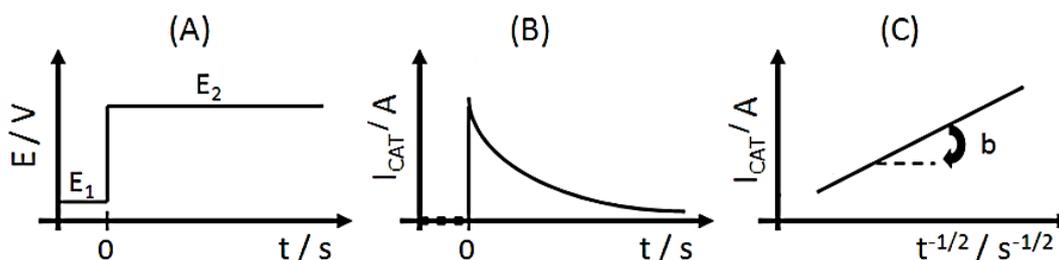
O transporte de massa das espécies do seio da solução para o eletrodo de trabalho ocorrerá exclusivamente por difusão, cuja curva corrente-tempo resultante será um decaimento exponencial da corrente em função do tempo. Na cronoamperometria do tipo *potencial-step* são aplicados apenas dois potenciais, no qual o primeiro potencial (E1) é aplicado em uma região de formação da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho sem reação com as espécies eletroativas. Já o segundo potencial (E2) é o potencial onde ocorre a redução ou oxidação (controladas por difusão) das espécies eletroativas (Figura 8A) (Bard e Faulkner, 2001).

A Figura 8B, cronoamperograma, indica o comportamento da corrente decorrente ao tempo na região de cada potencial aplicado, cuja corrente aumenta

rapidamente em t_0 (corrente capacitiva), e na região faradáica um decrescimento exponencial da corrente em função do tempo.

Por fim, na Figura 8C, há a relação da corrente e $t^{-1/2}$, linearmente, associados a partir da equação de Cottrell (Eq. 17). Cujo coeficiente angular da reta (coeficiente angular de Cottrell, b) é diretamente proporcional à concentração das espécies oxidadas, uma vez que os demais termos presentes na equação de Cottrell (n , F , A , D e π) são constantes.

Figura 8 - Processos que ocorrem na cronoamperometria em (A) aplicação do salto de potencial em um ensaio cronoamperométrico; (B) comportamento da corrente com o tempo (cronoamperograma) e; (C) corrente em função do $t^{-1/2}$ de acordo com a equação de Cottrell.



Fonte: adaptada de Bard e Faulkner, 2001.

O tipo de reação de interesse determina o tempo de aplicação dos potenciais, que dependerá da informação que o experimento fornecerá, podendo variar de tempos curtos (um milissegundo, para determinação de espécies eletroativas) até tempos longos (12 h, para transformações de espécies eletroativas). Com mudanças significativas ou não na concentração inicial no seio da solução (Bard e Faulkner, 2001).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Para as sínteses e caracterizações dos catalisadores foram utilizados os sais dos precursores: cloreto de ródio (III) tri-hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\tau=38\%$) e cloreto de níquel (NiCl_2 , pureza 98%); o etilenoglicol (solvente para reação) e o glicerol (ReagentPlus[>] 99%) adquiridos pela Sigma-Aldrich, foram usados sem tratamentos prévios. O suporte condutor de carbono Vulcan XC-72R foi adquirido da Cabot e usado após pré-tratamento (tópico 2.2).

As medidas de cromatografia em fase líquida (CLAE) foram realizadas por calibração de padrão interna. Com isso, necessitou-se da compra (Sigma-Aldrich) de todas as moléculas, que provavelmente seriam formadas a partir da oxidação do combustível sob investigação, sendo elas: glicerol, gliceraldeído, ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido fórmico e carbonato de sódio. Além disso, todas as soluções foram preparadas com água Millipore Milli-Q (18,2 M Ω cm a 20 °C), e o eletrólito suporte utilizado foi de hidróxido de potássio (KOH, 98%, da Sigma-Aldrich).

2.2. Pré-tratamento do material suporte dos catalisadores

Carbono Vulcan XC-72R foi submetido à pré-tratamento térmico com aquecimento do carbono a 900 °C durante 5 h em atmosfera de argônio num forno tubular. Este processo é de extrema importância para garantir a melhoria na atividade eletroquímica dos catalisadores sintetizados, uma vez que possibilita a dispersão efetiva dos metais durante a preparação do catalisador, após a remoção de impurezas (Bezerra *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2016).

2.3. Sínteses dos catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$, com $0 \leq x \leq 1$

Para a síntese dos catalisadores a base de Rh e Ni ($\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$, com $0 \leq x \leq 1$) foram utilizados os sais dos precursores dos metais ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\tau=38\%$) e NiCl_2). Os quais foram solubilizados em 20 mL de etilenoglicol, por agitação magnética até completa dissolução e, posteriormente, inserido 40 mg de carbono Vulcan XC-72R (tratado). A solução foi levada a banho ultrassônico por 30 min, até total dispersão. Após, foram adicionadas 1,00 mL de uma solução aquosa de NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para ajuste de pH.

A solução resultante foi levada para um micro-ondas da milestone flexiWAVE (*Advanced flexible microwave synthesis plataform*) para síntese dos catalisadores à temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min à potência de 1800 W, e resfriamento por 20 min. A solução final foi filtrada em um sistema de filtragem à vácuo com papel milipore da *Sartorius Biolab Products*, lavada com etanol e acetona, seco à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma estufa, macerados e armazenados para posteriores caracterizações.

Para a síntese foram utilizados os valores de massas dos sais precursores dos metais, correspondentes a 20% (m/m) de catalisador na mistura final, como indicado na Tabela 1. A Tabela 1, então, mostra as massas de sais calculadas para a síntese de cada material/tinta catalítica, e, também a massa de carbono Vulcan XC-72R utilizados no preparo dos catalisadores. Cabe ressaltar que, as massas de carbono foram mantidas próximas a 40 mg para não prejudicar a proporção dos metais no catalisador final.

Além disso, durante a síntese foram constatadas algumas perdas de materiais, pela filtração, ou mesmo pela dissolução dos sais e carbono que ficaram aderidos aos

aparatos de síntese. A eficiência de reação foi de $90 \pm 5\%$, o que é um valor aceitável para sínteses químicas, em especial, as sínteses envolvendo compostos orgânicos.

Tabela 1 - Valores de massas de sais calculadas para o preparo dos catalisadores.

Catalisador	Massa de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /	Massa de NiCl_2 /	Massa de Carbono
	mg	mg	Vulcan XC-72R / mg
Rh/C	53,51	---	40,00
$\text{Ni}_{0,1}\text{Rh}_{0,9}/\text{C}$	48,15	5,01	40,00
$\text{Ni}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}/\text{C}$	37,46	15,06	40,00
$\text{Ni}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}/\text{C}$	26,76	25,08	40,00
$\text{Ni}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}/\text{C}$	17,08	35,12	40,00
Ni/C	---	50,16	40,00

Fonte: autoria própria.

2.4. Caracterização estrutural dos catalisadores por DRX

Os materiais sintetizados ($\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$) foram submetidos à caracterização estrutural por DRX. Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos por meio de um difratômetro de raios X (Bruker - D2 Phaser, radiação $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, gerada a 30 kV e corrente de 10 mA). Os parâmetros foram mantidos constantes durante a análise: intervalo $2\theta = 10 - 90^\circ$ e $\text{step} = 0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Para determinação dos parâmetros necessários foi utilizado os *softwares* Crystallographica Search-Match© e X'Pert HighScore Plus e retirado as fichas cristalográficas padrões, e valores de d (obtido pela lei de Bragg, Eq.

14) e FWHM. Para cálculo de tamanho médio de cristalito (T_c) foi utilizada a equação de *Debye-Scherrer* (Equação 18).

$$T_c = \frac{k \left(\lambda \frac{180}{\pi} \right)}{\sqrt{\beta^2 - S^2} \cos \theta_\beta} \quad (18)$$

Onde: T_c é tamanho aparente do cristalito, k é o fator geométrico (0,90 para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação (0,15406 nm), S é a linha de precisão do aparelho (0,001°), β é a altura de reflexão de intensidade médio-máxima (FWHM) e θ_β é o ângulo correspondente a máxima intensidade do pico.

2.5. Preparação das tintas catalíticas gotejadas em carbono vítreo

As tintas catalíticas para eletro-oxidação, em meio alcalino, do Gli foram preparadas pelas soluções dos catalisadores impregnadas sobre eletrodo de carbono vítreo. Para tal procedimento foram solubilizados cerca de 2 mg de catalisador (massas pesadas encontram-se na Tabela 2) e adicionado 95 μ L de isopropanol e 5 μ L de Nafion®, o qual foi sonicado até completa homogeneidade da solução. Desta forma, então, retirados 3 μ L (massas correspondentes encontram-se na Tabela 1) e gotejado sobre o eletrodo de carbono de 0,070 cm², e deixado para evaporação natural do solvente e aderência do material.

- Observação: *cabe ressaltar que esta metodologia foi utilizada para todos os testes eletroquímicos realizados no presente trabalho.*

A Tabela 2 mostra as massas utilizadas para cada material no preparo de cada tinta catalítica e a massa de material correspondente para os cálculos realizados durante os testes de célula na conversão do Gli em produtos de alto valor agregado.

Tabela 2 - Valores de massas pesadas e calculadas dos materiais no preparo das tintas catalíticas.

Catalisador	Sigla*	Massa pesada / mg	Massa calculada no eletrodo / mg
Rh/C	RC	1,97	0,0591
Ni_{0,1}Rh_{0,9}/C	RNC1	2,03	0,0609
Ni_{0,3}Rh_{0,7}/C	RNC2	1,97	0,0591
Ni_{0,5}Rh_{0,5}/C	RNC3	2,15	0,0645
Ni_{0,7}Rh_{0,3}/C	RNC4	2,12	0,0636
Ni/C	NC	2,17	0,0651

Fonte: autoria própria.

*Siglas às quais serão utilizadas para identificação das amostras.

2.6. Caracterizações eletroquímicas dos catalisadores

2.6.1. Voltametria cíclica em eletrólito suporte dos catalisadores

As tintas catalíticas (de Ni_xRh_{1-x}/C) preparadas foram levadas à caracterização eletroquímica na ausência do Gli em solução aquosa de KOH 0,10 mol L⁻¹ a faixa de potencial de -0,965 a 0,765 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,10 mol L⁻¹ (0,00 a 1,76 V vs. ERH) a 50 mV s⁻¹ por 20 ciclos para ativação da superfície do material e em KOH 0,50 mol L⁻¹

a faixa de potencial de -0,94 a 0,76 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,50 mol L⁻¹ (0,00 a 1,70 V vs. ERH) e à 10 mV s⁻¹ por 2 ciclos, nos dois meios, para comparação com o realizado na presença do Gli.

2.6.2. Voltametria cíclica dos catalisadores na presença do Gli

As tintas catalíticas, após ativação em eletrólito suporte, foram submetidas à caracterização eletroquímica na presença do Gli 0,05 mol L⁻¹ em solução aquosa de KOH 0,10 mol L⁻¹ a intervalo de potencial de -0,965 a 0,765 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,10 mol L⁻¹ (0,00 a 1,76 V vs. ERH) e Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ à faixa de potencial de -0,95 a 0,75 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,50 mol L⁻¹ (0,00 a 1,70 V vs. ERH) à 10 mV s⁻¹ por 2 ciclos. Os estudos de geração de produtos de alto valor agregado foram realizados em intervalo de potencial de -0,95 a -0,05 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,50 mol L⁻¹ (0,00 a 0,90 V vs. ERH) e na substituição de OER por ROG e obtenção de produtos em alto potencial em -0,04 a 0,86 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 1,00 mol L⁻¹ (0,90 a 1,70 V vs. ERH) em KOH 1,00 mol L⁻¹ e Gli 0,50 mol L⁻¹.

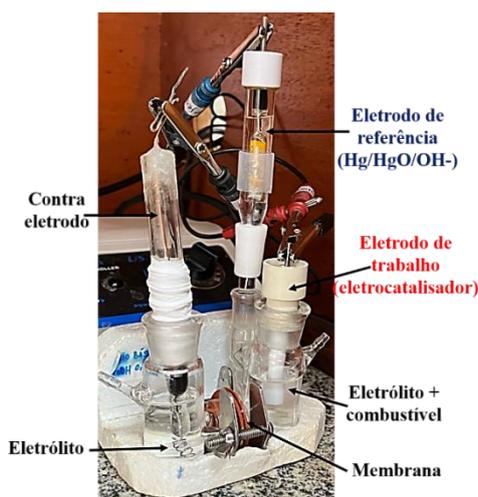
2.6.3. Cronoamperometria dos catalisadores na presença do Gli

As tintas catalíticas foram submetidas à cronoamperometria na presença do Gli 0,25 mol L⁻¹ em solução aquosa de KOH 0,50 mol L⁻¹ a potencial fixo de -0,35 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 0,50 mol L⁻¹ (0,60 V vs. ERH) para produtos e energia, por 1 h; e Gli 0,50 mol L⁻¹ em solução aquosa de KOH 1,00 mol L⁻¹ a potencial fixo de 0,66 V vs. Hg/HgO/OH⁻ 1,00 mol L⁻¹ (1,50 V vs. ERH) para produtos por 30 min.

2.7. Teste de conversão do Gli para produtos de alto valor agregado

Para o estudo de conversão do Gli foi utilizado a metodologia de preparo da tinta catalítica, descrita no tópico 2.5. Os catalisadores preparados foram caracterizados na ausência e na presença do Gli, como descrito no tópico 2.6, porém em uma célula eletroquímica menor e, com separador (membrana de troca iônica), de três compartimentos, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada para os testes de obtenção de produtos de alto valor agregado.



Fonte: autoria própria.

Para a montagem do dispositivo foi utilizado membrana de troca iônica (AEM, Fumase FAA, da Fumatech) pré-tratada em solução aquosa de KOH 0,50 mol L⁻¹ e 1,00 mol L⁻¹ por 12 horas cada, para separação física e para troca iônica entre os compartimentos contendo o anodo (material em estudo) e o catodo (Pt), com eletrólito suporte, para produtos borbulhou-se gás N₂ até saturação. Para obtenção de produtos de

alto valor agregado foram realizadas cronoamperometria (eletrólise) na presença do glicerol com retiradas de alíquotas, as quais foram analisadas por CLAE.

2.8. Análise dos produtos formados, pela oxidação do Gli, por CLAE

No decorrer da eletrólise (cronoamperometria de eletro-oxidação) do Glicerol foram recolhidas amostras, nos intervalos de 0 h; 1 h; 2 h e 3 h, do compartimento anódico para subsequente injeção em um CLAE (Shimadzu modelo LC-10AT), composto por um sistema de detecção on-line duplo, ou seja, um detector de UV-vis ($\lambda = 210 \text{ nm}$) seguido por um índice de refração (RID-10A). O injetor automático foi equipado com um loop de amostra de $20 \mu\text{L}$. A coluna de exclusão iônica utilizada foi a Aminex HPX-87H, da BioRad, cuja fase móvel foi uma solução aquosa de ácido sulfúrico diluído ($3,33 \text{ mmol L}^{-1}$) em fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ a temperatura de forno de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os padrões utilizados para análise dos produtos foram: glicerol, gliceraldeído, ácido tartrônico, ácido oxálico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido fórmico e carbonato de sódio. Cujas concentrações foram de $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para a curva de calibração de padrão interno. Para estudo da conversão de glicerol e da seletividade catalítica dos produtos formados foram utilizadas as seguintes equações (Houache *et al.*, 2020; Verma, Lu e Kenis, 2019):

$$\% \text{ glicerol} = \left(1 - \frac{\text{concentração de glicerol em determinado tempo}}{\text{concentração inicial de glicerol}} \right) \times 100\% \quad (19)$$

$$\% \text{ seletividade} = \left(\frac{\text{mols de produtos C3, C2, ou C1}}{\text{mols totais de produtos C3, C2, ou C1}} \right) \times 100\% \quad (20)$$

3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS MATERIAIS A BASE DE Rh E Ni POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

3.1. Caracterização estrutural dos materiais a base de Ni-Rh

Os materiais estudados a base de Rh e Ni, suportados sobre carbono Vulcan XC-72R, foram caracterizados estruturalmente por DRX, a fim de analisar a estrutura, os parâmetros de rede e tamanho de cristalito em cada amostra, por intermédio de comparação entre os difratogramas obtidos e os padrões retirados do *software* Crystallographica Search-Match©. Cabe ressaltar que, para esses DRXs apresentados não foram descontados a linha de base.

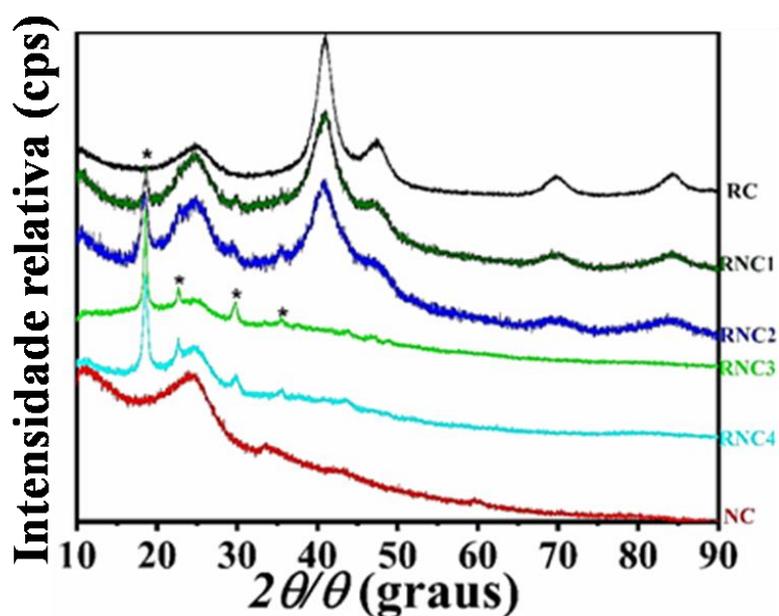
Na Figura 10 encontram-se indicados as curvas de difração de raios X, obtidos para os materiais a base de Ni-Rh, sintetizados pela metodologia de síntese assistida por micro-ondas por redução de álcool. As curvas foram adquiridas em uma faixa de ângulo ($2\theta/\theta$), em graus, de 10 a 90. Nos difratogramas dos materiais não-modificados (RC e NC) verifica-se a presença de picos característicos de uma fase cristalina, diferentemente daqueles modificados com Rh ou Ni.

No entanto, pelos difratogramas dos materiais advindo da associação entre o Ni e Rh verifica-se a formação de mais de uma fase cristalina, com a presença dos picos associados ao Rh e aos Ni(OH)_2 (fase α e β). Porém houve a ocorrência, em relação ao NC, do pico em $2\theta = 18^\circ$, o qual é relacionada ao plano cristalográfico (001) da fase cristalina $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Cujos empacotamento encontra-se na forma de lamelas ao longo do eixo correspondente a plano (001), a célula unitária é do tipo Brucita (Delahaye-Vidal e Figlarz, 1987; Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010), confirmadas pela presença dos planos cristalográficos indicados por (*) no gráfico.

Além disso, a formação do plano (001) é de extrema importância, devido ao fato deste ser o mais estável durante o processo de transformação química do glicerol em produtos de alto valor agregado (Houache *et al.*, 2021), o que indica uma melhoria na

propriedade de conversão do Gli, pelos materiais modificados, em contradição com NC e RC. A Figura 10 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais em estudo a faixa $2\theta/\theta$ de 10 a 90° .

Figura 10 - Difratogramas de raios X obtidos para os materiais em estudo Ni-Rh/C em RC (linha preta), NC (linha vermelha), RNC1 (linha verde oliva), RNC2 (linha azul), RNC3 (linha verde) e RNC4 (linha azul ciano).



Fonte: autoria própria.

A Figura 10 mostrou, por meio dos difratogramas adquiridos, que os materiais modificados pela inserção de Ni em Rh/C apresentaram fase cristalina predominante diferente dos RC e NC, em especial o plano (001). No entanto, há a presença dos picos característicos aos planos associados ao Rh e ao Ni, o que indica a presença tanto do Ni (na forma de Ni(OH)_2) quanto o Rh (metálico e a inserção e estabilização da estrutura

cristalina do Ni(OH)₂) nos materiais modificados. Além disso, houve sinergismo entre os metais estudados.

Entretanto, foi verificado que, com o aumento na proporção de Ni no compósito, há uma diminuição da intensidade relativa nos picos atribuídos ao Rh. Fato este que, evidencia a entrada de Rh(III) na estrutura do Ni-O, entre as lamelas, semelhantemente a entrada de Fe(III), estudado por Shin e colaboradores (2018), que verificaram a formação e estabilização dos cristais de Ni-O-OH pela presença do Fe à estrutura cristalina, em especial durante a formação de NiOOH dopado com Fe, ou seja com alto valor de nox do Ni (Ni⁶⁺).

Cabe ressaltar que, para todos os DRXs obtidos para os materiais em estudo, há a presença do pico característico ao plano cristalográfico (002) do Carbono (atribuído ao substrato, Carbono Vulcan XC-72R) encontra-se na região de $2\theta = 23^\circ$ na forma de um halo (Moreira *et al.*, 2022). Para melhor análise dos difratogramas foram separados em seções os DRXs dos materiais não-modificados e dos modificados, com o intuito de uma análise qualitativa dos planos cristalográficos frente às fichas JCPDS padrões e quantitativamente por cálculos de tamanho de cristalito, distância e parâmetros de rede para as células unitárias obtidas em cada um dos materiais.

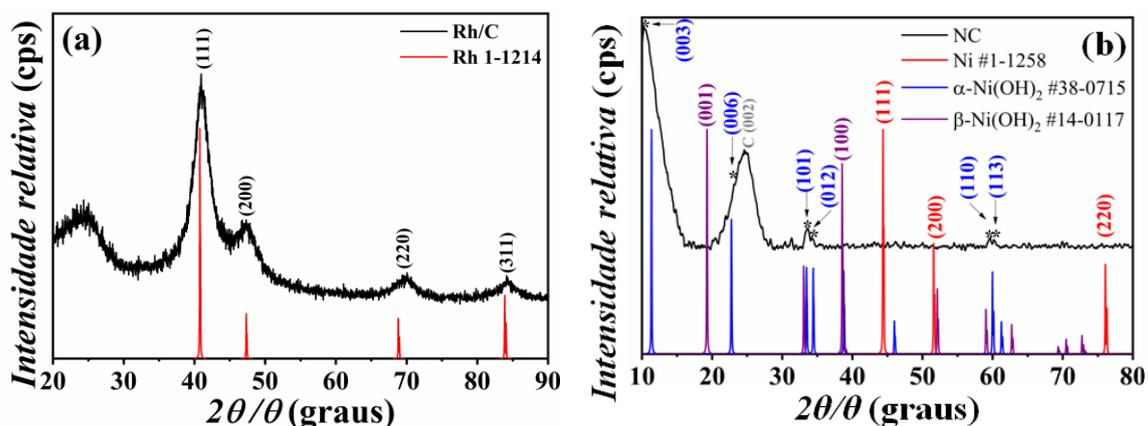
3.1.1. Caracterização estrutural por DRX dos materiais não-modificados

Os materiais estudados a base de Rh (Rh/C) e Ni (Ni(OH)₂/C) suportados sobre carbono Vulcan XC-72R e, caracterizados por DRX, foram comparados com os padrões das fichas cristalográficas, já estudadas por outros pesquisadores, a fim da determinação qualitativa das fases obtidas para os materiais sintetizados. No entanto, para tal finalidade foi retirado do *software* Crystallographica Search-Match© os padrões das

fichas JCPDS, as quais foram: JCPDS #1-1214 (Rh), JCPDS #1-1258 (Ni), JCPDS #14-0117 (β -Ni(OH)₂), JCPDS #38-0715 (α -Ni(OH)₂) como mostrado na Figura 11a-b.

Para melhor visualização dos gráficos foi realizado o *smooth* e descontado a linha de base para o difratogramas, para que houvesse a eliminação dos sinais de ruídos. Além disso, a preocupação está no aparecimento de picos “fantasmas” que podem confundir a interpretação dos difratogramas, no entanto, foram considerados apenas os sinais com intensidades superiores ao sinal de ruído.

Figura 11 - Difratogramas de raios X obtidos para os materiais precursores Rh/C (RC) em (a) e Ni/C (NC) em (b).



Fonte: autoria própria.

Para a amostra de RC (Fig. 11a), por meio do DRX, foi observado a presença dos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) em $2\theta = 41,041^\circ$; $47,801^\circ$; $69,854^\circ$ e $84,295^\circ$, respectivamente. Estes planos correspondem a estrutura cúbica de face-centrada (CFC), de acordo com a ficha JCPDS #1-1214, com os parâmetros de rede iguais ($a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), o qual foi encontrado o valor de a_{hkl} de 0,381 nm e

Tc de 5,33 nm, com picos bem definidos, próximo ao valor encontrado no padrão cristalográfico, cujo valor de a_{hkl} foi de 0,382 nm.

Já para o difratograma do NC (Fig. 11b) indicou picos menos definidos e com linha de base alta (curva de linha vermelha na Fig. 10), ou seja, material com regiões desordenadas (o que corresponde a um perfil amorfo). Entretanto, a presença dos picos de difração, encontrados na amostras, foram associados aos picos característico da estrutura α -Ni(OH)₂ atribuída a geometria hexagonal compacta. Cujos planos principais foram (101) em $2\theta = 33,561^\circ$ e (110) em $59,925^\circ$ (Fig. 10b) por meio da ficha cristalográfica JCPDS #38-0715, foi constatado que, $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$, cujos valores obtidos de a_{hkl} e Tc foram de 0,378 e 12,75 nm, respectivamente, superior ao presente na ficha cristalográfica JCPDS #38-0715 ($a = 0,308$ nm).

Ash e colaboradores (2020) apontaram que a estrutura α -Ni(OH)₂ é semelhante ao β -Ni(OH)₂, porém com uma quantidade superior de H₂O de hidratação presente no plano (001), o que resulta em um espaço interlamelar (parâmetro c) superior, com valor próximo à 0,800 nm. As dimensões da célula unitária para o modelo proposto pelos autores foram de $a = 0,542$ nm e $c = 0,851$ nm.

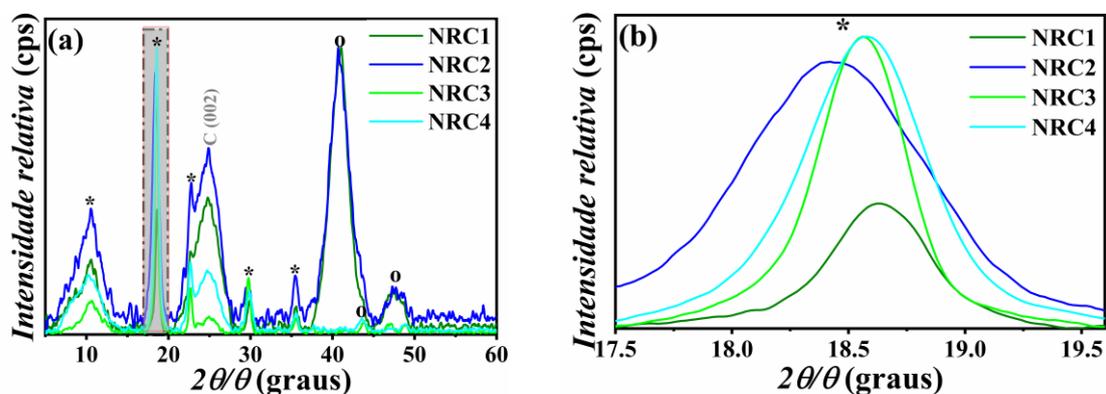
Pelos DRXs pode-se observar que o Rh se apresentou na forma metálica, com estrutura mais organizada, como mostrado pela definição do difratograma e da presença dos planos característicos do CFC do metal Rh; enquanto o Ni apresentou-se na forma de hidróxido (α -Ni(OH)₂), uma estrutura romboédrica menos organizadas sem a presença de Ni metálico, oxidado pela hidroxila advindo da adição de NaOH durante a síntese dos catalisadores.

3.1.2. Caracterização estrutural por DRX dos materiais modificados

Os materiais estudados a base de Rh-Ni, suportados sobre carbono Vulcan XC-72R ($\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$), foram caracterizados estruturalmente por DRX, a fim de analisar a estrutura e as modificações estruturais pela incorporação do Ni em Rh e do Rh no Ni, bem como se há a presença de fases secundárias. Para determinação qualitativa das fases presentes nas amostras de Rh-Ni foram utilizadas as mesmas fichas JCPDS citadas anteriormente e ilustradas na Figura 11.

Para os difratogramas foi realizado o *smooth* e descontado a linha de base, assim como nos materiais não-modificados, para que houvesse a eliminação dos sinais de ruídos. A Figura 12a-b mostra os DRXs obtidos para os materiais modificados à faixa $2\theta/\theta$ de 10 a 60°, uma vez que foi a região que mais apresentou modificações e sinais que foram associados às estruturas de Ni ou Rh.

Figura 12 - Difratogramas de raios X obtidos para os materiais em estudo Ni-Rh/C em NRC1, NRC2, NRC3 e NRC4 (a), no qual (*) representa os planos atribuídos às estruturas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e (°) os planos atribuídos ao Rh; e (b) o zoom da região em destaque devido ao pico principal do plano (001).



Fonte: autoria própria.

Pelos DRXs obtidos para os materiais de associação Rh-Ni ($\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$) foram observados picos característicos das estruturas CFC (Rh) e hexagonal compacta ($\beta\text{-Ni(OH)}_2$) em todos os materiais estudados, diferenciando apenas pela intensidade relativa dos picos (Figura 12a). Entretanto, houve o crescimento preferencial das lamelas sob o eixo correspondente ao plano (001), de estrutura do tipo brucita, como já discutido para a Fig. 10. Os picos principais foram associados à estrutura hexagonal compacta atribuída à fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, de acordo com a ficha JCPDS #14-0117. Cabe ressaltar que, pelo padrão analisado, os parâmetros de rede são $a=b= 0,313 \text{ nm}$ e $c= 0,460 \text{ nm}$, cuja geometria é hexagonal.

No mais, cabe ressaltar que a incorporação do Rh à estrutura do Ni favoreceu a mudança de estrutura $\alpha\text{-}$ para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ com a diminuição da distância interlamelar e estabilização das lamelas pela presença do Rh (Shin, Xiao e Goddard, 2018). Em adição, o crescimento preferencial no decorrer do plano (001) da estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ favorecerá o processo de conversão do glicerol, devido à ser o plano mais estável para oxidação do Gli.

Pelo zoom (Figura 12b) realizado na região ($2\theta/\theta$) de $17,5^\circ$ a $19,5^\circ$, correspondente ao plano principal (001) da estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, foi possível constatar um deslocamento para valores menores do material RNC2 e para valores maiores o RNC1 em comparação aos RNC3 e RNC4. Estas ocorrências são indícios de formação de ligas metálicas (Rh-Ni) ou inserção de Rh à estrutura do Ni(OH)_2 (Rh-O-Ni) (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

De acordo com a equação de *Debye-Scherrer* e a equação para cálculo de tamanho de cristalito (Eq. 18) foram encontrados os valores de parâmetros de rede para

Ni_xRh_{1-x}/C, os quais foram indicados na Tabela 3. As variações dos valores foram associadas à presença de mais de uma fase cristalina, em especial à predominância da hexagonal compacta advinda da incorporação do Rh à estrutura cristalina do Ni(OH)₂ (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Tabela 3 - Valores de distância, parâmetro de rede e tamanho de cristalito para os materiais estudados.

Amostra	2θ/θ (graus)	d (Å)	a_{hkl} (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
RC	41,041	2,199	0,3809	5,33
	18,628	4,763	0,4763	21,48
NRC1	35,545	2,526	0,3572	12,75
	41,041	2,199	0,3809	5,27
NRC2	18,433	4,813	0,4813	17,01
	35,462	2,531	0,3579	14,60
	40,819	2,210	0,3828	8,32
NRC3	18,563	4,780	0,4780	19,44
	35,545	2,526	0,3572	17,01
	43,805	2,067	0,3580	12,48
NRC4	18,578	4,776	0,4776	14,60
	35,565	2,524	0,3569	14,60
NC	43,570	2,077	0,3597	19,97
	33,561	2,670	0,3777	12,75

Fonte: autoria própria.

Os valores presentes na Tabela 3 indicaram que, os tamanhos médios de cristalito calculado para os materiais em estudo aumentaram em relação ao valor obtido para o eletrodo RC. No entanto, para o aumento da porcentagem de Ni, na estrutura dos materiais modificados, foi verificado que houve uma aproximação do valor obtido para o NC.

Além disso, o empacotamento preferencial e a interação metal-metal e metal-oxigênio é afetado pela formação das ligas Ni-Rh e de Rh-Ni-O, com o aumento da proporção de cada um dos elementos na estrutura, além do tamanho do raio iônico de cada um dos átomos. Para RC o menor valor de tamanho de cristalito pode estar associado à maior interação Rh-Rh em comparação as interações Rh-Ni ou Rh-O. Tais fatos são evidenciados com o aumento de 5,33 nm (RC) para 8,32 nm (RNC2) com a inserção de Ni à estrutura do Rh, ou mesmo do aumento de 8,32 nm (70/30 para Rh/Ni) para 19,97 nm (30/70 para Rh/Ni) com o aumento na proporção de Ni.

Cabe ressaltar que, os volumes de célula unitária de cada um dos materiais estudados foram de: RC = 55,26 Å³; RNC1 = 64,80 Å³; RNC2 = 65,94 Å³; RNC3 = 61,12 Å³; RNC4 = 61,31 Å³. Os quais variaram devido ao raio atômico do Rh (1,83 Å) ser maior que o raio atômico do Ni (1,63 Å). Já o raio iônico do Ni(II) é de 0,69 Å, maior que o do Rh(III) é de 0,67 Å. Além disso, a eletronegatividade do Rh (2,28) é maior que a do Ni (1,91), menores do que a do O (3,44).

Pesquisadores têm utilizado o tamanho médio de cristalito para calcular a área superficial química do Rh, por meio do valor encontrado para o plano principal (111), em $2\theta/\theta = 41^\circ$. Pela equação 21 foi possível estimar as áreas superficiais químicas (CSA) em m² g⁻¹ do Rh e dos materiais modificados por Ni (De Souza *et al.*, 2014).

$$CSA \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = \frac{6000}{\rho Tc} \quad (21)$$

Onde: CSA é a área química superficial; ρ é a densidade do Rh ($12,41 \text{ g cm}^{-3}$); Tc é o tamanho de cristalito obtido pelo DRX para o plano (111).

Para as amostras de Rh (Rh/C) e os de Rh modificados com Ni ($\text{Ni}_x\text{Rh}_{1-x}/\text{C}$) os valores de CSA calculadas indicaram que, com o aumento na proporção de Ni, presente na amostra, há uma diminuição da área correspondente ao sítio de Rh disponível na superfície das amostras. Os valores de CSA encontrados foram de: $90,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RC); $91,74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RNC1); $58,11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RNC2); $38,74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RNC3) e $24,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RNC4).

No entanto, o CSA pode não ser o parâmetro indicativo para os processos catalíticos de valorização do Gli, uma vez que o ideal é o estudo da área eletroquimicamente ativa. Além disso, os átomos presentes na superfície e as interações influenciam na CSA. Para o estudo da eletro-oxidação e dos processos eletroquímicos de superfície são ditos pelos sítios ativos nas amostras.

No mais, os valores de CSA vem como indício da disponibilidade dos átomos de Rh na superfície das amostras em contraposição aos átomos de Ni e da estrutura de Ni(OH)_2 formado, bem como o crescimento preferencial dos materiais modificados pelo plano (001) e em relação ao plano (111), principal do Rh.

**4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS
CATALISADORES NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE
GLICEROL EM KOH**

4.1. Ativação dos catalisadores em KOH 0,10 mol L⁻¹

Os eletrodos estudados (Ni_xRh_{1-x}/C) foram levados à teste de voltametria cíclica à 50 mV s⁻¹ por 20 ciclos para ativação da superfície do eletrodo na presença de OH⁻, as quais serão responsáveis pelos processos de eletro-oxidação do glicerol e de seus produtos. A ativação, também, foi utilizada para a estabilização dos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície dos eletrocatalisadores, as quais podem competir com as reações de eletro-oxidação do Gli, na faixa de potencial de 0,00 – 1,70 V vs. ERH.

A finalidade do estudo, em ampla faixa de potencial, foi para analisar em quais potenciais os metais Rh e Ni encontram-se ativos em KOH e para a formação das espécies eletroativas na superfície de Ni (β -NiOOH e γ -NiOOH). As curvas voltamétricas obtidas para o eletrodo de Rh/C apresentou o perfil predominantemente capacitivo, com o consumo do eletrólito suporte para a formação das espécies H₂ (em baixo potencial) e O₂ (em alto potencial).

Já ao se analisaras curvas obtidas para o eletrodo de Ni(OH)₂/C, não foi evidenciado a evolução das espécies H₂ e O₂. Mas, para os eletrodos advindos da associação do Ni-Rh foram evidenciados os processos de formação das espécies H₂ e O₂, o que indica a eletroatividade catalítica do Rh nos nanocompósitos de Ni-Rh.

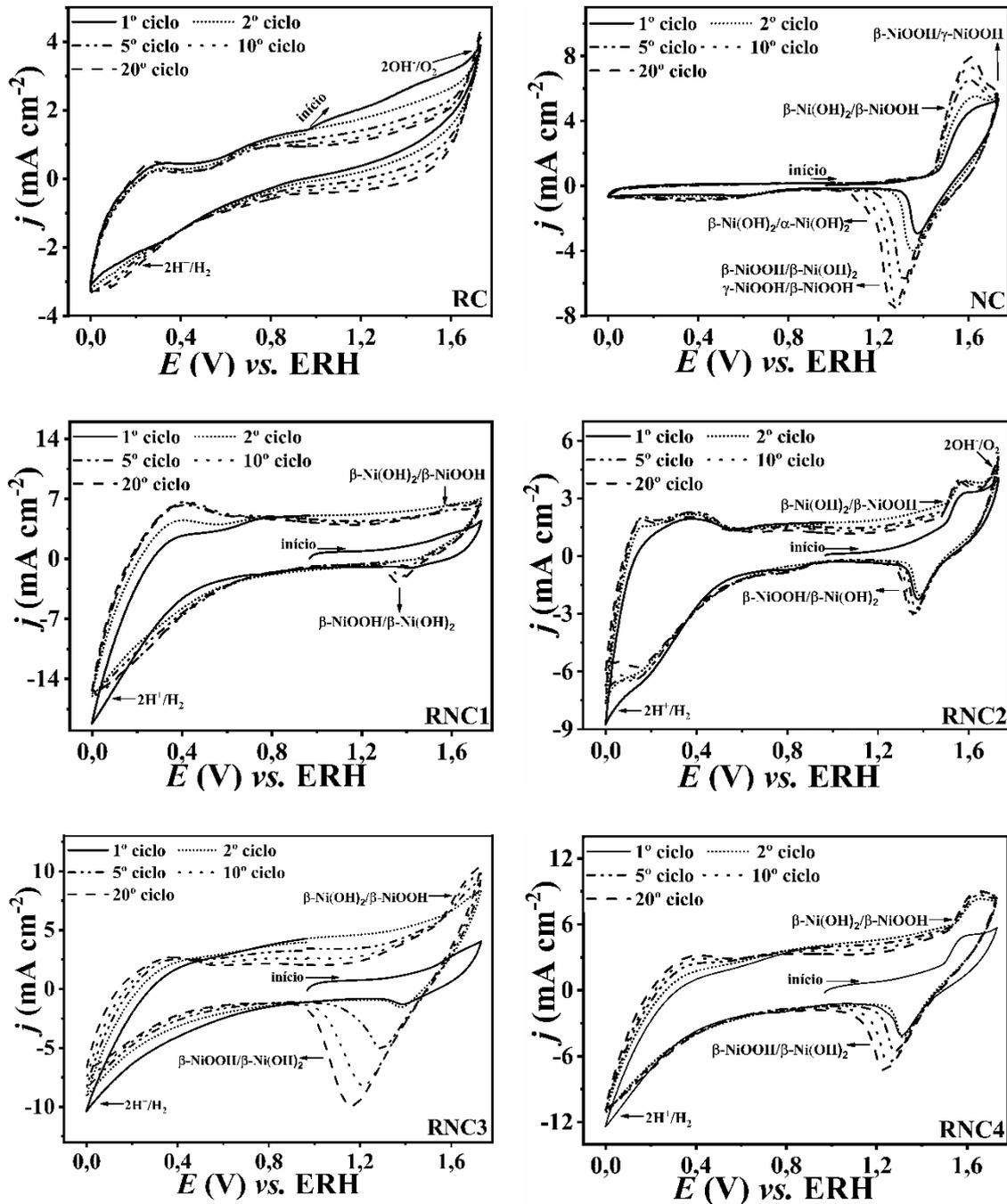
Além disso, é muito importante os processos de desprendimento de oxigênio e hidrogênio sobre a superfície dos catalisadores, devido a retirada das espécies COads, que são inibidores de reação (“venenos”). Os inibidores inativam a superfície dos eletrodos e, assim, comprometem a atividade catalítica do mesmo perante a eletro-oxidação do glicerol (Ahmad *et al.*, 2020; Chino *et al.*, 2019; Sen Gupta e Datta, 2006; Shao e Adzic, 2005).

No entanto, para os eletrodos a base de Ni (exceto o RC), os voltamogramas indicaram processos faradaicos advindo das reações de oxirredução característicos, em potenciais superiores a 1,20 V *vs.* ERH, à conversão do Ni(II) à Ni(III) e Ni(IV). Esse processo redox é associado à formação das espécies β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH e em alto potencial (1,60 V *vs.* ERH) da conversão à espécie γ -NiOOH na superfície do eletrodo. E assim como ocorre para o Rh na geração de O₂ e H₂, este fato, presente nos eletrodos modificados indica a presença do Ni nos nanocompósitos.

A presença dos processos de formação de hidróxido/oxihidróxido de Ni e os processos de OER e HER são de fundamental importância para o estudo de conversão do glicerol, uma vez que são as espécies eletroativas (em especial β -NiOOH) para obtenção de energia e produtos de altos valores comerciais (Fleischmann, Korinek e Pletcher, 1971; Vidotti, Torresi e de Torresi, 2010; Yeo e Bell, 2012), além disso, a espécie responsável pelo processo de evolução de oxigênio em meio básico é o γ -NiOOH (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Pela Fig. 13 foi verificado, também, o comportamento distinto do compósito de RNC3 (Rh e Ni 1:1), que apresentou maior distanciamento entre os picos anódico e catódico de conversão das espécies β -NiOOH e β -Ni(OH)₂. No qual, indica formação das espécies eletroativas a potenciais mais positivos (maiores valores de potenciais), ou mesmo pela junção ou transformação preferencial da espécie γ -NiOOH. A Figura 13 mostra os voltamogramas cíclicos de estabilização (por 20 ciclos voltamétricos) para os eletrodos estudados na ausência do combustível (Gli) em solução aquosa de KOH 0,10 mol L⁻¹.

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos de estabilização eletroquímica obtidos para os eletrodos reportados em eletrólito suporte de KOH 0,10 mol L⁻¹ a faixa de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH a $\nu = 50$ mV s⁻¹.



Fonte: autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos presentes na Figura 13 indicaram que, com o aumento na ciclagem, os eletrodos com maiores proporções de Ni (NC, RNC3 e RNC4) apresentaram aumento nas densidades de correntes de formações de oxihidróxido na superfície de Ni em comparação aos eletrodos com maiores proporções de Rh (RC, RNC1 e RNC2). Este evento pode ser associado aos resultados de DRXs, no qual indicou o Rh na estrutura do Ni(OH)₂, para alta porcentagem de Ni, e não na superfície e a predominância da fase cristalina do Ni(OH)₂. Diferentemente ao que ocorre para os eletrodos com maiores porcentagem de Rh, os quais apresentam Rh⁰ na superfície.

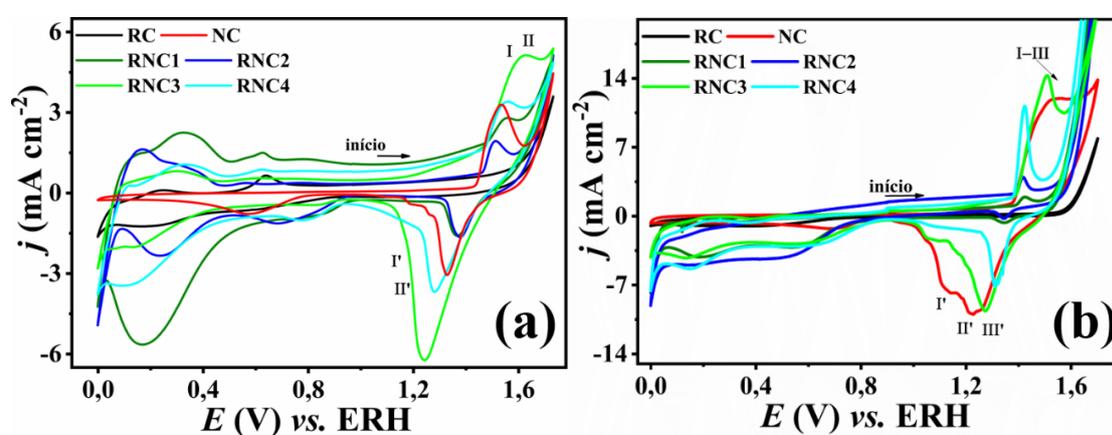
4.2. Respostas eletroquímicas dos catalisadores em KOH 0,10 e 0,50 mol L⁻¹

Os eletrodos preparados pela associação do Rh e Ni, foram levados à caracterização eletroquímica por voltametria cíclica a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em solução aquosa de KOH em concentrações de 0,10 e 0,50 mol L⁻¹ para comparação entre os eletrodos e para análise dos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície em contato com OH⁻. Cabe ressaltar que, todos os eletrodos tiveram a superfície ativada eletroquimicamente nas respectivas concentrações de KOH, porém foi mostrado e discutido, no tópico 4.1, apenas em KOH 0,10 mol L⁻¹.

O estudo eletroquímico, em meio básico, fundamenta-se, principalmente, na formação de espécies eletroativas na superfície dos eletrodos. Especialmente para os eletrodos que contém Ni em sua constituição, uma vez que a OH⁻ presente e os compostos MOH e MOOH são os responsáveis pela oxidação do Gli e nas OER (Casella *et al.*, 1993; El-Shafei, 1999; Fleischmann, Korinek e Pletcher, 1971; Yeo e Bell, 2012). A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos, advindo da associação entre Rh e Ni suportados sobre substrato de carbono, em KOH

0,10 mol L⁻¹ (Fig. 14a) e 0,50 mol L⁻¹ (Fig. 14b) em faixa de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos reportados a intervalo de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em (a) KOH 0,10 mol L⁻¹ e em (b) KOH 0,50 mol L⁻¹ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C.



Fonte: autoria própria.

Pelos voltamogramas cíclicos foi constatado que, os eletrodos na presença de KOH, apresentam perfis voltamétricos semelhantes, mesmo com o aumento na concentração da base. No entanto, ao se comparar as curvas voltamétricas observa-se que, com o aumento na concentração da base, há uma preferência (exceto para o eletrodo NC) da oxidação do eletrólito (em OER) em comparação aos processos eletroquímicos de formação de NiOOH.

Além disso, os voltamogramas cíclicos indicaram melhor divisão dos processos que ocorrem na superfície do NC, com o aumento da concentração da base (Fig. 14b), o

qual apresentou três picos de redução, com distanciamento menor entre os picos em comparação com os presentes na Fig. 14a (KOH 0,10 mol L⁻¹).

Os voltamogramas cíclicos indicaram, também, o favorecimento das reações faradáicas de OER, HER e oxidação da superfície de Ni, os quais apresentaram maior densidade de corrente em comparação aos eventos evidenciados nas curvas da Fig. 14a em KOH 0,10 mol L⁻¹. Os maiores valores de densidade de corrente obtidos para KOH 0,50 mol L⁻¹, em relação àqueles em KOH 0,10 mol L⁻¹, indica que os materiais em estudos são promissores para reações de evolução de oxigênio pela quebra de água em KOH com concentrações iguais ou superiores a 0,50 mol L⁻¹, as quais serão melhores investigadas e apresentadas no capítulo 6.

Pelas curvas voltamétricas (Fig. 14) foi constatado o surgimento dos picos correspondentes à transformação da superfície do Ni, cujas reações são de: i) oxidação para as espécies β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH e β -NiOOH/ γ -NiOOH (sobrecarga, $E > 1,60$ V vs. ERH) com Ni variando o nox de 2+ a 6+; e ii) a redução de γ -NiOOH/ α -Ni(OH)₂, com Ni variando o nox de 6+ a 2+. O qual pode ser estabilizado ou não pela presença do Rh na estrutura do NiOOH, semelhantemente à inserção do Fe(III) que estabiliza a estrutura do NiOOH, em especial à nox elevado (Ni⁺⁶) (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Uma das maneiras de avaliar a estabilidade das espécies formadas é por meio dos potenciais de picos anódicos e catódicos, os quais indicam se há irreversibilidade redox do sistema. Ademais, o valor do potencial de formação da espécie dita qual é a energia necessária para aquele evento ocorrer. Diante disso, foram sumarizados na Tabela 4 os valores do potencial de pico anódico (E_a) e o potencial de pico catódico (E_c) e a razão entre os dois obtidos para os voltamogramas em KOH 0,50 mol L⁻¹ e KOH 0,10 mol L⁻¹.

Tabela 4 - Valores de potenciais de picos anódicos e catódicos e razão entre eles, obtidos para os materiais em estudo correspondente ao processo de oxidação de Ni em KOH 0,10 mol L⁻¹(*) e KOH 0,50 mol L⁻¹(**).

Eletrodo	Potencial de pico anódico (Ea) / V	Potencial de pico catódico (Ec) / V	Razão entre Ea/Ec
NC	1,534*	1,326*	1,157*
	1,559**	1,227**	1,270**
RNC4	1,561*	1,280*	1,219*
	1,422**	1,310**	1,085**
RNC3	1,627*	1,241*	1,311*
	1,508**	1,273**	1,185**
RNC2	1,512*	1,377*	1,098*
	1,418**	1,342**	1,057**
RNC1	1,558*	1,365*	1,141*
	1,425**	1,344**	1,060**

Fonte: autoria própria.

Os valores de potenciais, e a razão entre Ea e Ec, indicaram que, a inserção do Rh na estrutura do Ni proporcionou melhoras nas respostas eletroquímicas do NC, em especial para a reversibilidade redox das espécies de Ni(OH)₂/NiOOH, que são formadas na superfície dos materiais a base de Ni. Fato este que, é devido à associação e estabilização da estrutura NiOOH pelo átomo de Rh(III) (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Após tais análises, foram estudadas as respostas eletroquímicas dos eletrodos frente ao Gli em meio alcalino (solução aquosa de KOH).

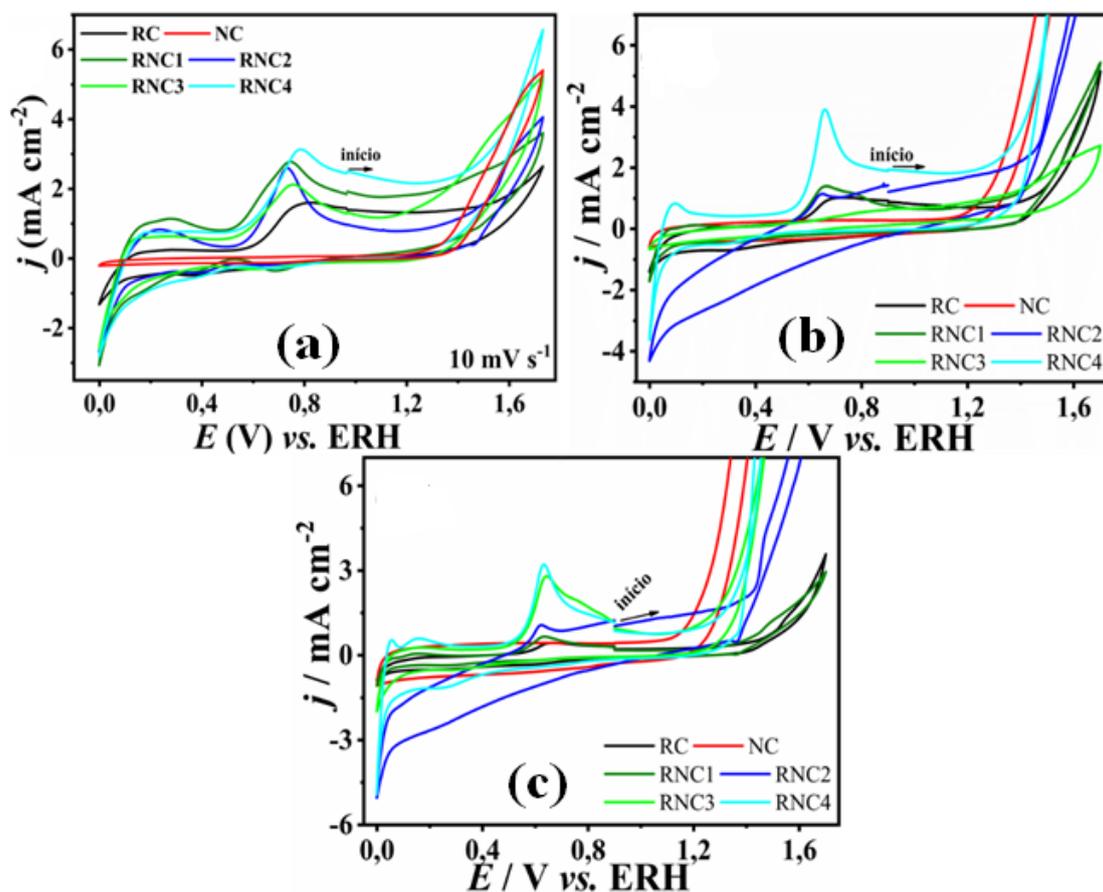
4.3. Respostas eletroquímicas dos catalisadores na presença do Gli

Com a finalidade de analisar as atividades catalíticas dos eletrodos para a conversão do Gli, em especial, na obtenção de produtos de alto valor agregado, foram realizados os testes eletroquímicos na presença de Gli 0,05 mol L⁻¹ (em KOH 0,10 mol L⁻¹) (Fig. 15a), Gli 0,25 mol L⁻¹ (em KOH 0,50 mol L⁻¹) (Fig. 15b) e KOH 0,50 mol L⁻¹ contendo Gli 0,10 mol L⁻¹ (Fig. 15c). Nos voltamogramas cíclicos presentes na Fig. 15a-c foram observados perfis predominantemente faradaicos com os processos de conversão de Gli nas superfícies dos eletrodos e entre as lamelas de NiOOH.

As curvas voltamétricas indicaram duas regiões distintas de eletro-oxidação do Gli, as quais apresentaram predominância da atividade catalítica de Rh com as reações ocorrendo na superfície do eletrodo (região I, $E < 0,90 \text{ V vs. ERH}$) e de Ni, com o consumo ou não, da camada de NiOOH formada (região II, $E > 0,90 \text{ V}$), como mostrado na Figura 15. Os dois momentos de oxidação do Gli foram constatados pela presença de dois picos de oxidação proveniente das atividades catalíticas dos respectivos materiais.

Em suma, o eletrodo RC apresenta pico de oxidação do Gli na região I ($E = 0,0$ a $0,90 \text{ V vs. ERH}$) e ausência na região II. Já para NC, na região I não apresenta picos de formação das espécies eletroativas e nem para HER, apenas maior corrente capacitiva com aumento da concentração da base, em contraponto, na região II há a presença de pico de oxidação, indicando a atividade catalítica deste material. A Figura 15 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito suporte (KOH) na presença do Gli com variações nas concentrações de ambos.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos reportados a intervalo de potencial de 0,00 a 1,70 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em (a) Gli 0,05 mol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹; em (b) Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ e em (c) Gli 0,10 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C.



Fonte: autoria própria.

Com a presença de Gli, em baixas concentrações, não foi constatado a presença de picos de redução para os materiais a base de Ni, em alto potencial, o que sugere a ocorrência da oxidação do mesmo no interior das lamelas de NiOOH com o mecanismo de oxidação, neste caso, análogo ao que foi estudado por El-Shafei (1999). Portanto, a

oxidação do Gli em NiOOH ocorre pela via “direta” (com baixa concentração de Gli) e sem o consumo da camada de NiOOH (Casella *et al.*, 1993).

No entanto, ao se aumentar a concentração da base e do Gli, foi observado a ocorrência da oxidação do Gli com a presença dos picos de oxidação e redução do Ni, o que pode ser associado ao mecanismo “indireto” estudado Fleischmann e colaboradores (1971), representada na Eq. 4, com o consumo da camada de NiOOH para a formação de Ni(OH)₂ e produtos.

Pelas curvas voltamétricas dos eletrodos tanto na ausência e quanto na presença do Gli em KOH foi constatado que o eletrodo RNC4 (em azul ciano) foi o material que apresentou maior valor de densidade de corrente, tanto no eletrólito suporte quanto para a conversão do Gli, em todas as concentrações estudadas. Entretanto, os eletrodos serão melhores investigados nas respectivas regiões, separadamente, e apresentados nos capítulos 5 e 6.

Diante dos resultados eletroquímicos analisados em KOH na presença e na ausência do Glicerol, os eletrodos serão avaliados frente à KOH 0,10; 0,50 e 1,00 mol L⁻¹ e Gli 0,05; 0,10; 0,25 e 0,50 mol L⁻¹ para produção eletroquímica de produtos, e no processo de evolução de oxigênio utilizando glicerol, uma vez que foi evidenciado tais propriedades para os eletrodos estudados.

Os resultados, então, serão apresentados no capítulo 5, com a modificação de Rh/C por Ni e oxidação do Gli para produtos; e no capítulo 6, cujo estudo será para eletro-oxidação do Gli para OER e produtos de alto valor agregado. Com a escolha dos melhores eletrodos e as melhores proporções [base]/[Gli] para cada uma das aplicações, bem como, os produtos principais obtidos pela ação catalítica de cada um dos materiais.

5. ESTUDO DA REAÇÃO DO GLICEROL SOBRE Rh-Ni A BAIXOS POTENCIAIS

5.1. Introdução à aplicação de Rh em ROG

O uso de catalisadores a base de Rh em ROG vem como alternativa da substituição de alguns metais preciosos, como apresentado no referencial teórico, no capítulo 1, do presente trabalho. O Rh vem se destacando na conversão do Gli, em especial nas últimas décadas, devido a baixo valor de potencial de oxidação do Gli, maior resistência a inibidores catalíticos, tanto em baixo potencial quanto em alto potencial (Lam *et al.*, 2016; Moreira *et al.*, 2022).

Estudos indicaram melhoria nas propriedades eletroquímicas e de conversão do Gli quando há associação de metais preciosos com metais não preciosos, como o Ni, por exemplo. A associação faz com que haja um sinergismo entre os constituintes, mantendo as propriedades individuais, porém com melhora nas respostas de conversão do Gli, aumentando principalmente a seletividade e a proporção de moléculas contendo C2 e C1 (Antolini, 2019; Ashok e Kumar, 2020; Houache *et al.*, 2018; Inoue *et al.*, 2018; Lam *et al.*, 2016; Velazquez-Hernandez *et al.*, 2019; Zhou, Shen e Piao, 2018).

Como exemplo, Zhou e colaboradores (2018) obtiveram melhoria em ROG com a associação de Ni, Rh e Pt suportados em nanofolhas de grafeno, os quais foram analisados em KOH 0,50 mol L⁻¹ e 0,50 mol L⁻¹ de Gli. Os autores observaram como produto principal AOX e GALD, após 2 h de eletro-oxidação do Gli em potencial -0,40 V vs. ECS (eletrodo de calomelano saturado) (Zhou, Shen e Piao, 2018).

Neste quesito, buscou-se a associação Ni-Rh para eletro-oxidação do Gli (0,05 e 0,25 mol L⁻¹) em KOH (0,10 e 0,50 mol L⁻¹, respectivamente) a faixa de potencial de 0,00 a 0,90 V vs. ERH, e análise dos produtos formados, por CLAE. Os procedimentos utilizados foram os indicados nos tópicos 2.5-2.8, presentes no capítulo 2 do presente trabalho.

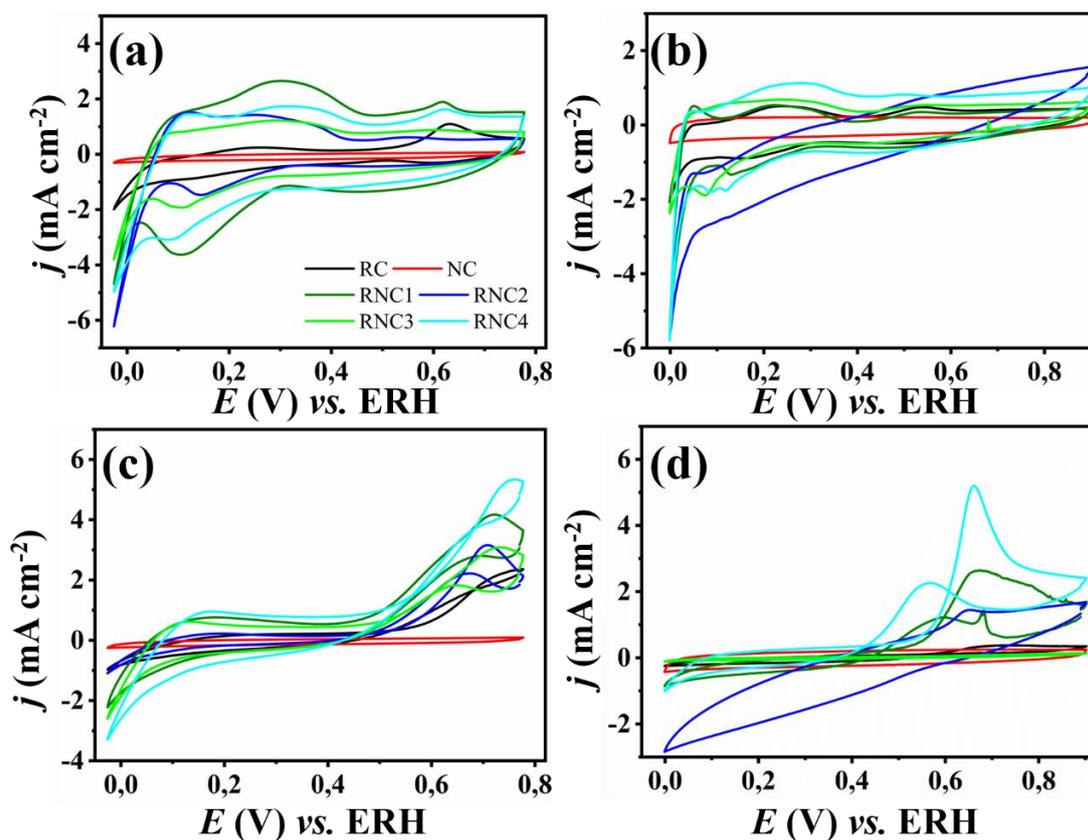
5.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores em meio alcalino

O desempenho eletroquímico dos materiais a base de Rh modificados com Ni foi avaliado em KOH na ausência e na presença de glicerol, com borbulhamento de N₂ para retirada de possíveis contaminantes de oxidantes (O₂, por exemplo), especialmente para a obtenção de produtos de alto valor agregado e sem reações indesejáveis. A Figura 16, mostra as curvas voltamétricas obtidas para os materiais em KOH 0,10 mol L⁻¹ (Fig.16a) e KOH 0,50 mol L⁻¹ (Fig. 16b) na ausência e na presença do Gli 0,05 mol L⁻¹ (Fig. 16c) em KOH 0,10 mol L⁻¹ e 0,25 mol L⁻¹ (Fig.16d) em KOH 0,50 mol L⁻¹ para Ni_xRh_{1-x}/C.

Com o aumento da concentração de KOH e Gli, para as reações superficiais que ocorrem nos materiais advindos da associação Rh-Ni para a faixa de potencial de 0,00 a 0,90 V *vs.* ERH foi constatado que não houve mudança significativa nos valores de densidade de corrente, na ausência e muito menos na presença do Gli. No entanto, há o aumento da corrente capacitiva e da resistência à transferência de carga para RNC2, denotado pelo aumento na inclinação das curvas voltamétricas.

No mais, a grande diferenciação entre as curvas, com o aumento na concentração base e Gli, foram os processos de ativação da superfície do Rh com OH- e a oxidação do Gli que ocorreram em potenciais menores, ou seja, o deslocamento dos picos correspondentes para menores valores de potenciais, ao se comparar o voltamograma em KOH 0,10 mol L⁻¹ (Fig. 16a) e Gli 0,05 mol L⁻¹ (Fig. 16c) com KOH 0,50 mol L⁻¹ (Fig. 16b) e Gli 0,50 mol L⁻¹ (Fig. 16 d), respectivamente. A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos em KOH na ausência e presença do Gli a faixa de potencial de 0,00 a 0,90 V *vs.* ERH.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos reportados em (a) ausência e (c) na presença de Gli 0,05 mol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ e (b) ausência e (d) presença de Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ a intervalo de potencial de 0,00 a 0,90 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C.



Fonte: autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos dos materiais indicaram maiores densidades de correntes para RNC1 e RNC4, tanto na ausência quanto na presença do Gli, para as concentrações de base e Gli estudadas. Além disso, os potenciais de oxidação do Gli em meio alcalino sobre RNC1 e RNC4, também, apresentaram valores mais baixos do que os obtidos para os demais materiais. O destaque maior, durante a realização das

voltametrias cíclicas, foi para o eletrodo RNC4 devido às maiores densidades de correntes e menores potenciais de meia-onda.

Na região I, apresentada na Fig. 16, observa-se que o Ni não mostrou mudanças significativas, de aumento de densidade de corrente, para o processo de conversão eletroquímica do Gli, cujo perfil voltamétrico foi semelhante antes e depois da inserção do combustível no eletrólito suporte (KOH). Já para as curvas obtidas para o Rh/C, tanto na ausência quanto na presença do Gli, demonstraram que o mesmo se encontra ativo nessa faixa de potencial para os processos de oxidação do Gli. Ou seja, os eletrodos modificados, para essa faixa de potencial, tem a contribuição da atividade catalítica apenas do elemento $\text{Rh}^{(\text{III})}/\text{Rh}^0$ presente na estrutura.

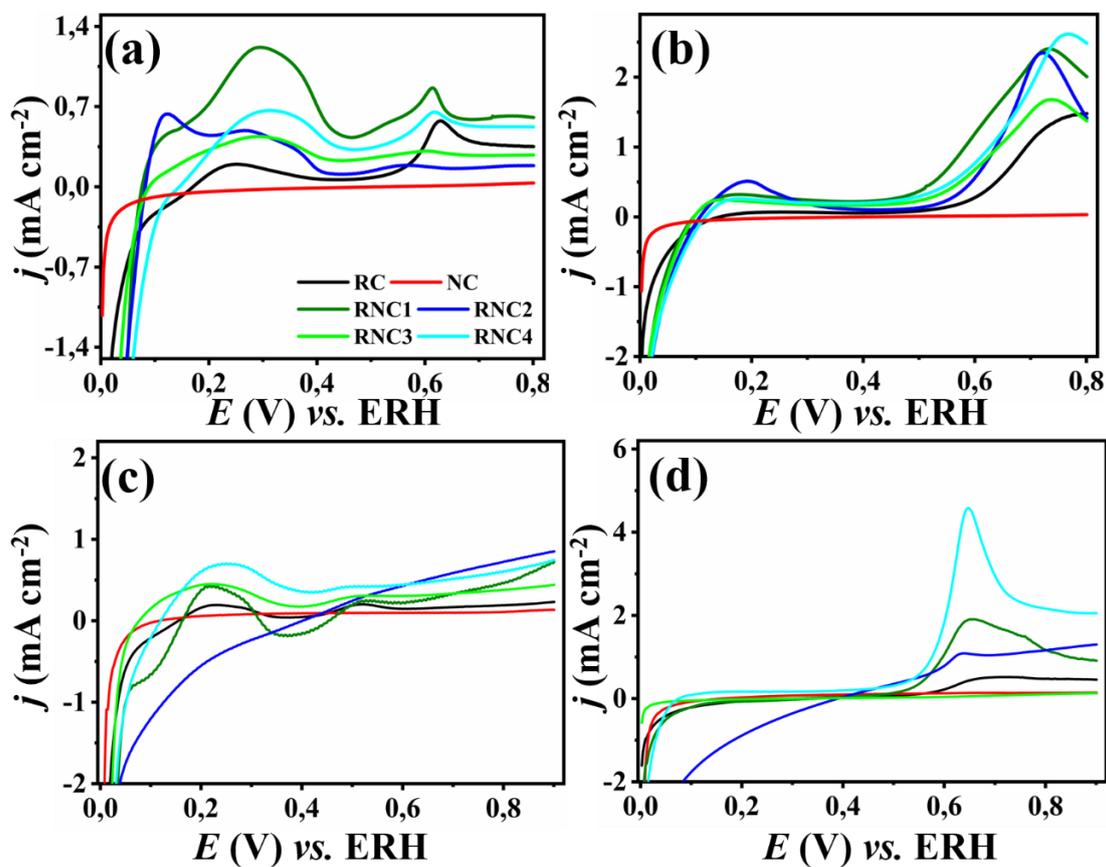
Ao se analisar as respostas eletroquímicas dos materiais de Rh modificados com Ni, tanto na ausência quanto na presença de Gli, foi observado valores de densidades de correntes consideráveis. Em suma, a associação entre os dois metais de transição, resultou na atividade catalítica do Rh com o efeito sinérgico da associação com o Ni, uma vez que há melhorias significativas nas respostas eletroquímicas de eletro-oxidação do Gli sobre os modificados em comparação ao RC e NC, observado principalmente para RNC1 e RNC4, como mostrados na Fig. 16a-d.

Pelo aumento da concentração da base e do Gli em 5x, porém mantendo a proporção de $[\text{base}]/[\text{Gli}]$, foi verificado que o mecanismo de conversão do Gli mantém-se da mesma forma, independentemente da proporção de Rh-Ni e da concentração de base ou combustível para essa faixa de potencial em estudo.

Entretanto, para melhor análise do que ocorre tanto em eletrólito suporte quanto na presença do Gli, foi realizada a polarização em 0,00 a 0,76 V vs. ERH por VL a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. A Figura 17 mostra as curvas voltamétricas lineares reportadas em (a) ausência

e (b) presença de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Gli em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; em (c) ausência e (d) presença de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de Gli em KOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para os materiais de Rh-Ni em faixa de potencial de $0,00$ a $0,76 \text{ V vs. ERH}$.

Figura 17 - Curvas voltamétricas lineares obtidas para os materiais a base de Ni-Rh/C, a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, em (a) ausência e (b) presença de Gli $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (c) ausência e (d) presença de Gli $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

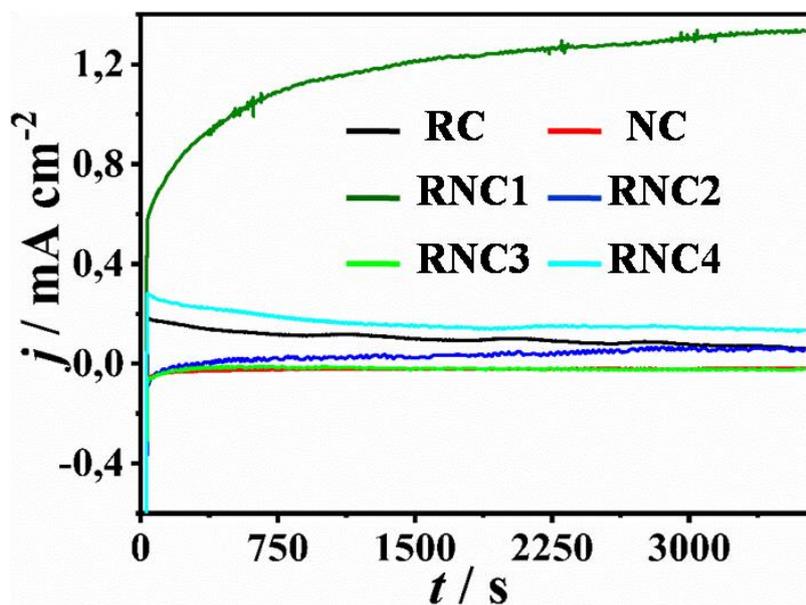
Pelas curvas voltamétricas lineares, presentes na Figura 17, pode constatar que os materiais RNC1 e RNC4 foram os que apresentaram melhores respostas

eletroquímicas durante a conversão de Gli, dentre os materiais em estudo. Os valores de potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) demonstraram que, na presença do Gli (Fig. 17b e 17d), são menores para RNC1 e RNC4. Ou seja, a energia necessária para que o processo ocorra, nesses materiais são menores do que os demais estudados.

Pelas curvas voltamétricas lineares, foi verificado que o RNC1 apresentou melhores respostas eletroquímicas em baixa concentração de KOH e de Gli. Ademais, o RNC4, independentemente da concentração, apresentou atividade catalítica para a conversão do Gli, com valores de densidades de correntes superiores aos demais materiais. No entanto, o desempenho eletroquímico será melhor avaliado por meio da cronoamperometria de eletro-oxidação do Gli.

Portanto, após análise dos voltamogramas e curvas voltamétricas lineares foram realizadas as eletrólises (por cronoamperometria) do Gli, para a obtenção de novos produtos, em potencial de 0,60 V *vs.* ERH em KOH 0,50 mol L⁻¹ na presença de Gli 0,25 mol L⁻¹ durante 3600 s, cujos cronoamperogramas encontram na Fig. 18. Posteriormente aos testes cronoamperométricos foram retiradas alíquotas de cada solução para análise dos produtos formados por CLAE. A Fig. 18 mostra os cronoamperogramas reportados em KOH 0,50 mol L⁻¹ na presença de Gli 0,25 mol L⁻¹ a potencial fixado em 0,60 V *vs.* ERH por 3600 s.

Figura 18 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os materiais à base de Ni-Rh/C a $E = 0,60\text{V vs. ERH}$ na presença do Gli $0,25\text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,50\text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

Pelo cronoamperograma foi constatado que o eletrodo RNC1 foi o que teve maior aumento de corrente, em $E = 0,60\text{ V vs. ERH}$, em comparação aos demais materiais. As potências calculadas, por meio dos cronoamperogramas, foram de RC = $60,12\ \mu\text{W cm}^{-2}$; NC = $14,36\ \mu\text{W cm}^{-2}$; RNC1 = $708,08\ \mu\text{W cm}^{-2}$; RNC2 = $18,37\ \mu\text{W cm}^{-2}$; RNC3 = $13,53\ \mu\text{W cm}^{-2}$; RNC4 = $98,53\ \mu\text{W cm}^{-2}$. Um dos possíveis fatos seria associado à diferença entre as superfícies de contato dos diferentes materiais.

Para a análise do caminho reacional, que cada eletrodo seguiu no potencial em estudo e nas concentrações de base e Gli avaliadas, foram coletadas amostras e levadas à caracterização por CLAE. A porcentagem de conversão de Gli e a seletividade de cada uma das reações, para os produtos formados, foram calculadas seguindo as equações 19 e 20, respectivamente, presentes no capítulo 2 (tópico 2.8).

Cabe ressaltar que, os valores presentes na Tabela 5 não foram calculados segundo os cronoamperogramas e, sim, pelas equações citadas, advindo do volume de 20 μL de solução analisada pelo CLAE e dados de padrões internos. A Tabela 5 mostra a porcentagem de conversão do Gli e a seletividade apresentadas para os produtos formados com o auxílio dos eletrodos.

Tabela 5 - Porcentagem de conversão de Glicerol e seletividade reacional para os produtos formados da reação de eletro-oxidação do Gli 0,25 mol L⁻¹ em KOH 0,50 mol L⁻¹ pela ação catalítica dos catalisadores Rh-Ni.

	%Gli	%AOX	%AT	%AGI	%GALD	%AGO	%AF	%CO₃²⁻
RC	77	0	22,32	19,19	0	0	21,24	38
NC	14,77	45	13,81	15,92	4,95	5,13	0	15,18
RNC1	74,76	4,16	22,12	14,21	0	0	16,31	43,20
RNC2	76,73	0	25,91	17,69	0	0	19,43	36,97
RNC3	17,38	42	20,15	23,06	7,41	7,38	0	0
RNC4	15,80	41	21,58	22,87	7,06	7,49	0	0

Fonte: autoria própria.

Pelos cromatogramas obtidos, e os valores de conversão de Gli e a seletividade, foi constatado que, a corrente proveniente dos voltamogramas cíclicos e lineares advém dos processos capacitivos (formação da dupla camada elétrica) para o eletrodo RNC4 e RNC3. Os quais indicaram a predominância da atividade catalítica do Ni, cujos valores

de conversão de Gli e a seletividades dos produtos formados foram semelhantes ao eletrodo NC.

No entanto, os materiais com alta porcentagem de Rh (RC, RNC1 e RNC2), embora baixos valores de densidades de correntes nos testes eletroquímicos (exceto para o RNC1) apresentaram conversão do Gli de $76,16 \pm 1,22\%$ após 3600 s, como mostra a Tabela 5. Este resultado indica uma conversão alta de Gli sobre a superfície dos electrocatalisadores. Em comparação, Moreira e colaboradores (2022) estudaram a conversão do Gli sobre eletrodos a base de Rh suportados em SnO₂-C para 0,20 mol L⁻¹ de Gli em NaOH 0,10 mol L⁻¹, e constataram a conversão de 30,30% após 4 h.

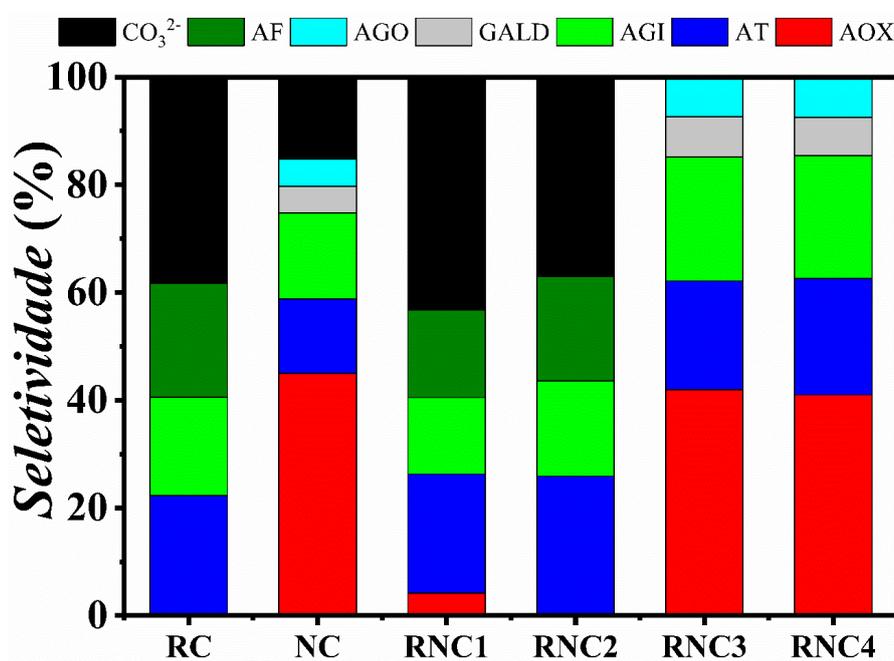
A alta porcentagem de conversão do Gli, pelos catalisadores a base de Rh, pode ser associada às espécies eletroativas de HO radicalar, produzidas pela ação do metal no eletrólito suporte, e dos M-OH formados na superfície dos catalisadores, durante a realização dos testes eletroquímicos. No qual, este evento é confirmado quando foi analisada a solução, por CLAE, após cerca de seis dias deixados apenas na solução de KOH.

As porcentagens observadas para as soluções, após eletro-oxidação do Gli, foram de $76,16 \pm 1,22\%$ sob superfície dos materiais contendo maiores porcentagens de Rh e $15,98 \pm 1,31\%$ sob maiores porcentagens de Ni. Já para as soluções, as quais foram deixadas durante seis dias, à conversão do Gli foi de $13,46 \pm 0,74\%$. Cabe ressaltar que, esse teste de comparação foi realizado por meio dos cromatogramas em fase líquida retirados das soluções em $t = 0$ h, ou seja, as coletas iniciais das amostras.

Para melhor visualização dos dados apresentados na Tabela 5, foi apresentado, em forma de figura, a seletividade dos produtos obtidos sobre a ação dos materiais na eletro-oxidação do Gli, em meio básico. Na Figura 19 é apresentada a seletividade(%)

dos produtos verificados por CLAE, a partir da oxidação do Gli em KOH sob ação das tintas catalíticas em estudo.

Figura 19 - Distribuição dos produtos sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 0,50 mol L⁻¹ + Gli 0,25 mol L⁻¹. Em preto: carbonato, verde oliva: formato; azul ciano: glicolato, cinza: gliceraldeído, verde claro: glicerato, azul: tartronato e vermelho: oxalato.



Fonte: autoria própria.

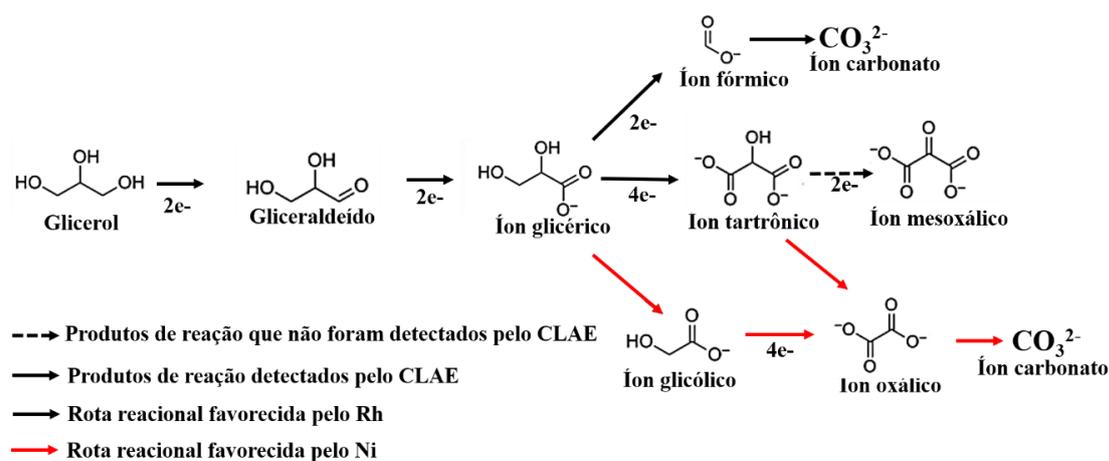
O gráfico da Fig. 19 mostra que, para os materiais contendo maior porcentagem de Rh (RC, RNC1 e RNC2), o produto principal de reação é o carbonato, ou seja, em 0,60 V vs. ERH a rota principal é a conversão total do Gli. Cujá aplicação preferencial será para conversão de energia química em elétrica, com a conversão total do Gli a carbonato. Já para os materiais RNC3 e RNC4 a rota principal é para a obtenção de

produtos com alto valor agregado, uma vez que foi verificada a inibição total da produção de carbonato sob ação dos mesmos.

No mais, os materiais modificados (RNC3 e RNC4) por apresentarem inibição da formação da espécie CO_3^{2-} , durante o processo de eletro-oxidação do Gli, possibilitariam a utilização dos mesmos para a valorização do Gli em produtos de alto valor agregado, sem que haja consumo de energia para a conversão total do Gli. Sendo assim, candidatos promissores para valorização do Gli em baixos potenciais.

Para NC, RNC4 e RNC3 o produto principal foi o ácido oxálico com seletividade de 45, 41 e 42%, respectivamente. Para os eletrodos RC, RNC1 e RNC2, exceto o carbonato, o produto principal foi o ácido tartrônico com seletividade de 22,32; 22,12 e 25,91%, respectivamente. A rota eletroquímica de conversão do Gli encontra-se ilustrada na Figura 20.

Figura 20 - Rota eletroquímica de conversão do Gli sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de $\text{KOH } 0,50 \text{ mol L}^{-1} + \text{Gli } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Figura adaptada de Moreira *et al.*, 2022.

As rotas principais de síntese dos produtos, por meio da eletro-oxidação do Gli em meio básico, dos catalisadores estudados a base de Ni-Rh, foram semelhantes para todos materiais, exceto nas seletividades obtidas a partir do íon glicerato. Para os eletrodos com maiores porcentagens de Ni há predominância na formação do íon oxálico; e para os eletrodos com maiores porcentagem de Rh para o íon fórmico na obtenção de CO_3^{2-} . No entanto, os produtos formados, e a porcentagem de conversão de Gli, bem como a seletividade (%) sob a superfície de Ni indicou ser menos eficiente (para o potencial estudado, 0,60 V vs. ERH) do que sob o Rh.

Cabe ressaltar que, a obtenção de compostos contendo C2 e C1 em sua composição, é um dos quesitos para a escolha de um bom catalisador, além da conversão do Gli e seletividade de um determinado produto (Antolini, 2019). Os ácidos: glicólico, oxálico e fórmico, e o carbonato, são exemplos de produtos que são obtidos pela quebra da ligação C-C e para todos os eletrodos foram constatados pelo menos um desses compostos.

A caracterização dos produtos obtidos mostra que, na faixa de potencial estudada, todos os eletrodos apresentaram-se como promissores para a conversão eletroquímica do glicerol. A utilização do glicerol como combustível em células a combustível, visando à conversão de energia química em elétrica, com destaque maior para o material RNC1, deverá ser testada posteriormente. Os estudos realizados até o momento podem ser considerados preliminares e uma investigação mais aprofundada destes materiais em células a combustíveis e a caracterização dos possíveis mecanismos envolvidos deverá ser objeto de trabalhos futuros.

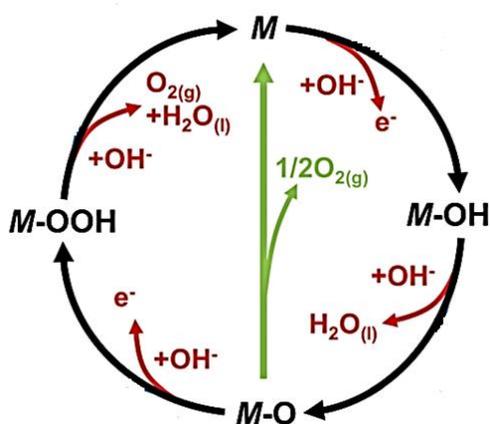
6. CATALISADORES A BASE DA ASSOCIAÇÃO Rh-Ni NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA OER E PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO

Capítulo correspondente aos resultados apresentados ao artigo intitulado por: *Replacing oxygen evolution reaction by glycerol electrooxidation on Rh modified Ni(OH)₂/C for energy-efficient hydrogen production*. Aceito na revista: *International Journal of Hydrogen Energy*.

6.1. Introdução à aplicação de eletrodos de Ni em OER

As reações de evoluções de oxigênio e de hidrogênio tem sido a chave para a economia e geração eficiente de energia, de maneira limpa e renovável (Cano *et al.*, 2018; Du, Sun e You, 2021; Verma, Lu e Kenis, 2019). Além disso, os estudos a cerca de OER, eletroquimicamente sob as superfícies de metais com formação de óxidos, hidróxidos e peróxidos (oxi-hidróxidos), vem sendo apontado como o mecanismo principal para a obtenção de oxigênio molecular (Shin, Xiao e Goddard, 2018; Suen *et al.*, 2017). O esquema de ocorrência da geração de O_2 na superfície de metais, em meio básico, encontra-se ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Ilustração esquemática do mecanismo de OER, em meio alcalino (setas em vermelho), com intermediário M-OOH (peróxido). Em preto: formação das espécies na superfície dos eletrodos.



Fonte: adaptada de Suen *et al.*, 2017.

Neste contexto, um dos metais bastante estudado e utilizado para OER, que apresenta o mecanismo semelhante ao do esquema apresentado na Fig. 21, é o Ni. A

facilidade de produção das estruturas Ni-O, Ni-OH e Ni-O-OH faz, deste metal, um candidato promissor como eletrodo em OER (Du, Sun e You, 2021; Lee *et al.*, 2020; Verma, Lu e Kenis, 2019). Além do mais, a associação Ni e outros metais, em especial os que apresentam estado de oxidação 3+ (Fe, Co, Rh, dentre outros) tem demonstrado uma diminuição da energia necessária para OER (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

O uso de eletrocatalisadores a base de Ni para OER tem sido bastante estudado nos últimos anos, devido às propriedades eletroquímicas do Ni, em especial γ -NiOOH, que tem demonstrado estabilidade e facilidade na evolução de O₂ por reações de oxirredução da ligação Ni-O-OH (Du, Sun e You, 2021; Lee *et al.*, 2020; Verma, Lu e Kenis, 2019; Shin, Xiao e Goddard, 2018). Por meio de espectroscopia Raman, Yeo e colaboradores (2012) constataram que o γ -NiOOH, que é produzido em alto potencial pela conversão do β -NiOOH, é responsável pela alta atividade catalítica do Ni em OER.

Além disso, Shin e colaboradores (2018) constataram que a modificação da estrutura de NiOOH por metais como Fe, Rh, Co, e outros, facilitam a estabilização da estrutura molecular e, conseqüentemente, na evolução de oxigênio. O sobrepotencial (η), onde $\eta = E - E_{eq}$, e $E_{eq} = 1,23 \text{ V}_{vs. NRH}$, necessário para OER diminui de 0,83 para 0,15 V utilizando Rh como modificador. O que o torna um material, modificador, promissor para tal aplicação.

Outra forma de minimizar a energia necessária para a obtenção de OER, por meio da diminuição do sobrepotencial, é por meio da utilização de um reagente “sacrifício”, o qual oxidar-se-á à potencial menor e auxiliará na evolução de oxigênio. Neste contexto, o glicerol vem como alternativa viável para tal aplicação, uma vez que, além de diminuir o sobrepotencial (a depender do eletrocatalisador), as reações de oxidação de glicerol (ROG) possibilitam a obtenção de novos produtos com alto valor econômico.

Diante dos estudos realizados por pesquisadores, e a possibilidade de utilização de catalisadores de Ni(OH)₂/C modificados com Rh, buscou-se o uso de eletrodos do tipo Rh_x{Ni(OH)₂}_y/C (NC, RC, RNC3 e RNC4) para obtenção de novos produtos e na substituição de OER, com reações que apresentam uma diminuição nos valores de sobrepotenciais.

As metodologias utilizadas neste capítulo seguem os tópicos 2.5-2.8 (capítulo 2), cujo o objetivo é o estudo acerca da utilização de 1,00 mol L⁻¹ de KOH e 0,50 mol L⁻¹ de Gli para OER e ROG, e para obtenção de novos produtos foi realizada a cronoamperometria por 3600 s para comparação entre os eletrodos NC, RC, RNC3 e RNC4.

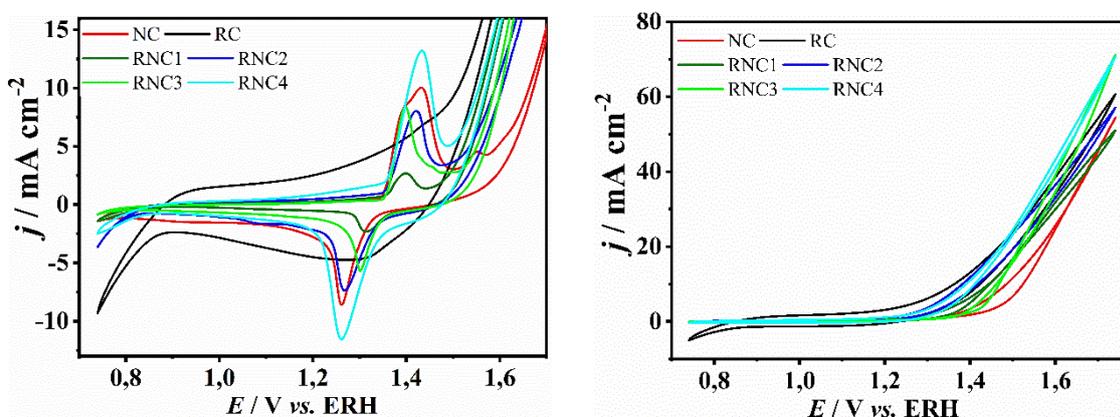
6.2. Desempenho eletroquímico dos eletrodos em meio alcalino

Como apresentado no capítulo 4, com os estudos eletroquímicos dos eletrodos em KOH 0,10 e 0,50 mol L⁻¹, e verificado que, para maiores concentrações de base e Gli, os mesmos apresentaram favorecimento da eletro-oxidação do eletrólito em comparação aos processos eletroquímicos de interesse. Desta forma, os eletrodos foram avaliados em KOH 1,00 mol L⁻¹ para constatar a predominância e melhoria no consumo de KOH para OER e a utilização do Gli 0,50 mol L⁻¹ como reação substituta ao OER.

Portanto, o desempenho eletroquímico dos eletrodos a base de Ni(OH)₂/C modificados com Rh foi avaliado em KOH 1,00 mol L⁻¹ na ausência e na presença de 0,50 mol L⁻¹ de glicerol. Para a retirada de possíveis agentes oxidantes (O₂, por exemplo), na obtenção de novos produtos e avaliação em OER, foi realizado o borbulhamento de N₂ a solução de eletro-oxidação do Gli. A Figura 22, mostra os

voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores na ausência (Fig. 22a) e na presença (Fig. 22b) do Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos reportados em (a) ausência e (b) presença de Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ a intervalo de potencial de 0,76 a 1,76 V vs. ERH e $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos para os eletrodos de Ni-Rh/C.



Fonte: autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos, presentes na Fig. 22, mostraram que os eletrodos que contém Ni apresentaram os picos característicos da conversão das espécies β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH e β -NiOOH/ γ -NiOOH (sobrecarga, $E > 1,60 \text{ V vs. ERH}$) e a redução de γ -NiOOH/ α -Ni(OH)₂, assim como discutido para a Figura 14. No entanto, os potenciais de picos presentes nas curvas em KOH 1,00 mol L⁻¹ foram diferentes daqueles apresentados na Tabela 4, devido ao aumento na concentração da base.

As curvas obtidas para o Ni(OH)₂/C mostraram três picos de oxidação, os quais foram $E_{a1} = 1,396 \text{ V}$; $E_{a2} = 1,433 \text{ V}$ e $E_{a3} = 1,553 \text{ V}$ e os picos de redução, cujos potenciais foram $E_{c1} = 1,262 \text{ V}$ e $E_{c2,3} < 1,200 \text{ V vs. ERH}$ associados às conversões das

estruturas β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH/ γ -NiOOH e γ -NiOOH/ α -Ni(OH)₂ atribuído ao alto estado de oxidação do Ni⁴⁺ (Houache *et al.*, 2018). Conseqüentemente, a incorporação do Rh ao Ni(OH)₂/C deslocou o potencial de oxidação da primeira espécie para valores mais positivos, porém os demais processos ocorreram no mesmo potencial, o que pode ser associado à estabilização da formação das espécies na superfície do Ni (Shin, Xiao e Goddard, 2018). Os valores de potenciais correspondentes aos processos que ocorrem na superfície do Ni encontram-se sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de potenciais de picos anódicos e catódicos e razão entre eles, obtidos para os materiais em estudo, correspondente ao processo de oxidação de Ni em KOH 1,00 mol L⁻¹.

Eletrodo	Potencial de pico anódico (Ea) / V	Potencial de pico catódico (Ec) / V	Razão entre Ea/Ec
NC	1,396	1,262	1,106
RNC4	1,433	1,262	1,135
RNC3	1,399	1,301	1,075
RNC2	1,421	1,267	1,121
RNC1	1,399	1,313	1,065

Fonte: autoria própria.

A Fig. 22b mostra o voltamograma cíclico ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtido para os eletrodos na presença do Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹, alguns apontamentos a serem levadas em considerações: com o aumento no número de ciclos houve uma diminuição mais pertinente nas densidades de correntes para as curvas dos eletrodos contendo maiores proporções de Ni, em comparação aos que contém mais Rh; além

disso, a alta corrente capacitiva nas curvas voltamétricas para o Rh fez com que a densidade de corrente no voltamograma à $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ fosse alta e comparável aos eletrodos modificados, o que explica a menor diferença das densidades de corrente com o aumento no número de ciclos.

Semelhantemente ao que ocorreu com o eletrodo RNC4 na região I, o qual apresentou altos valores de densidades de corrente, porém com baixa conversão do Gli, pode ter acontecido com o RC na região II. Porém, para melhor análise, foram realizadas as curvas lineares para os eletrodos RC e NC e os modificados e, posteriormente, a cronoamperometria, com retiradas das alíquotas para a análise dos produtos formados por CLAE, em Gli $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ após 1 hora de teste.

Para a aplicação do Ni em OER e na oxidação do Gli é muito importante a formação das camadas de hidróxidos e peróxidos sob a superfícies do Ni, em especial as espécies γ -NiOOH, para OER que ocorrem em potenciais acima de $1,50 \text{ V vs. ERH}$ (Trotochaud *et al.*, 2014; Yeo e Bell, 2012) e β -NiOOH, para oxidação do Gli (Fleischmann, Korinek e Pletcher, 1971; El Shafei, 1999). Ademais, a redução do potencial para a produção de tais camadas é benéfico e a associação com o Rh demonstrou tal fato, como indicado na Tabela 6 e Figura 22.

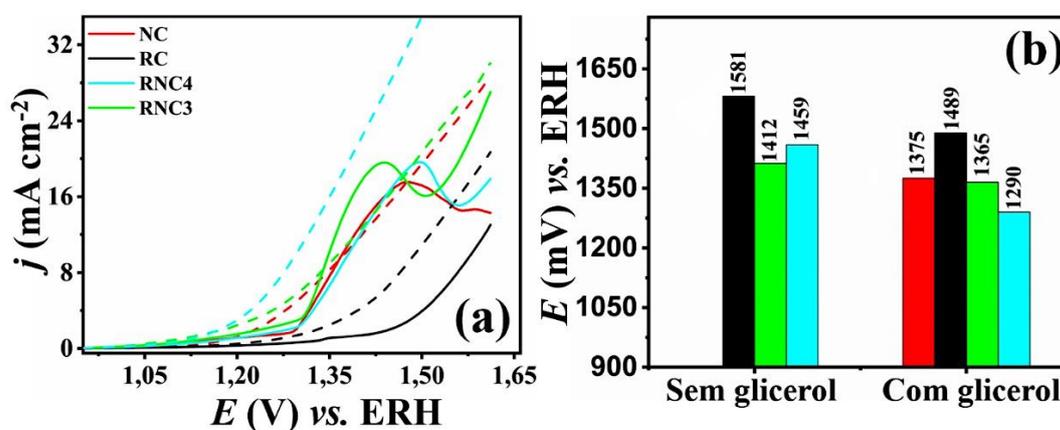
No entanto, alguns parâmetros são analisados na curva de polarização, como o potencial inicial, de meio onda ou de pico que ocorre a oxidação do glicerol ou da água (OER ou HER) e as densidades de correntes dos processos eletroquímicos a determinado potencial fixo. Estas informações auxiliam na identificação da quantidade de energia necessária para que os processos ocorram, uma vez que determinam o valor de potência. Na literatura o valor de potencial à $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, denominado como j_{10} , é

um parâmetro de análise, em curvas lineares realizadas, especialmente, a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, dos potenciais dos eletrodos para OER (Du, Sun e You, 2021).

Para os processos de OER foram avaliados apenas os eletrodos de Ni modificados com Rh, com alta proporção de Ni, uma vez que a espécie de interesse para esta aplicação é o Ni. No entanto, a associação com Rh, assim como ocorre em baixo potencial, provoca melhoria nas propriedades do Ni para tais aplicações.

As curvas voltamétricas lineares dos eletrodos, para OER e oxidação do Gli, foram avaliadas para constatação da energia envolvida no sistema na ocorrência de tais eventos. A Figura 23 mostra as curvas obtidas para os eletrodos na ausência (em linha contínua) e na presença (em linha tracejada) de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de Gli em KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a intervalo de potencial de $0,90$ a $1,70 \text{ V vs. ERH}$ a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 23 - Em (a) curvas voltamétricas lineares obtidas para os eletrodos a base de Ni-Rh/C, a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, na ausência (linha contínua) e presença (linha tracejada) de Gli $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ a intervalo de potencial de $0,90$ a $1,70 \text{ V vs. ERH}$ e em (b) valores de potenciais retirados das curvas lineares em $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: autoria própria.

As curvas voltamétricas lineares (Fig. 23a), assim como o gráfico de potencial (em mV) à $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (Fig. 23b), indicaram que, para OER em meio alcalino, o potencial necessário para a evolução de oxigênio é superior ao obtido na presença do Gli para todos os materiais em estudo. Tal fato pode ser associado à formação da espécie β -NiOOH, responsável pela oxidação do Gli, ocorrer em um potencial menor que a γ -NiOOH, responsável pelas OER (Antolini, 2019; Casella *et al.*, 1993; Du, Sun e You, 2021; Lee *et al.*, 2020).

No entanto, a presença de reagente “sacrifício” como substitutos em OER, ocorre apenas com o intuito de diminuição do potencial de geração de energia por intermédio de reações paralelas, já o uso do Gli vem como alternativa viável, não só para a diminuição do potencial, mas para a obtenção de produtos de alto valor agregado concomitantemente à substituição de OER.

Além disso, o uso dos eletrocatalisadores a base de Ni tem facilitado os processos, com amplo leque de oportunidades e estudos da modificação do Ni, principalmente com metais, M(III), sendo o Rh um dos possíveis modificantes. O sobrepotencial de OER pela incorporação do Rh mostrou-se como um dos mais baixos em comparação ao Fe e Co, os quais foram matematicamente estudados por Shin e colaboradores (Shin, Xiao e Goddard, 2018).

Mesmo com diferença entre o experimental e o teórico que, muitas das vezes, apresentam comportamentos distintos ao serem analisados, principalmente pelas condições e climas, aparatos, solventes, dentre outros. O Rh apresenta-se como um metal ou íon (Rh^{3+}) promissor para a conversão do Gli (resultados presentes no capítulo 5), e como modificante da estrutura de alguns metais preciosos (Pt, Pd, Au) e não-

preciosos (especialmente o Ni) em processos como OER e HER, além de energia e novos produtos (Moreira *et al.*, 2022; Shin, Xiao e Goddard, 2018; Wang *et al.*, 2022).

Para fins comparativos dos resultados apresentados pelos materiais em estudos, de sobrepotencial em j_{10} ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$) com aqueles encontrados na literatura, foram indicados na Tabela 7, os valores de η para OER em KOH 1,00 mol L⁻¹. Além disso, foram indicados os potenciais a j_{10} após a inserção do Gli para os eletrodos modificados.

Tabela 7 - Valores de sobrepotenciais comparativos, para os materiais modificados em estudo com os da literatura, correspondentes à OER para eletrodos a base de Ni em KOH 1,00 mol L⁻¹ e, do presente trabalho, pela utilização do Gli.

Anodo	Solução	Sobrepotencial (η) / mV	Referência
RNC3	KOH 1,0 mol L ⁻¹ / Gli 0,50 mol L ⁻¹	142	Este trabalho
RNC4	KOH 1,0 mol L ⁻¹ / Gli 0,50 mol L ⁻¹	60	Este trabalho
RNC3	KOH 1,0 mol L ⁻¹	182	Este trabalho
RNC4	KOH 1,0 mol L ⁻¹	226	Este trabalho
Fe-Ni(OH) ₂ /NiOOH	KOH 1,0 mol L ⁻¹	200	(Mahala, Sharma e Basu, 2019)
Fe-Ni(OH) ₂ /CB	KOH 1,0 mol L ⁻¹	297	(Liu <i>et al.</i> , 2021)
Ni SAs/Fe-NiOOH	KOH 1,0 mol L ⁻¹	269	(Liu <i>et al.</i> , 2021)
Ni ₃ Se ₄	KOH 1,0 mol L ⁻¹	340	(Anantharaj <i>et al.</i> , 2019)
α -NiOOH/NF	KOH 1,0 mol L ⁻¹	266	(Zhang <i>et al.</i> , 2017)
Te/FeNiOOH-NC	KOH 1,0 mol L ⁻¹	220	(Ibraheem <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: autoria própria, com dados retirados de artigos científicos.

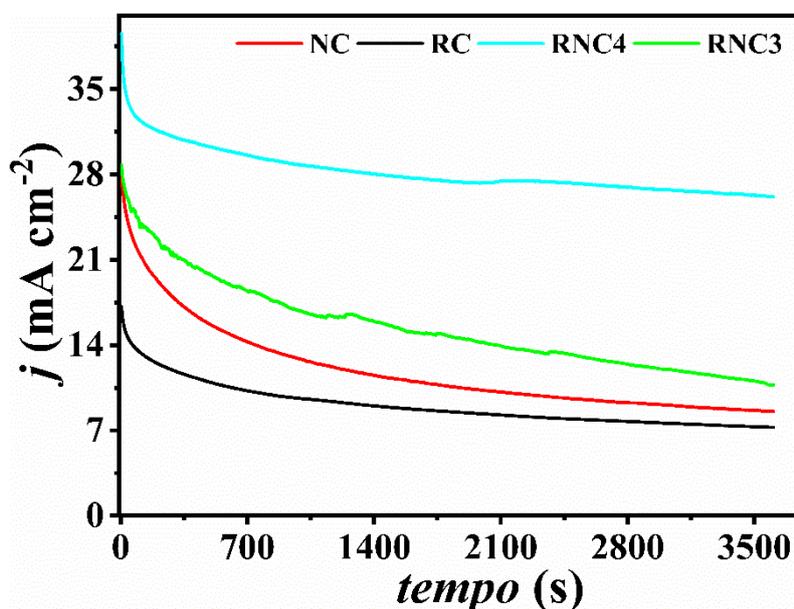
Os valores presentes na Tabela 7 indicam que, as OER sobre as superfícies dos eletrodos a base de Rh-Ni, do presente trabalho, são promissoras em meio alcalino de KOH 1,00 mol L⁻¹, analisados por comparações com a literatura. Entretanto, entre os eletrodos estudados, o RNC3 foi o que apresentou menor valor para OER em comparação aos valores de sobrepotencial retirados da literatura e os avaliados pela associação Ni-Rh.

No entanto, ao se adicionar o Gli, foi constatada uma inversão entre os dois eletrodos (RNC3 e RNC4), o qual, além da diminuição efetiva do potencial, o eletrodo RNC4 foi o que apresentou menor valor de η para ROG. Portanto, estes dados são favoráveis para a OER, mas nada consta, ainda, para a produção de novos produtos que, assim como apresentado no capítulo 5, será melhor investigado por CLAE após a cronoamperometria.

Pela análise dos potenciais, à j_{10} , para soluções contendo Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ foi verificado um aumento significativo nas densidades de corrente e dos potenciais (para valores mais negativos) de oxidação do Gli, em especial à atividade catalítica do RNC4, como indicado na Tabela 7 e ilustrados na Fig. 23. Posteriormente aos testes de voltametria linear, foram realizados os testes de conversão de Gli por meio da cronoamperometria para a obtenção de novos produtos pela oxidação do Gli.

Diante disso, foram indicadas na Fig. 24, as curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrodos a base de Rh e Ni em Gli 0,50 mol L⁻¹ em KOH 1,00 mol L⁻¹ durante 3600 s para o processo de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino para a obtenção de novos produtos em $E = 1,50$ V vs. ERH. Posteriormente à cronoamperometria, foram retiradas as alíquotas das amostras e analisadas no CLAE para verificação dos produtos e a rota de síntese dos mesmos sobre a superfície dos eletrocatalisadores.

Figura 24 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os materiais a base de Ni-Rh/C a $E = 1,50 \text{ V vs. ERH}$ na presença do Gli $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 1,00 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

As curvas cronoamperométricas indicaram que o eletrodo RNC4 foi o que apresentou maior densidade de corrente durante os 3600 s de testes. No entanto, foi verificado que o eletrodo RC apresentou, nesse potencial, correntes inferiores aos NC, RNC3 e RNC4. Tal fato está associado à influência do Ni nos compósitos, onde o Rh encontra-se no interior da estrutura do Ni(OH)_2 , no qual é a espécie responsável para a conversão do Gli.

Porém para a obtenção de novos produtos apenas a densidade de corrente não primordial, uma vez que para o potencial $E = 0,60 \text{ V vs. ERH}$, indicados no capítulo 5 da presente tese, mostraram que, exceto o RNC1 que apresentou alto valor de densidade

de corrente e alta conversão do Gli, os demais eletrodos não seguiram a proporção alta %Gli com alta densidade de corrente.

Para tal análise foram investigados os cromatogramas de fase líquida obtidos para as alíquotas, retiradas após a cronoamperometria do Gli em $E = 1,50 \text{ V vs. ERH}$, com valores de conversão de Gli (Eq. 19) e de seletividade (Eq. 20) sumarizados na Tabela 8 e o gráfico presente na Fig. 25. A Tabela 8 mostra os valores de porcentagem de conversão do Gli e dos produtos formados pela eletro-oxidação em meio alcalino sobre a influência dos eletrocatalisadores estudados.

Tabela 8 - Porcentagem de conversão de Glicerol e seletividade reacional para os produtos formados da reação de eletro-oxidação do Gli $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ pela ação catalítica dos catalisadores Rh-Ni.

	%Gli	%AOX	%AT	%AGI	%GALD	%AGO	%AF
RC	16,70	90	0	10	0	0	0
NC	16,70	1,91	22,43	9,02	34,36	32,27	0
RNC3	23,40	20,14	44,50	17,51	3,40	1,63	12,80
RNC4	23,40	31,50	39,86	14,37	0	5,85	8,42

Fonte: autoria própria.

Pelos cromatogramas obtidos e os valores de conversão de Gli e a seletividade foi constatado que a conversão do Gli sobre o eletrodo RNC4, o qual converteu 23,40% de Gli, e teve como produto principal ácido tartrônico (seletividade, 39,86%). No

entanto, os eletrodos RC e NC, nesse potencial, apresentaram conversão de 16,70% após 3600 s, como mostra a Tabela 8. Mesma proporção de conversão de Gli, porém com mudanças na seletividade dos produtos formados, cujas rotas de síntese serão indicadas na Figura 26.

O diferencial na seletividade dos produtos formados pela conversão do Gli foi devido ao mecanismo de reação que, para o eletrodo NC, há uma interação entre os sítios dos M-OOH e o Gli entre as lamelas, que para essa concentração de Gli (relativamente alta) há o consumo das espécies NiOOH com redução para Ni(OH)₂ de forma “indireta” (Casella *et al.*, 1993), evidenciado pelo pico de redução presente nas curvas voltamétricas do NC e RNC3. No qual, a não formação de mais espécies NiOOH, provoca menores conversões de Gli e seus produtos, evidenciado pela grande mistura de produtos presentes na Tabela 8.

Já para o RC, as espécies M-OH, M-O e M-OOH, formados na superfície do catalisador, são consumidas, além da ativação das espécies OH⁻ no seio da solução, que assim como nos resultados do capítulo 5, há o aumento na reatividade do meio, no entanto, para o alto potencial o OH⁻ reativo é responsável para a OER e não se encontram disponíveis para a oxidação do Gli, por isso a diminuição da conversão em relação aos valores da Tabela 5, em especial na formação de CO₃²⁻, o qual não foi evidenciado nos cromatogramas.

Para os eletrodos advindos da associação Ni-Rh, ocorrem os dois eventos que acontecem nos eletrodos sem modificações, no entanto, a estabilidade do plano (001), o qual foi o preferencial no crescimento da estrutura do tipo Brucita para tais eletrodos (como apresentados nos DRXs presentes no capítulo 3), na conversão do Gli foi o ponto fundamental para a geração de novos produtos e na conversão do Gli, que para esses eletrodos foram 6,70% superior aos eletrodos RC e NC.

Ademais, assim como os testes realizados no potencial menor, as soluções de Gli sem cronoamperometria, porém em repouso por uma semana foram levadas à caracterização por CLAE. Porém, nestes casos não houve a evidência de espécies reativas, como ocorreu na solução KOH utilizado para ativação do RC e adicionado o Gli, o qual não converteu o Gli, possivelmente foram as que participaram das OER. Para todos os eletrodos, a porcentagem após uma semana foram as mesmas, o percentual superior foi pela interação eletrodo/Gli.

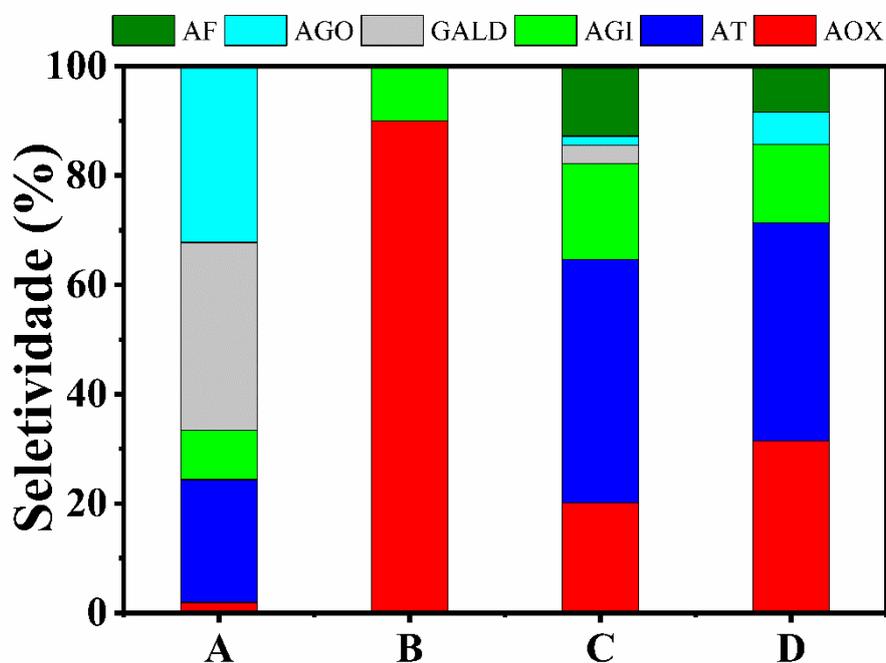
A solução em repouso apresentou %Gli de 14,50, superior àquela apresentada para potenciais menores, para as soluções ativadas utilizando os eletrodos estudados. As demais porcentagens de conversão do Gli foram pelas interações catalisador/Gli, além do tempo necessário para converter o Gli que foram menores quando realiza a cronoamperometria em comparação à espera de uma semana para obter a mesma porcentagem de conversão em OH⁻ ativado. Semelhantemente ao que ocorre com o Gli em potencial menor e sobre a superfície dos catalisadores a base de Ni-Rh.

A %Gli para todos os eletrodos contendo Ni, em alto potencial, foram maiores do que aqueles em baixo potencial, até mesmo para os eletrodos modificados. Este fato enfatiza a entrada do Rh na estrutura do Ni com a diminuição na proporção de Rh no compósito a base de Ni-Rh. O que indica a eletroatividade em altos potenciais do Ni para a conversão do Gli em comparação ao Rh, que é preferencialmente para OER.

Todavia, para melhor visualização dos dados apresentados na Tabela 8, foi apresentado, em forma de figura, a seletividade dos novos produtos em cada catalisador pela eletro-oxidação do Gli em meio básico, semelhante aos dados apresentados no capítulo 5. A Figura 25 apresenta a seletividade (%) dos produtos a partir da oxidação do Gli em KOH utilizando eletrodos advindos da associação Ni-Rh realizados em

concentrações maiores do que da Fig. 19 e em potencial de 1,50 V vs. ERH durante 1 hora de análise.

Figura 25 - Distribuição dos produtos sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 1,00 mol L⁻¹ + Gli 0,50 mol L⁻¹. Em (A) NC, (B) RC, (C) RNC3 e (D) RNC4. Em verde oliva: formato; azul ciano: glicolato, cinza: gliceraldeído, verde claro: glicerato, azul: tartronato e vermelho: oxalato.

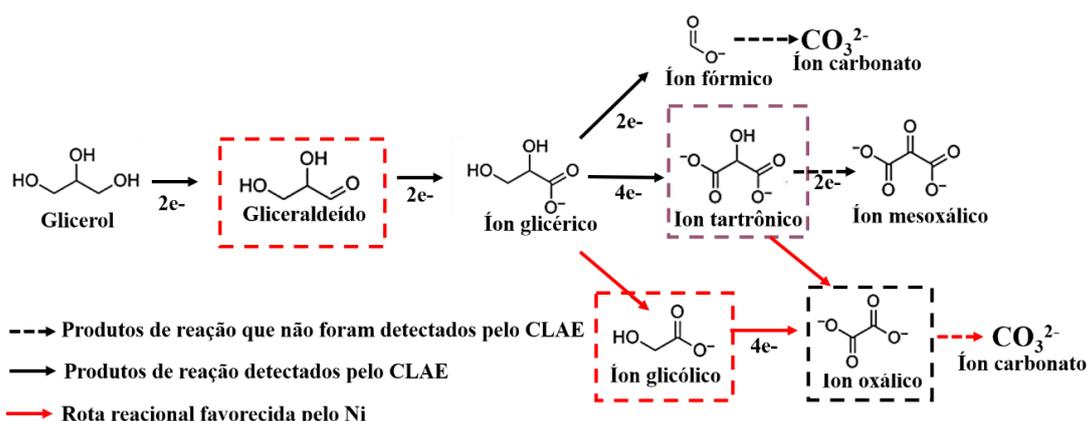


Fonte: autoria própria.

O gráfico da Fig. 25 e os dados da Tabela 8 mostram que, para os eletrodos advindos da associação Ni-Rh o produto principal de reação é o ácido tartrônico, seguindo do ácido oxálico, ou seja, em 1,50 V vs. ERH os eletrodos apresentam rota eletroquímica de conversão do Gli semelhante ao potencial de $E = 0,60$ V vs. ERH, capítulo 5. A única diferença maior foi encontrada para o eletrodo RC.

Portanto, a rota de eletro-oxidação do Gli, em meio alcalino, sobre a superfície dos eletrodos de RC, NC, RNC3 e RNC4 encontram-se ilustrada na Figura 26. A Fig. 26 mostra o caminho reacional adotado para a produção de novos produtos sobre os eletrodos a base de Rh-Ni, cujos produtos principais encontram indicados em linhas tracejadas.

Figura 26 - Rota eletroquímica de conversão do Gli sob diferentes eletrocatalisadores após 3600 s em solução aquosa de KOH 1,00 mol L⁻¹ + Gli 0,50 mol L⁻¹. O retângulo pontilhado mostra o produto principal obtido em cada um dos eletrocatalisadores.



Fonte: Figura adaptada de Moreira *et al.*, 2022.

As rotas principais de síntese de novos produtos, por meio da eletro-oxidação do Gli em meio básico, utilizando os catalisadores estudados a base de Ni-Rh foram semelhantes ao potencial $E = 0,60 \text{ V vs. ERH}$, exceto na formação de íon glicólico (favorecido pelo Ni) e do íon oxálico (favorecido pelo Rh) para a possível posterior obtenção de CO_3^{2-} , o qual não foram constatados pelos cromatogramas de fase líquida.

Os resultados obtidos de seletividade indicaram a inibição total da formação do íon CO_3^{2-} , a alto valor de potencial em comparação aos resultados encontrados em baixo potencial. Além do mais, o favorecimento de produtos de alto valor agregado, sob a superfície dos materiais estudados, vem como alternativa da utilização dos mesmos na valorização do glicerol, sem que haja reações paralelas indesejáveis.

Pela rota eletroquímica de conversão do Gli sobre as superfícies dos eletrodos modificados apresentarem como produto principal o ácido tartrônico (totalmente oxidado, porém sem quebra de ligação), os mesmos apresentaram seletividade para carbono C2 e até C1, em comparação aos não modificados, comparáveis e próximos à porcentagem do AT, seu produto principal. Cujas aplicações tecnológicas são maiores em comparação aos C3.

Portanto, na substituição de OER e na geração de novos produtos, na faixa de potencial estudada, o eletrodo RNC4 apresentou-se como promissor. Cabe ressaltar que, a espécies eletroativas, para a conversão do Gli, presentes no Ni foram produzidos na faixa de potencial em estudo (0,90 a 1,70 V vs. ERH), o que melhorou a eletroatividade do Ni para OER e novos produtos. Diferentemente do capítulo 5, o qual o Ni não apresentou conversão satisfatória para conversão do Gli em comparação ao Rh, nesse potencial ambos apresentaram respostas eletroquímica semelhantes, com %Gli iguais, porém seletividade e rotas diferentes entre si.

7. CONCLUSÃO GERAL

Os materiais sintetizados por síntese assistida por micro-ondas de redução de álcool pela associação entre os metais Ni-Rh sobre a superfície do carbono Vulcan XC-72R apresentaram-se como pós pretos finos e por intermédio do DRX foi constatado a formação do Rh na sua forma metálica, com estrutura cúbica de face-centrada, já para o Ni não foi obtido a forma metálica, porém observado a estrutura hexagonal compacta (do tipo brucita) do composto Ni(OH)_2 para todos os materiais sintetizados.

Os eletrodos modificados pela associação Rh-Ni apresentaram-se em lamelas, semelhante ao NC, porém com o crescimento preferencial sobre o plano (001) da estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que, para o objetivo principal do trabalho, que era o estudo da eletro-oxidação do Gli, foi muito favorável e favorecida pela interação Rh-Ni. Além do mais, pesquisadores constataram que esse é o plano mais estável para o processo de conversão do Gli.

Os testes eletroquímicos na ausência do combustível, em eletrólito suporte KOH 0,10; 0,50 e 1,00 mol L⁻¹, indicaram maiores valores de densidade de corrente nos voltamogramas para os eletrodos modificados em comparação com os RC e NC. Além disso, houve melhoria na reversibilidade redox dos processos que ocorrem com o Ni pela incorporação do Rh, com deslocamento para valores mais negativos da formação da espécie eletroquímica de oxihidróxido/hidróxido NiOOH/Ni(OH)_2 , assim como ocorre com a incorporação do Co e Fe, estudados por outros pesquisadores.

Os testes eletroquímicos realizados em KOH 0,50 mol L⁻¹ na presença do Gli 0,25 mol L⁻¹, em baixo potencial ($E < 0,90 \text{ V vs. ERH}$), sugeriram a obtenção de energia (principalmente pela formação da espécie CO_3^{2-} , evidenciada pela cromatografia em fase líquida) e produtos de alto valor comercial (verificados por CLAE e pela seletividade).

Ademais, tais ocorrências demonstraram que o Rh, na sua forma metálica, e a interação Rh-Ni, foi efetivo para a conversão do glicerol em produtos de alto valor agregado (ácido tartrônico e oxálico, como principais produtos) e na conversão total com liberação de 14 e⁻, para possível aplicação em células a combustíveis. Tais eletrodos apresentaram melhores respostas eletroquímicas, com alta seletividade de produto (>38%) e de conversão do glicerol (~77%).

Os testes eletroquímicos realizados em KOH 1,00 mol L⁻¹ na presença do Gli 0,50 mol L⁻¹ para substituição em OER e na obtenção de produtos com elevado valor agregado demonstraram que o Ni, na forma de Ni(OH)₂, e a interação Rh-Ni, foram efetivos para a conversão do glicerol em novos produtos, cujo produto principal foi ácido tartrônico para RNC3 e RCN4, os quais apresentaram melhores respostas eletroquímicas e seletividade de 41,50% e 39,86%, respectivamente. Além disso, houve diminuição do sobrepotencial para OER com o eletrodo RNC4 apresentando menores valores, de $\eta = 60$ mV, inferior aos estudados e alguns presentes na literatura.

Após os estudos realizados pela associação Ni-Rh foram constatados que, a interação entre os dois metais, possui efeito sinérgico, com melhorias nas respostas eletroquímicas, seletividade, porcentagem de conversão do Gli em duas regiões distintas e com aplicações simultâneas que expandiram o uso dos eletrodos modificados para esses e novos estudos que serão realizados a partir dos testes realizados na presente tese.

Portanto, os eletrodos Ni_xRh_{1-x}/C são efetivos e promissores para a eletro-oxidação do Gli para obtenção de produtos com alto valor agregado em possível aplicação em célula a combustível e na substituição de OER, os quais apresentam potenciais aplicações tecno-científica, inovadoras e conscientes na geração de energia limpa e ambientalmente corretas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmad, M. S.; Cheng, C. K.; Kumar, R.; Singh, S.; Saeed, K. A.; Ong, H. R.; Abdullah, H.; Khan, M. R. Pd/CNT Catalysts for Glycerol Electro-oxidation: Effect of Pd Loading on Production of Valuable Chemical Products. *Electroanalysis* **2020**, 32(6), 1139-1147. DOI: 10.1002/elan.201900611.

Amaniampong, P. N.; Trinh, Q. T.; Varghese, J. J.; Behling, R.; Valange, S.; Mushrif, S. H.; Jérôme, F. Unraveling the mechanism of the oxidation of glycerol to dicarboxylic acids over a sonochemically synthesized copper oxide catalyst. *Green Chemistry* **2018**, 20(12), 2730–2741. DOI: 10.1039/c8gc00961a.

Amaral, P. F. F.; Ferreira, T. F.; Fontes, G. C.; Coelho, M. A. Z. Glycerol valorization: New biotechnological routes. *Food and Bioproducts Processing* **2009**, 87(3), 179-186. DOI: 10.1016/j.fbp.2009.03.008.

Anantharaj S, Subhashini E, Swaathini KC, Amarnath TS, Chatterjee S, Karthick K, Kundu S. Respective influence of stoichiometry and NiOOH formation in hydrogen and oxygen evolution reactions of nickel selenides. *Applied Surface Science* **2019**, 487, 1152-1158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.118.

Antolini, E. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells – Review. *Catalysts* **2019**, 9(12), 980 (28p.). DOI: 10.3390/catal9120980.

Appleby, A. J.; Foulkes, F. R. **Fuel cell handbook**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY, **1988**.

Ash, B.; Nalajala, V. S.; Popuri, A. K.; Subbaiah, T.; Minakshi, M. Perspectives on Nickel Hydroxide Electrodes Suitable for Rechargeable Batteries: Electrolytic vs. Chemical Synthesis Routes. *Nanomaterials* **2020**, 10(9), 1878. DOI: 10.3390/nano10091878.

Ashok, A.; Kumar, A. Ag/Co₃O₄ as an effective catalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *46*(6), 4788-4797. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.118.

Ashok, A.; Kumar, A.; Ponra, J.; Mansour, S.A.; Tarlochan F. Single step synthesis of porous NiCoO₂ for effective electrooxidation of glycerol in alkaline medium. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*(15), J3301-J3309. DOI 10.1149/2.0401815jes.

Badwal, S. P. S.; Giddey, S.; Kulkarni, A.; Goel, J.; Basu, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy* **2015**, *145*, 80-103. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.002.

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* **2009**, *190*(2), 241–251. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.044.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, **2001**. 856 p.

Behr, A.; Eelting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 13-30. DOI: 10.1039/B710561D.

Benipal, N.; Qi, J.; Liu, Q.; Li, W. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *210*, 121–130. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.082.

Bezerra, C. W. B.; Zhang, L.; Liu, H. S.; Lee, K. C.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.; Wang, H. J.; Zhang, J. J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* **2007**, 173(2), 891-908. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.028.

Bockris, J. O. M. The hydrogen economy: Its history. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38(6), 2579-2588. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.026.

Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode-I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochimica Acta* **1966**, 11(8), 1079–1087. DOI: 10.1016/0013-4686(66)80045-2.

Callister, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., **2002**.

Cano, Z.P.; Banham, D.; Ye, S. Y.; Hintennach, A.; Lu, J.; Fowler, M.; Chen, Z. W. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature Energy* **2018**, 3, 279-289. DOI: 10.1038/s41560-018-0108-1.

Casella, I. G.; Cataldi, T. R. I.; Salvi, A. M.; Desimoni, E. Electrocatalytic oxidation and liquid chromatographic detection of aliphatic alcohols at a nickel-based glassy carbon modified electrode. *Analytical Chemistry* **1993**, 65, 3143–3150. DOI: 10.1021/ac00069a032.

Chen, W.; Zhou, Y.; Shen, Y. Product distribution of glycerol electro-oxidation over platinum-ceria/graphene nanosheet. *Electrochemistry* **2019**, 87, 30–34. DOI: 10.5796/electrochemistry.18-00048.

Chino, I.; Hendrix, K.; Keramati, A.; Muneeb, O.; Haan, J. L. A split pH direct liquid fuel cell powered by propanol or glycerol. *Applied Energy* **2019**, *251*, 113323. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113323.

Chu, S.; Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **2012**, *488*, 294–303. DOI: 10.1038/nature11475.

Cifrain, M.; Kordesch, K.V. Advances, aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes. *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 234–242. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.019.

Coutanceau, C.; Baranton, S.; Bitty Kouamé, R. S. Selective electrooxidation of glycerol into value-added chemicals: A short overview. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 100. DOI: 10.3389/fchem.2019.00100.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd ed. New York: Pearson, **2001**.

Da Silva, R. G.; Aquino Neto, S.; Kokoh, K. B.; De Andrade, A. R. Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products. *Journal of Power Sources* **2017**, *351*, 174–182. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.101.

Dai, C.; Sun, L.; Liao, H.; Khezri, B.; Webster, R. D.; Fisher, A. C.; Xu, Z. J. Electrochemical production of lactic acid from glycerol oxidation catalyzed by AuPt nanoparticles. *Journal of Catalysis* **2017**, *56*, 14–21. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.010.

Darowicki, K.; Gawel, L.; Mielniczek, M.; Janicka, E.; Zielinski, A.; Mitzel, J.; Hunger, J. An integral-differential method for impedance determination of the hydrogen oxidation process in the presence of carbon monoxide in the proton exchange membrane

fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45(51), 27551-27562. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.038.

De Sousa, F. P.; Dos Reis, G. P.; Cardoso, C. C.; Mussel, W. N.; Pasa, V. M. D. Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: kinetics and leaching evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4, 1970–1977, DOI: 10.1016/j.jece.2016.03.009.

De Souza, E. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A.; Antolini, E.; Passos, R. R. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta* **2014**, 147, 483–489. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.141.

Delahaye-Vidal, A.; Figlarz, M. Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II. Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling. *Journal of Applied Electrochemistry* **1987**, 17, 589–599. DOI: 10.1007/bf01084134.

Dodekatos, G.; Ternieden, J.; Schünemann, S.; Weidenthaler, C.; Tüysüz, H. Promoting effect of solvent on Cu/CoO catalyst for selective glycerol oxidation under alkaline conditions. *Catalysis Science & Technology* **2018**, 8, 4891–4899. DOI: 10.1039/c8cy01284a.

Du, L.; Sun, Y.; You, B. Hybrid water electrolysis: Replacing oxygen evolution reaction for energy-efficient hydrogen production and beyond. *Materials Reports: Energy* **2021**, 1, 100004. DOI: 10.1016/j.matre.2020.12.001.

Du, H.; Wang, K.; Tsiakaras, P.; Shen, P. K. Excavated and dendritic Pt-Co nanocubes as efficient ethylene glycol and glycerol oxidation electrocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, 258, 117951. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117951.

El-Shafei, A. A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *471*, 89–95. DOI: 10.1016/s0022-0728(99)00235-1.

Fleischmann, M., Korinek, K., Pletcher, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *31*, 39–49. DOI: 10.1016/s0022-0728(71)80040-2.

Fujiwara, N.; Siroma, Z.; Yamazaki, S.; Ioroi, T.; Senoh, H.; Yasuda, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 621–626. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.024.

Galhardo, T. S.; Gonçalves, M.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A. Glycerol valorization by base-free oxidation with air using platinum-nickel nanoparticles supported on activated carbon as catalyst prepared by a simple microwave polyol method. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2018**, *20*, 2075-2088. DOI: 10.1007/s10098-018-1593-4.

Garcia, A. C.; Birdja, Y. Y.; Tremiliosi-Filho, G.; Koper, M. T. M. Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. *Journal of Catalysis* **2017**, *346*, 117-124. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.12.013.

Garcia, R.; Besson, M.; Gallezot, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *127*, 165–176. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00048-8.

Geraldes, A. N.; da Silva, D. F.; Silva, L.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; dos Santos, M. C. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel

cell. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 823-830. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.010.

Gholami Z, Abdullah AZ, Lee K-T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *39*, 327–341. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.092.

Ghosh, S.K.; Saha, R.; Ghosh, A.; Mukherjee, K.; Saha, B. Micellar catalysis on 1,10-phenanthroline promoted chromic acid oxidation of glycerol in aqueous media. *Tenside Surfactants Detergents* **2012**, *49*, 370–375. DOI: 10.3139/113.110204.

Guterman, V. E.; Lastovina, T. A.; Belenov, S. V.; Tabachkova, N. Yu.; Vlasenko, V. G.; Khodos, I. I.; Balakshina, E. N. PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 1307–1317. DOI: 10.1007/s10008-013-2314-x.

Habibi, B. Delvanaz, N. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni-Cu and Ni-Co) nanoparticles in alkaline media. *RSC advances* **2016**, *6*, 31797-31806. DOI: 10.1039/C5RA26006J.

Houache, M. S. E.; Cossar, E.; Ntais, S.; Baranova, E. A. Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 310–319. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089.

Houache, M. S. E.; Hughes, K.; Safari, R.; Botton, G. A.; Barano E. A. Modification of Nickel Surfaces by Bismuth: Effect on Electrochemical Activity and Selectivity toward

Glycerol. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*(13), 15095-15107. DOI: 10.1021/acsami.9b22378.

Houache, M. S. E.; Sandoval, M. G.; Safari, R.; Gaztanaga, F.; Escudero, F.; Hernandez-Laguna, A.; Sainz-Díaz, C. I.; Botton, G. A.; Jasen, P. V.; González, E. A.; Juan, A.; Baranova, E. A. Morphology alteration of nickel microstructure for glycerol electrooxidation. *Journal of Catalysis* **2021**, *404*, 348-361. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.10.010.

Ibraheem S, Li X, Shah SSA, Najam T, Yasin G, Iqbal R, Hussain S, Ding W, Shahzad F. Tellurium triggered formation of Te/Fe-NiOOH nanocubes an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *ACS Applied Material & Interfaces* **2021**, *13*(9), 10972-10978. DOI: 10.1021/acsami.0c22573.

Inoue, H.; Kimura, S.; Teraoka, Y.; Chiku, M.; Higuchi, E.; Lam, B. T. X. Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 18664–18671. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.076.

Jeffery, D. Z.; Camara, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*(8), 1129–1132. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.06.001.

Jokar, M. A.; Ahmadi, M. H.; Sharifpur, M.; Meyer, J. P.; Pourfayaz, F.; Ming, T. Thermodynamic evaluation and multi-objective optimization of molten carbonate fuel cell-supercritical CO₂ Brayton cycle hybrid system. *Energy Conversion and Management* **2017**, *153*, 538-556. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.10.027.

Kim, J.; Momma, T.; Osaka, T. Cell performance of Pd–Sn catalyst in passive direct methanol alkaline fuel cell using anion exchange membrane. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*(2), 999–1002. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.108.

Kiss, A. A.; Ignat, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. *Applied Energy* **2012**, *99*, 146–153. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.04.019.

Klug, H. P.; Alexander, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, **1974**.

Kumar, V., Park, S. Potential and limitations of *Klebsiella pneumoniae* as a microbial cell factory utilizing glycerol as the carbon source. *Biotechnology Advances* **2018**, *36*, 150–167. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.10.004.

Kwon, Y.; Lai, S. C. S.; Rodriguez, P.; Koper, M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: Base or gold catalysis?. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*(18), 6914–6917. DOI: 10.1021/ja200976j.

Lam, B. T. X., Chiku, M., Higuchi, E.; Inoue, H. Rhodium Nanoparticle-Loaded Carbon Black Electrocatalyst for the Glycerol Oxidation Reaction in Alkaline Medium. *Advances in Nanoparticles* **2016**, *5*(1), 60-66. DOI: 10.4236/anp.2016.51007.

Lee, J. G.; Myung, J-H.; Naden, A. B.; Jeon, O. S.; Shul, Y. G.; Irvine, J. T. S. Replacement of Ca by Ni in a Perovskite Titanate to Yield a Novel Perovskite Exsolution Architecture for Oxygen-Evolution Reactions. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*(10), 1903693. DOI: 10.1002/aenm.201903693.

Li, N.; Xia, W. Y.; Xu, C. W.; Chen, S. Pt/C and Pd/C catalysts promoted by Au for glycerol and CO electrooxidation in alkaline medium. *Journal of the Energy Institute* **2016**, *90*(5), 725–733. DOI: 10.1016/j.joei.2016.07.005.

Li, M.; Zhou, M.; Tian, X.; Tan, C.; McDaniel, C. T.; Hassett, D. J.; Gu, T. Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity. *Biotechnology advances* **2018**, *36*(4), 1316-1327. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.04.010.

Liu H, Xu X, Xu H, Wang S, Niu Z, Jia Q, Yang L, Cao R, Zheng L, Cao D. Dual active site tandem catalysis of metal hydroxyl oxides and single atoms for boosting oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *297*, 120451. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120451.

Liu, J.; Zhang, H.; Wang, J.; Zhao, J.; Wang, F.; Miao, H.; Yuan, J.; Hou, S. Performance analysis of a direct carbon fuel cell cogeneration system combined with a two-storage thermoelectric generator. *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, *14*, 3701-3717. DOI: 10.20964/2019.04.32.

Lohmann, F. P.; Schulze, P. S. C.; Wagner, M.; Naumov, O.; Lotnyk, A.; Abel, B.; Varga, Á. The next generation solid acid fuel cell electrodes: stable, high performance with minimized catalyst loading. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 15021–15025. DOI: 10.1039/c7ta03690f.

Mahala, C.; Sharma, M. D.; Basu M. Fe doped nickel hydroxide/nickel oxyhydroxide function as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem* **2019**, *6*(13), 3488-3498. DOI: 10.1002/celc.201900857.

Marchionni, A.; Bevilacqua, M.; Bianchini, C.; Chen, Y. X.; Filippi, J.; Fornasiero, P.; Lavacchi, A.; Miller, H.; Wang, L.; Vizza, F. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C anodes in direct alcohol fuel cells. *ChemSusChem* **2013**, *6*(3) 518–528. DOI: 10.1002/cssc.201200866.

Matsuoka, K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Matsuoka, M.; Ogumi, Z. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*(6), 1085-1090. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.06.002.

McLean, G. F.; Niet, T.; Prince-Richard, S.; Djilali, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27*(5), 507-526. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00181-1.

Moraes, M. C.; Junco, G. G.; Moreira, T. F. M.; Pinheiro, C. J. G.; Olivi, P.; Profeti, D.; Profeti, L. P. R. NiO-promoted Pt electrocatalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors for oxidation of glycerol in alkaline medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*(1), 102922. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102922.

Moreira, T. F. M. (2020) **Electro-oxidação de etanol e glicerol em meio alcalino sob nanomateriais baseados em platina e paládio modificados com ródio**. 188 p. Tese em regime de cotela apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, **2020**.

Moreira, T. F. M.; Bresciani, G. B.; Kokoh, K. B.; Napporn, T. W.; Olivi, P.; Morais, C. Tuning the Tin Oxide-Carbon Composite Support to Deposit Rh Nanoparticles for

Glycerol-to-Carbonate Electro-Conversion. *Journal of the Electrochemical Society* **2022**, 169(9), 094502. DOI: 10.1149/1945-7111/ac908d.

Ong, B. C.; Kamarudin, S. K., Basri, S. Direct liquid fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42(15), 10142-10157. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.117.

Ortega, P. F. R. (2017) **Desenvolvimento e estudo fundamental de novos supercapacitores e dispositivos híbridos para armazenamento de energia empregando líquidos iônicos como eletrólitos**. 140 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, **2017**.

Oshitani, M.; Sasaki, Y.; Takashima, K. Development of a nickel electrode having stable performance at various charge and discharge rates over a wide temperature range. *Journal of Power Sources* **1984**, 12(3), 219-231. DOI: 10.1016/0378-7753(84)80021-X.

Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química* **2013**, 5(4), 516-537. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040.

Qi, J.; Benipal, N.; Liang, C.; Li, W. PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol). *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 199, 494–503. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.06.055.

Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 475–493. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.017.

Ramachandran, K.; Suganya, T.; Gandhi, N. N.; Renganathan, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *22*, 410–418. DOI: 10.1016/j.rser.2013.01.057.

Roquet, L.; Belgsir, E. M.; Leger, J. M.; Lamy, C. Kinetics and mechanism of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*(16), 2387–2394. DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0190-Y.

Sankar, J.; Onyeozili, E. N.; Kalu, E. E. Oxidation of Glycerol with Unactivated Electroless CuNiMoP Catalyst. *ChemEngineering* **2017**, *1*(2), 11. DOI: 10.3390/chemengineering1020011.

Sen Gupta, S.; Datta, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *594*(1), 65-72. DOI:10.1016/j.jelechem.2006.05.022.

Shao, M. H.; Adzic, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*(12), 2415-2422. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.063.

Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 810-853. DOI: 10.1016/j.rser.2014.01.012.

Shin, H.; Xiao, H.; Goddard, W. A. In silico discovery of new dopants for Fe-doped Ni oxyhydroxide ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$) catalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*(22), 6745-6748. DOI: 10.1021/jacs.8b02225.

Simões, M.; Baranton, S.; Coutenceau, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 93(3), 354–362. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.10.008.

Skrzyńska, E.; Ftouni, J.; Girardon, J.-S.; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Paul, J.-F.; Dumeignil, F. Quasi-Homogeneous Oxidation of Glycerol by Unsupported Gold Nanoparticles in the Liquid Phase. *ChemSusChem* **2012**, 5(10), 2065–2078. DOI:10.1002/cssc.201200173.

Soares, L. A.; Morais, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B.; Olivi P. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. *Journal of Power Sources* **2016**, 315, 47-55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.013.

Soloveichik, G. L. Liquid fuel cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014**, 5, 1399-1418. DOI: 10.3762/bjnano.5.153.

Suen N-T, Hung S-F, Quan Q, Zhang N, Xu Y-J, Chen HM. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 337-365. DOI: 10.1039/c6cs00328a.

Trotochaud L, Young SL, Ranney JK, Boettcher SW. Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136(18), 6744-6753. DOI: 10.1021/ja502379c.

Velazquez-Hernandez, I.; Oropeza-Guzman, M.T.; Guerra-Balcazar, M.; Alvarez-Contreras, L.; Arjona, N. Electrocatalytic promotion of Pt nanoparticles by

incorporation of Ni(OH)₂ for glycerol electro-oxidation: Analysis of activity and reaction pathway. *ChemNanoMat* **2019**, 5(1), 68–78. DOI: 10.1002/cnma.201800317.

Verma, S.; Lu, S.; Kenis, P.J.A. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved techno-economics due to low electricity consumption. *Nature Energy* **2019**, 4, 466–474. DOI: 10.1038/s41560-019-0374-6.

Vidotti, M.; Torresi, R.; de Torresi, S. I. C. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias[#]. *Química Nova* **2010**, 33(10), 2176–2186. DOI: 10.1590/S0100-40422010001000030.

Villa, A.; Dimitratos, N.; Chan-Thaw, C. E.; Hammond, C.; Prati, L.; Hutchings, G. J. Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. *Accounts of Chemical Research* **2015**, 48(5), 1403–1412. DOI: 10.1021/ar500426g.

Wang, Y. F.; Luo, X.; Lu, W. J.; Yang, L.; Huang, B.; Li, P. T.; Yang Y. Q. Carbon supported bifunctional Rh-Ni(OH)₂/C nanocomposite catalysts with high electrocatalytic efficiency for alkaline hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47(28), 13674–13682. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.117.

Wang, Y.; Li, L.; Hu, L.; Zhuang, L.; Lu, J.; Xu, B. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: Thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochemistry Communications* **2003**, 5(8), 662–666. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00148-6.

[a] Yang, C.; Cao, W. Q.; Ji, X. F.; Wang, J.; Zhong, T. L.; Wang, Y.; Zhang, Q. In situ fuel phosphorylation facilitates the complete oxidation of glycerol in direct biomass cells. *Renewable Energy* **2020**, 146, 699-704. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.026.

[b] Yang, S.; Chung, Y.; Lee, K. S.; Kwon, Y. Enhancements in catalytic activity and duration of PdFe bimetallic catalysts and their use in direct formic acid fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, 90, 351-357. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.07.034.

[c] Yang, B.; Wang, J.; Zhang, M.; Shu, H.; Yu, T.; Zhang, X.; Yao, W.; Sun, L. A state-of-the-art survey of solid oxide fuel cell parameter identification: Modelling, methodology, and perspectives. *Energy Conversion and Management* **2020**, 213, 112856. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112856.

Yeo, B. S.; Bell, A. T. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(15), 8394–8400. DOI: 10.1021/jp3007415.

Zaidi, S. M. J.; Rauf, M. A. *Fuel cell fundamentals*. In **Polymer membranes for fuel cells**, Springer, **2009**. pp 1-6. DOI: 10.1007/978-0-387-73532-0.

Zalineeva, A.; Baranton, S.; Coutanceau, C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. *Electrochimica Acta* **2015**, 176, 705–717. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.073.

Zhang, J.; Liang, Y.; Li, N.; Li, Z.; Xu, C.; Jiang, S.P. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **2012**, 59, 156–159. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.048.

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* **2012**, *119*, 40–48. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.02.009.

Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Chadderdon, D. J.; Sun, K.; Warsko, K. M.; Li, W. Selective electro-oxidation of glycerol to tartronate or mesoxalate on Au nanoparticle catalyst via electrode potential tuning in anion-exchange membrane electro-catalytic flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 871–878. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.10.018.

Zhang Q, Zhang C, Liang J, Yin P, Tian Y. Orthorhombic α -NiOOH nanosheet arrays: phase conversion and efficient bifunctional electrocatalysts for full water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*(5), 3808-3818. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02788.

Zhou, Y.; Shen, Y.; Piao, J. Sustainable conversion of glycerol into value-added chemicals by selective electro-oxidation on Pt-based catalysts. *ChemElectroChem* **2018**, *5*(13), 1636–1643. DOI: 10.1002/celec.201800309.

Zhou, Y.; Shen, Y.; Xi, J. Seed-mediated synthesis of Pt_xAu_y@Ag electrocatalysts for the selective oxidation of glycerol. *Applied Catalysis: B Environmental* **2019**, *245*, 604–612. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.01.009.