



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS COM
EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA
COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL**

BRUNO DAVID QUIROZ VILLARDI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS
COM EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO
DE ENERGIA COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

BRUNO DAVID QUIROZ VILLARDI

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2023

Fonte de Financiamento: CAPES

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

Como citar:

VILLARDI, B. D. Q. *DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS COM EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL*. 2023. 118 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Villardi, Bruno David Quiroz

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS COM
EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA
COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL / Bruno David Quiroz Villardi;
orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2023.
118 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Célula PEM. 2. Glicose . 3. Oxidação de açúcares. 4.
Platina estanho. 5. Sacarose. I. Oliveira Neto, Almir, orient.
II. Título.

Fonte de Financiamento: CAPES

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

Como citar:

VILLARDI, B. D. Q. **DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS COM EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL**. 2023. 118 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Villardi, Bruno David Quiroz
DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ABASTECIDAS COM
EXTRATO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UMA OPÇÃO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA
COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL / Bruno David Quiroz Villardi;
orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2023.
118 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Célula PEM. 2. Glicose . 3. Oxidação de açúcares. 4.
Platina estanho. 5. Sacarose. I. Oliveira Neto, Almir, orient.
II. Título.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento De Células A Combustível Abastecidas Com Extrato De Cana-
De- Açúcar: Uma Opção Para Geração De Energia Com Menor Impacto
Ambiental

BRUNO DAVID QUIROZ VILLARDI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Almir Oliveira Neto

Versão Original
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2023

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Bruno David Quiroz Villardi

Título: Desenvolvimento De Células A Combustível Abastecidas Com Extrato De Cana-de-Açúcar: Uma Opção Para Geração De Energia Como Menor Impacto Ambiental

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Dedicatória

*It was the best of times, it was the worst of times,
It was the age of wisdom, it was the age of foolishness,
It was the epoch of belief, it was the epoch of incredulity,
It was the season of Light, it was the season of Darkness,
It was the spring of hope, it was the winter of despair,
We had everything before us, we had nothing before us,
We were all going direct to Heaven, we were all going direct the other way.*

*Dedico ao grande Landulfo e ao Fabio "Pica-Pau" (o cara do dossiê) e lembrá-los
"Lasciate ogne speranza, voi ch'intrate".*

agradecimentos

*[Ille ego qui quondam gracili modulatus auena
carmen et egressus siluis, ucina coegi
ut quamuis avido parerent aruá colono,
gratus opus agricolis, at nunc horrentia Martis]*

*In noua fert animus mutates dicere formas
corpora; di, coepis (nam uos mutastis et illas)
aspirate meis primaque ab origine mundi
ad mea perptuum deducite tempora carmen.*

Finalizando os agradecimentos para os realizadores dessa Tese, (não se faz uma sem professores corrigindo o texto), Almir Oliveira Neto, Rodrigo Brambilla de Souza e Júlio Nandenha, o famoso “trio ternura”.

Agradeço também ao trio da biblioteca (Raul Henrique, Célia Uehara e Sérgio Ramos).

A PM de SP pela moralização da bandidagem. Tenho que agradecer também a Octávio de Faria pelos quinze volumes de sua obra principal a Tragédia Burguesa, 7000 páginas que me acompanharam durante os 48 meses.

Aos pagadores de imposto que financiam a CAPES.

“Se as pessoas te louvam por méritos que você não tem, elas vão acabar te acusando defeitos que você não tem também”. (Provérbio Árabe).

E não podemos esquecer que:

“Yo soy yo y mi circunstancia, y si no la salvo a ella no me salvo yo”.

José Ortega Y Gasset

epígrafe

“Dear Bruno:

Remember no man is a failure who has friends,

Thanks for the wings!”

*Em memória dos meus avós: Álvaro Villardi, Maria de Lourdes Puim,
Beatriz Velasques e Adalberto Quiroz.*

A portuguesa Dona Maria José de Barros.

RESUMO

Os carboidratos são amplamente encontrados na natureza e desempenham um papel crucial como fontes de energia. No Brasil, por exemplo, cerca de 16% da matriz energética é proveniente da cana-de-açúcar, nesse contexto, a presente tese propôs uma abordagem inovadora, utilizando células a combustível de líquido direto, abastecidas com extrato de caldo de cana, como uma alternativa viável ao etanol e ao hidrogênio. Essa abordagem oferece vantagens, como melhor logística e diminuição de resíduos como a vinhaça, resultante do processo de obtenção do álcool. O objetivo principal deste estudo foi investigar a oxidação do extrato de cana-de-açúcar em catalisadores de platina e paládio, com o intuito de identificar o metal mais ativo para essa reação. Os resultados revelaram que o catalisador de platina apresentou maior atividade na oxidação dos açúcares, resultando em uma densidade de potência 10 vezes superior à obtida com o paládio. Além disso, a pesquisa avaliou a possibilidade de reduzir os custos de produção das células a combustível e aumentar a atividade por meio da substituição parcial da platina no catalisador por estanho. A adição de estanho no catalisador resultou em um aumento de atividade superior a oito vezes em comparação com a platina pura. A composição Pt₉₀Sn₁₀/C com DPM de 8,7 mW cm⁻² mostrou-se particularmente mais ativa do que outros eletrocatalisadores testados, e, além disso, não foi observada a geração de vinhaça durante a oxidação da solução sintética de caldo de cana na célula a combustível. Os resultados demonstraram que as células a combustível abastecidas diretamente com caldo de cana são plenamente funcionais e representam uma opção promissora para a conversão de caldo de cana (biomassa) em energia, sem a geração de resíduos de vinhaça.

Palavras chave: Glicose, Célula a Combustível PEM, platina, estanho, cana-de-açúcar, oxidação de açúcares.

ABSTRACT

Carbohydrates are widely found in nature and play a crucial role as energy sources. In Brazil, for example, approximately 16% of the energy matrix comes from sugarcane. In this context, the present thesis proposed an innovative approach using direct liquid fuel cells, fueled with sugarcane juice extract as a viable alternative to ethanol and hydrogen. This approach offers advantages, such as better logistical and smaller environmental impact compared to the vinasse generated in the alcohol production process. The main objective of this study was to investigate the oxidation of sugarcane extract in platinum and palladium catalysts to identify the most active metal for this reaction. The results revealed that the platinum catalyst exhibited higher activity in sugar oxidation, resulting in a power density ten times greater than that achieved with palladium. Furthermore, the research evaluated the possibility of reducing the production costs of fuel cells and enhancing their activity by partially replacing platinum in the catalyst with tin. The addition of tin to the catalyst led to an activity increase of over eight times compared to pure platinum. The Pt₉₀Sn₁₀/C composition with MPD of 8.7 mW cm⁻² proved to be particularly more active than other prepared electrocatalysts, and importantly, no vinasse generation was observed during the oxidation of the synthetic sugarcane juice solution in the fuel cell.

The results demonstrated that fuel cells directly fueled with sugarcane juice are fully functional and represent a promising option for converting sugarcane juice (biomass) into energy without generating vinasse waste.

Key words: Glucose, Fuel Cell PEM, platinum, tin, sugarcane, sugars oxidation.

Lista de Figuras

Figura 1: As diferentes fontes de energia utilizadas no Brasil:	20
Figura 2: Esquema dos fluxos de energia termodinâmico ocorrido em uma célula a combustível	27
Figura 3: Tipos de células com classificação por temperatura	30
Figura 4: Eletrodo com membrana prensada	31
Figura 5: Estrutura molecular da membrana Nafion®:.....	33
Figura 6: Esquema das rotas paralelas da oxidação de etanol.....	41
Figura 7: As principais etapas de refino em usina de etanol.....	45
Figura 8: Estrutura da Frutose	50
Figura 9: Estrutura molecular da glicose	52
Figura 10: Estrutura da Sacarose.....	53
Figura 11: Esquema para a preparação de catalisadores pelo método de redução por NaBH ₄ :	57
Figura 12: Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão:...	59
Figura 13: Esquema da trajetória dos raios X difratados.....	60
Figura 14: Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	61
Figura 15: Gráfico de voltametria cíclica de platina:.....	62
Figura 16: Célula utilizada.	64
Figura 17: Esquema de funcionamento da célula.....	65
Figura 18: Curva analítica para quantificação de Frutose.....	66
Figura 19 Curva analítica para quantificação de Glicose	67
Figura 20: Padrão de DRX dos catalisadores Pt/C e Pd/C indicando os planos cristalográficos.....	69
Figura 21: Microscopia eletrônica de transmissão e histogramas com tamanho de partículas contadas para Pt/C e Pd/C.....	70
Figura 22: Os voltamogramas cíclicos de Pt/C e Pd/C em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ sem (curvas pretas) e com caldo de cana 50% (v/v) diluído em solução ácida (azul para Pt/C e cinza para as curvas Pd/C), a v = 10 mV s ⁻¹ de taxa de varredura em temperatura ambiente. .	71
Figura 23: Curvas de polarização e densidades de potência dos eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C como o respectivo ânodo, utilizando soluções de caldo de cana 100% e 50% como combustível em cada experimento a 80° C. Pt/C BASF foi usado como cátodo em todos os experimentos.	73
Figura 24: Imagens do MET dos catalisadores PtSn/C nas composições estudadas, (do lado direito) distribuição de tamanho de partículas de PtSn produzidas pela redução de NaBH ₄ no suporte de carbono.	76
Figura 25: a) Difratogramas de raios X dos catalisadores PtSn/C nas diferentes composições estudadas, b) Deconvolução do pico correspondente ao plano (220) da Pt.	80
Figura 26: Voltametria cíclica de PtSn/C com diferentes proporções em H ₂ SO ₄ a 1,0 mol L ⁻¹ e v = 10 mV s ⁻¹	83
Figura 27: Curvas de polarização e curvas de potência para célula a combustível em diferentes ânodos (ânodo PtSn/C), e cátodo foi BASF em uma solução com mistura dos açúcares (1,5% frutose, 1,6% glicose e 10% sacarose) em água deionizada.....	84
Figura 28: Taxas de consumo dos açúcares (frutose e glicose) na densidade de potência máxima (DPM) em diferentes ânodos obtidos por HPLC	86

Figura 29: Voltametria linear em células de três eletrodos: (a) de uma mistura de açúcares em uma solução aquosa de ácido sulfúrico, (b) Glicose, (c) Frutose e (d) Sacarose..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Maiores produtores de cana-de-açúcar

Tabela 2 Valores de DPM obtidas em células abastecidas por
monossacarídeos

Tabela 3 Tamanho médio das partículas dos catalisadores estudados

Tabela 4 As densidades de potência máximas dos materiais

Tabela 5 Valores dos potenciais de circuito aberto (OCP):

LISTA DE ABREVIATURAS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
~	Aproximadamente
σ	Sigma
μL	Microlitro
μA	Microampere
Å	Ångström
C	Carbono
Célula PEM	Célula a combustível com membrana trocadora de prótons
CFC	Cúbica de Face Centrada
cm	Centímetro
CO	Monóxido de Carbono
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de Raios X
eV	Elétron-volt
H ₂	Hidrogênio
HTPEM	<i>High Temperature Proton Exchange Membrane</i>
JCPDS	<i>Joint Committe on Powder Diffraction Standards</i>
mA	Miliampere
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mV	Milivolt
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
O ₂	Oxigênio
OH	Radical hidroxila
Pd	Paládio
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell.</i>
Pt	Platina
PTFE	Politetrafluoretileno
PtRu	Platina e Rutênio

Pt/C	Platina suportada em carbono
ROH	Reação de Oxidação de Hidrogênio
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
Sn	Estanho
SnO ₂	Dióxido de estanho
SO ₃	Trióxido de enxofre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
	3.1 As Células a Combustível e um Breve Histórico	24
	3.2 Células a Combustível – Definição	25
	3.3 Termodinâmica da Célula a Combustível	26
	3.4 Células PEM	30
	3.4.1 TRANSPORTE DE ÁGUA NO <i>Nafion</i>[®]	34
	3.4.1.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES	34
	3.4.1.2 A reação catódica da célula a combustível PEM	38
	3.4.2 A reação Anódica da célula a combustível PEM	39
	3.5 Células de álcool direto	40
	3.6 Catalisadores para etanol em células a combustível	41
	3.7 Biomassa para Energia: o Etanol	44
	3.8 Células utilizando carboidratos (monossacarídeos)	49
	3.8.1 Células a combustível de Frutose	50
	3.8.2 Células a combustível de Glicose.....	51
	3.8.3 Células a combustível de Sacarose	53
	3.9 Reação de oxidação da glicose	55
4	EXPERIMENTAL	56
	4.1 Síntese dos Eletrocatalisadores	56
	4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores	58
	4.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão	58
	4.2.2 Difração de Raios X	59
	4.2.3 Caracterização eletroquímica.....	61
	4.3 Experimentos de Atividade Catalítica	62
	4.3.1 Extrato de Cana-De-Açúcar Sintético	62
	4.3.2 Atividade Eletroquímica	63
	4.3.3 Células a Combustível de Extrato de Cana-De-Açúcar Direto	63
	4.3.4 Quantificação do Açúcar Consumido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
	5.1 Determinação de metal base para a oxidação de extrato de cana-de- açúcar 68	
	5.2 Materiais Binários para Conversão de extrato de cana-de-açúcar em energia 76	

6	CONCLUSÃO	92
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	93
8	TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS COM AVALIAÇÃO POR PARES 94	
	8.1 Publicado	94
	8.2 Submetido	94
9	REFERENCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Há mil anos, a população mundial era substancialmente menor do que a atual, e sua principal fonte de energia era a biomassa. A madeira e outros recursos de origem biológica eram utilizados para suprir as necessidades de transporte, agricultura, aquecimento e outros processos do cotidiano. Óleo de baleia era fonte de combustível em grande parte das cidades, tanto para iluminação como para aquecimento.

A revolução industrial trouxe consigo um aumento na eficiência da produção, impulsionando o crescimento e a melhoria das grandes cidades. As máquinas térmicas movidas principalmente pelos combustíveis derivados de petróleo, revolucionaram a indústria, o transporte e a vida urbana. Essa transformação teve como efeito a necessidade crescente de mais energia, à medida que as cidades se expandiam e a demanda por eletricidade, aquecimento e mobilidade aumentavam [1].

No entanto, à medida que adentramos o século XXI, tornou-se cada vez mais aparente a importância de diversificar o modelo energético baseado no petróleo e seus derivados, a fim de incorporar outras fontes de energia. Essa diversificação energética busca explorar alternativas que sejam complementares ao petróleo, visando aumentar a segurança energética [2].

A adoção de uma variedade de matrizes energéticas apresenta potenciais vantagens, incluindo a possibilidade de redução nos custos de energia e a capacidade de aproveitar os benefícios específicos oferecidos por cada fonte, levando em consideração as condições locais e os preços de mercado. A diversificação e a transição para fontes de energia alternativas estão intrinsecamente relacionadas a um planejamento e desenvolvimento mais eficiente das grandes cidades, que buscam garantir uma infraestrutura energética sustentável e resiliente [3]. O processo de diversificação e transição energética também está intimamente ligado a um melhor planejamento urbano e desenvolvimento das grandes cidades. As decisões estratégicas relacionadas à seleção de fontes de energia devem considerar fatores como a disponibilidade e viabilidade das fontes de biomassa em determinadas regiões, a infraestrutura

necessária para sua implementação e a integração eficiente com a rede elétrica existente [4].

Adicionalmente, a relação entre a intensidade energética – medida pelo consumo de energia per capita – e os indicadores sociais é notável. Pesquisas têm demonstrado que um maior consumo de energia per capita está associado a um maior consumo de eletricidade per capita, indicando um maior acesso a serviços e infraestrutura energética. Essa relação positiva está ligada a melhorias no desenvolvimento humano [4].

Para exemplificar durante períodos de guerra, as fontes alternativas de energia podem desempenhar um papel crucial em fornecer energia de forma resiliente, segura e independente. Isso reduz a dependência de recursos limitados e sujeitos a interrupções durante períodos de guerra. Fontes alternativas fornecem menor vulnerabilidade a ataques, ao contrário das infraestruturas convencionais (usinas termoelétricas, oleodutos, rotas de transporte ou refinarias de petróleo), as fontes de energia alternativas são geralmente descentralizadas e distribuídas geograficamente. Isso significa que em caso de uma usina ou instalação ser alvo de ataques, a interrupção do fornecimento de energia é menos provável, já que outras fontes podem continuar operando normalmente [5;6].

No conflito Ucrânia-Rússia, a Alemanha sofreu um impacto considerável em indústrias de cadeia produtiva (metal, química e vidro) em curto prazo [7], essas indústrias primárias tiveram produção prejudicada, conduzindo a diminuição de vagas de emprego [8]. Os impactos no fornecimento de energia foram verificados nos preços de alguns produtos nos Estados Unidos, Canadá e Grã-Bretanha e Índia [9]. A eliminação gradual do carvão russo pelo Japão não será possível a curto prazo [10]. Guerras e conflitos internacionais atingem a segurança de demanda de energia e fornecimento de alimentos (efeito cascata) [6].

Com esses cenários (guerra, e outros tipos de conflitos) fontes de energia como a biomassa tem a capacidade de ser alternativa e transformada em biocombustível nos estados sólido, líquido e gasoso, para utilização na geração de energia, além de poder ser convertida em alguns produtos químicos. É amplamente reconhecido que a queima de biocombustível é considerada neutra em relação ao dióxido de carbono, devido à natureza renovável da biomassa [11;12].

Existem dois aspectos fundamentais cruciais para efetiva utilização da biomassa: primeiro, é necessário aprimorar os conhecimentos básicos acerca da composição e das propriedades da biomassa. Em segundo lugar, é imprescindível aplicar esse conhecimento de forma mais avançada, visando a maximização do aproveitamento da biomassa em diversas aplicações [11].

A utilização da biomassa apresenta várias vantagens significativas. Em relação às propriedades da biomassa, destacam-se: altos valores de matéria volátil, hidrogênio, componentes orgânicos estruturais, bem como elementos solúveis em água. Acrescenta também baixos valores de carbono fixado, nitrogênio, enxofre, sílica e baixo teor de elementos perigosos. Essas características trazem uma série de vantagens, tais como a redução da dependência de importações de energia, o estímulo ao desenvolvimento da inovação e da economia, o aumento de oportunidades de emprego e o fomento do desenvolvimento rural. Além disso, a utilização da biomassa contribui para a redução da escassez de energia, possibilitando a expansão de capacidade para gerar energia elétrica [12].

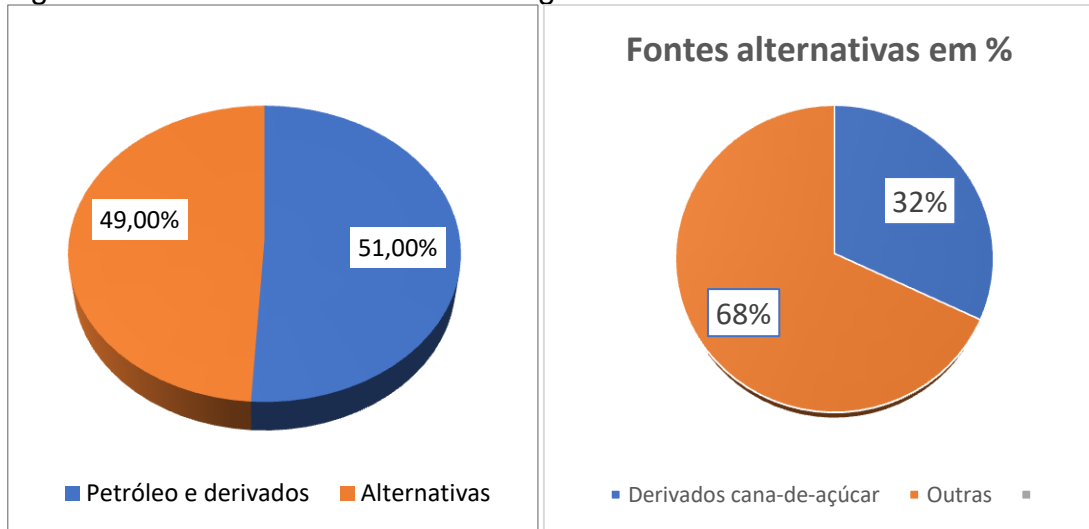
O Brasil, como pioneiro no uso de energia proveniente da biomassa, estabeleceu o Programa Nacional do Álcool, conhecido como Proálcool, por meio do decreto nº 76593 de 1975. Esse programa tinha como objetivo incentivar o mercado de combustíveis automotivos, promovendo a produção de álcool a partir de diferentes matérias-primas, como a cana-de-açúcar e a mandioca. Essa iniciativa contribuiu para a redução da dependência de fontes não renováveis [13].

Os avanços na cultura da cana-de-açúcar de 1975 a 2015 no Brasil como: melhoria do balanço energético (no caso de agricultura é a avaliação da eficiência do plantio), economia de emissão de gases, utilização de água de reuso. Colocaram o programa de bioetanol do Brasil entre um dos mais bem sucedidos [14].

Depois de quase cinquenta anos o Brasil de hoje, possui uma matriz energética diversificada, com destaque para as fontes renováveis, sendo que os derivados da cana-de-açúcar, como o etanol, representam 16% do total da matriz energética [15] de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2020, (Figura 1). No entanto, é importante ressaltar que as fontes renováveis, como a energia eólica, hidrelétrica e solar, embora estejam em expansão no país, ainda não

conseguem suprir completamente a demanda em todo o extenso território nacional.

Figura 1: As diferentes fontes de energia utilizadas no Brasil:



Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional 2020.

Diante disso, é necessário investir em evolução tecnológica e explorar outras fontes de energia renovável. Uma alternativa promissora é a tecnologia das células a combustível, que está voltada para a emergente economia do hidrogênio [13;14]. As células a combustível se tornam viáveis apenas com a melhoria de eletrocatalisadores que são capazes de promover a reação de maneira a promover a geração de corrente elétrica útil, ou seja, a cinética de reação seja favorecida de maneira a transferir o máximo de elétrons da molécula a ser oxidada no menor tempo possível [15;16;17]. No entanto, é possível ampliar o conceito de células a combustível para além do uso de combustíveis convencionais (hidrogênio, etanol e metanol), incluindo a utilização de outros tipos de combustíveis, como os biocombustíveis. Essa abordagem oferece uma alternativa viável e promissora no campo da geração de energia. Inicialmente, as células a combustível do tipo PEM foram desenvolvidas para utilizar hidrogênio puro como combustível, entretanto problemas de armazenamento e de infraestrutura dificultaram seu uso direto. Assim outros combustíveis como etanol, metanol, glicerol e carboidratos (açúcares), têm sido estudados [18].

Nesse contexto, o etanol tem se mostrado uma opção promissora como fonte de energia renovável. Originado da biomassa, como a cana-de-açúcar, o etanol apresenta vantagens significativas em relação aos derivados de petróleo, pois sua queima emite pouco ou nenhum hidrocarboneto. Além disso, é uma alternativa interessante para alimentar as células a combustível, pois possui custos e riscos menores no transporte e armazenamento em comparação ao gás hidrogênio [19;20;21;22].

Apesar de contribuir para a redução da pegada de carbono, o etanol também apresenta desafios ambientais, especialmente em relação à segurança hídrica e contaminação do solo. Durante a produção do álcool, surge um subproduto chamado vinhaça, que é ácido (pH entre 3,5-5) e possui alta concentração de matéria orgânica (demanda química de oxigênio entre 50-150 gL⁻¹) [23]. A disposição inadequada da vinhaça no solo ou em corpos hídricos pode levar à salinização dos solos e alteração nos parâmetros de demanda química de oxigênio e pH de corpos hídricos [24].

A utilização de células a combustível abastecidas por diferentes tipos de moléculas derivadas da biomassa para a conversão de energia, tem despertado interesse significativo [25; 26]. No contexto específico do etanol, surge a questão se existe um candidato alternativo proveniente da mesma fonte de biomassa, que possa substituí-lo, eliminando os riscos ambientais associados à vinhaça. Nesta tese, explora-se o uso do extrato de cana-de-açúcar como uma possível fonte para a obtenção de energia elétrica em dispositivos do tipo célula a combustível. A substituição do etanol pelo extrato da cana-de-açúcar como combustível em células oferece várias vantagens potenciais, como a diminuição de processos do refino (como fermentação, destilação e purificação), menor consumo de água pelas usinas, pode-se contornar os desafios ambientais associados à vinhaça, subproduto gerado durante a produção de etanol, e gerar energia elétrica.

Além disso, a utilização do extrato de cana-de-açúcar como combustível em células pode contribuir para diversificação das fontes de biomassa utilizadas na produção de energia. A cana-de-açúcar é uma fonte abundante e amplamente disponível, principalmente em regiões tropicais, tornando-se uma alternativa promissora para a produção de energia renovável. Ao explorar o potencial energético do extrato de cana, abre-se uma nova perspectiva para a utilização dessa biomassa [27].

No entanto, o uso do extrato de cana como combustível em células também apresenta desafios e aspectos a serem considerados. São necessárias pesquisas adicionais para avaliar a viabilidade técnica e econômica dessa abordagem. A conversão em energia, a estabilidade e a durabilidade do sistema, juntamente com a otimização dos processos de extração e purificação do extrato de cana, são áreas que requerem investigação aprofundada. A pesquisa nessa área é crucial para o avanço e o desenvolvimento de tecnologias de energia limpa baseadas em biomassa.

Esta tese foi realizada na seguinte ordem, primeiro foi a escolha do metal nobre para desenvolver eletrocatalisadores metálicos para atuarem na oxidação do extrato de cana-de-açúcar para obtenção de energia elétrica, no caso foram testados a platina e o paládio. Após avaliações de desempenho eletroquímico, a platina foi selecionada.

Na etapa seguinte, foi adicionado um segundo metal (estanho), assim formando uma liga, e sintetizado em diferentes proporções atômicas. Finalmente assim foi realizada a oxidação do extrato de cana-de-açúcar (composta por glicose, sacarose e frutose).

2 OBJETIVO

O objetivo principal foi converter a biomassa obtida da cana-de-açúcar em energia elétrica sem a geração de vinhaça.

Para atingir esse objetivo, foi utilizada uma célula a combustível com membrana de troca de prótons. Foram necessários estudos de metais para catalisadores para o anodo e para o cátodo, para utilizar o extrato de cana-de-açúcar como combustível.

Foi necessária a seleção desde o metal base, e a busca do entendimento das etapas limitantes da reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 As Células a Combustível e um Breve Histórico

O conceito de célula a combustível remonta ao século XIX, quando o cientista britânico William Grove inventou a primeira célula a combustível em 1839, realizando uma demonstração experimental de um eletrolisador de água¹/célula a combustível onde com hidrogênio e oxigênio gerou eletricidade, em vez de utilizar o dispositivo para produzir hidrogênio e oxigênio por meio de eletricidade [28].

No século XX, os pesquisadores continuaram a aprimorar e explorar as células a combustível. Em 1959, o cientista britânico Francis Bacon desenvolveu uma célula a combustível alcalina, que usava hidróxido de potássio como eletrólito. Essa invenção foi um marco importante no desenvolvimento das células a combustível, pois proporcionava uma operação mais eficiente e uma vida útil mais longa [29].

Durante o programa espacial norte americano, na década de 1960, as células a combustível de hidrogênio-oxigênio foram amplamente utilizadas como fonte de energia para as missões espaciais *Gemini* e *Apolo*. Essas células alimentavam a espaçonave e forneciam eletricidade e água potável para os astronautas. O sucesso dessas aplicações no espaço contribuiu para o avanço das células a combustível e estimulou a pesquisa em outros tipos de células [28].

Uma das tecnologias mais importantes desenvolvidas posteriormente foi a célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Essa tecnologia foi patenteada na década de 1960 [30] e se tornou uma das abordagens mais promissoras para o uso de células a combustível em aplicações automotivas e estacionárias. As PEMFCs usam um eletrólito polimérico que permite a passagem de prótons enquanto obriga o fluxo de elétrons seguir por um circuito externo, resultando na geração de eletricidade.

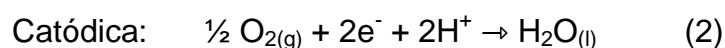
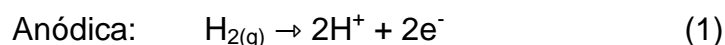
¹ O eletrolisador de água é um dispositivo eletroquímico que utiliza energia elétrica para realizar a eletrolise da água, produzindo hidrogênio e oxigênio.

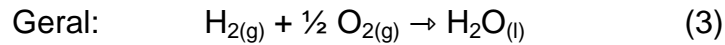
Desde então, houve um progresso significativo no desenvolvimento das células a combustível. Elas são consideradas uma fonte de energia limpa e eficiente, com aplicações potenciais em veículos elétricos, geração de energia estacionária e sistemas portáteis de energia. A pesquisa e o desenvolvimento continuam a buscar avanços para melhorar a eficiência, reduzir os custos e tornar as células a combustível uma opção viável em larga escala para atender às necessidades energéticas globais [31].

3.2 Células a Combustível – Definição

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química diretamente em energia elétrica. Elas são consideradas uma forma avançada de tecnologia de geração de energia, pois oferecem alta eficiência e baixa emissão de gases. Uma célula a combustível é constituída por três componentes essenciais: um ânodo, um cátodo e um eletrólito. Essa estrutura se assemelha a uma pilha, porém, ao contrário das pilhas convencionais, os reagentes que abastecem a célula são consumidos no lugar dos eletrodos. O ânodo é onde ocorre a oxidação de um combustível, como hidrogênio, metanol, etanol ou outros combustíveis orgânicos. No ânodo, o combustível é quebrado em prótons e elétrons. Os prótons passam através do eletrólito em direção ao cátodo, enquanto os elétrons fluem por um circuito externo, gerando corrente elétrica que pode ser utilizada para alimentar dispositivos elétricos [31].

No cátodo, ocorre a redução de um oxidante, geralmente oxigênio presente no ar, combinando-se com os prótons que passaram pelo eletrólito e os elétrons provenientes do circuito externo. Esse processo de redução gera água como subproduto, tornando as células a combustível uma fonte de energia limpa e sustentável. A célula a combustível mais simples de ser descrita é a de H_2/O_2 tendo como produto energia elétrica e água, conforme equações (1-3) [32].





As células a combustível têm sido amplamente estudadas como uma alternativa promissora aos combustíveis derivados de petróleo, especialmente em setores como transporte, geração de eletricidade e aplicações portáteis [31]. Elas oferecem vantagens significativas, como alta eficiência energética, baixas emissões de poluentes e operação silenciosa. No entanto, ainda há desafios a serem superados, como o custo e a durabilidade dos materiais, para que as células a combustível se tornem uma tecnologia amplamente adotada em larga escala.

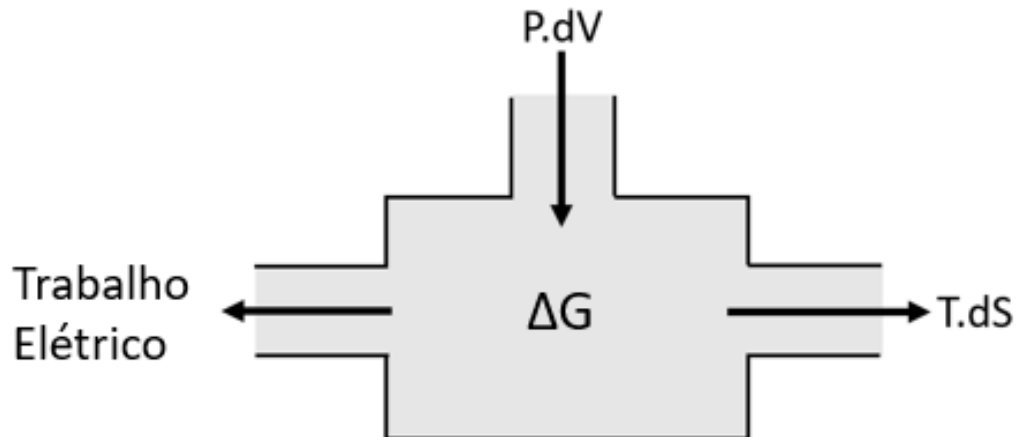
3.3 Termodinâmica da Célula a Combustível

As células a combustível são bastante visadas como fonte de energia limpa, devido a algumas vantagens como: a eficiência em converter a energia do combustível em energia mecânica (as células podem atingir 60% de eficiência). As células que utilizam hidrogênio como combustível produzem apenas água e calor como subprodutos da reação eletroquímica, não libera óxidos de Nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre SO₂, ou partículas finas. Operam de forma silenciosa com menos vibração em relação as máquinas térmicas [33]. Segundo Schroeder [34] no sistema termodinâmico de uma célula de hidrogênio e oxigênio, esses gases são injetados a temperatura ambiente e são convertidos em água líquida com desprendimento de calor e energia elétrica, tomemos a reação química (3) que representa essa célula H₂/O₂.

Sendo 1 mol de H₂, 0,5 mol de O₂ resultando em 1 mol de H₂O, a pressão de 1 atmosfera e temperatura de 25 °C, na Figura 2 é esquematizado o sistema termodinâmico desse processo, indicado pela entrada de uma quantidade de energia (P.dV) que representa a drástica redução de volume dos reagentes quanto são convertidos em produtos nesse sistema, onde P referente a pressão, e dV, que é a variação de volume do sistema, que para essa reação seria uma contração de em torno de 22 litros de H₂ mais ~ 11 litros de oxigênio em 18 g de

água. O que equivale aproximadamente 4 kJ mol^{-1} do universo exercendo sobre o sistema “célula a combustível” [34].

Figura 2: Esquema dos fluxos de energia termodinâmico ocorrido em uma célula a combustível



Fonte: Autor da tese

Durante a conversão elétrica uma parte da energia flui para as vizinhanças na forma de $T.dS$ (calor), usualmente nos textos sobre célula a combustível atribuído a calor², sendo T a temperatura absoluta $\sim 298,15 \text{ K}$ e dS a variação de entropia entre o produto, $\text{H}_2\text{O} = 69 \text{ j mol}^{-1}$, e os reagentes, $\text{H}_{2(g)} = 130 \text{ j mol}^{-1}$ e $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ ³ = $102,5 \text{ j mol}^{-1}$ [35]. Sendo assim, equações (4,5,6,7):

$$T.dS = 298,15 \text{ K} \cdot dS_{(\text{reação})} \quad (4)$$

$$dS_{(\text{reação})} = dS_{(\text{produtos})} - dS_{(\text{reagentes})} \quad (5)$$

$$dS_{(\text{reação})} = 69,9 \text{ j mol}^{-1} - 232,5 \text{ j mol}^{-1} \quad (6)$$

$$T.dS = 298,15 \text{ K} \cdot -162,6 \text{ j mol}^{-1} = -48 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7)$$

Então nosso sistema dissipa para o universo 48 kJ mol^{-1} de água formada, se sabemos que para a formação de água a variação da energia livre de Gibbs é

² O calor na termodinâmica é definido como a energia transferida entre um sistema e seu entorno devido a uma diferença de temperatura, e em uma célula a combustível em operação, essa energia é liberada na forma de calor, aquecendo o dispositivo.

³ Os valores de dS para oxigênio são reduzidos pela metade em relação aos valores tabelados, devido ao coeficiente estequiométrico de $1/2$ na reação envolvendo esse gás.

(ΔG), que é determinado conforme equação (8) o $\Delta G_{(\text{reação})}$ em condições padrão é relativamente simples, utilizando os valores tabelados, $\Delta G_{\text{água(l)}} = -237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{hidrogênio(g)}} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{oxigênio(g)}} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, como

$$\Delta G_{(\text{reação})} = \Delta G_{(\text{produtos})} - \Delta G_{(\text{reagentes})} \quad (8)$$

Como os reagentes têm $\Delta G = 0$ logo⁴

$$\Delta G_{(\text{reação})} = - 237,1 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (9)$$

Então o universo fornece 4 kJ mol^{-1} na forma de trabalho mecânico de compressão, com a perda de 48 kJ mol^{-1} para o ambiente, sendo a variação de energia interna do sistema em que a água é produzida de $237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, uma célula pode fornecer como trabalhou útil de $\sim 198 \text{ kJ mol}^{-1}$ [35; 36].

Isso indica que uma célula de H_2/O_2 tem um rendimento de $\sim 83\%$, o que é muito superior a qualquer máquina térmica [37; 38], e essa eficiência superior é devido à troca de energia entre as partículas por interações eletrostáticas envolvendo elétron-núcleo⁵, ao contrário dos processos térmicos baseados em choques efetivos de partículas [39].

No entanto, quando essas células são aplicadas no mundo real, a alta eficiência enfrenta algumas perdas durante a operação, conhecidas como queda por polarização, queda ôhmica e queda difusional. A queda por polarização ocorre devido a reações eletroquímicas não perfeitamente reversíveis nos eletrodos da célula. Isso leva à formação de produtos indesejados e à redução da disponibilidade de espécies eletroativas, resultando em uma queda do potencial. A queda ôhmica ocorre devido à resistência elétrica dos componentes da célula, incluindo eletrodos, eletrólitos e contatos elétricos. Essa resistência causa uma

⁴ Os gases H_2 e O_2 possuem uma energia livre de Gibbs (ΔG) de formação igual a zero nessas condições apresentadas, que correspondem à condição padrão termodinâmica. Essa condição é alcançada quando uma substância é formada a partir de seus elementos constituintes em seu estado mais estável, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 298,15 K.

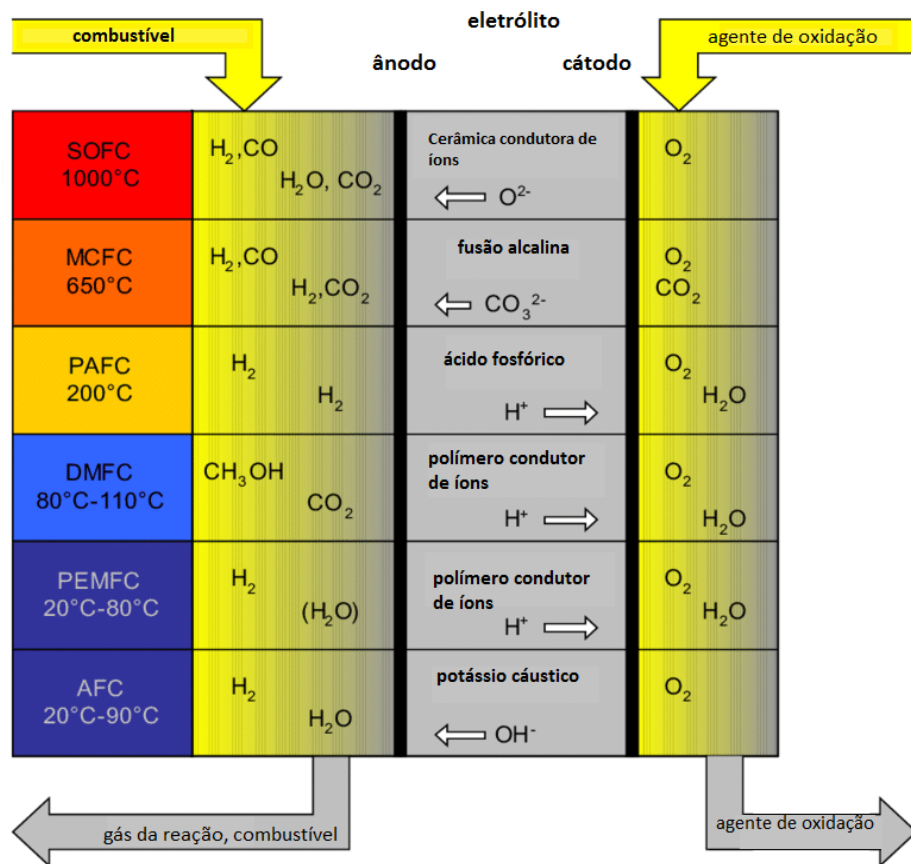
⁵ Processo pelo qual a interação eletrostática entre o elétron de uma molécula em um nível de energia mais elevado migra espontaneamente para um nível de energia mais baixo em outra molécula.

perda de potencial proporcional à corrente elétrica, de acordo com a Lei de Ohm [36].

Por fim, a queda difusional está relacionada à taxa de difusão dos reagentes nas interfaces eletrodo-eletrólito, onde a difusão pode ser limitada por resistência do meio ou barreiras físicas, resultando em uma queda de potencial [36].

Existem várias classificações para as células a combustível, considerando diferentes características, como temperatura de operação, tipo de combustível e eletrólito utilizado. Atualmente, destacam-se as células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC) e (MCFC), que operam em altas temperaturas (600 °C – 100 °C), as células de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC) e (DMFC), que operam em temperaturas médias (80 °C - 200 °C), e as células de Combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEMFC) e (AFC), que operam em temperaturas mais baixas (20 °C – 90 °C). Cada tipo de célula possui suas particularidades e aplicações específicas, levando em consideração fatores como eficiência, temperatura de operação, disponibilidade de combustíveis e compatibilidade dos materiais com os eletrólitos [40]. Segue Figura 3 com os tipos de células mais comuns.

Figura 3: Tipos de células com classificação por temperatura



Fonte: Adaptado de [41].

3.4 Células PEM

A célula a combustível com uma membrana que atua como eletrólito é um conceito nascido na década de 1960, chamada inicialmente como *Solid polymer electrolyte* [42]. Esse eletrólito sólido polimérico apresentava como característica ser impermeável a gases, mas favorece a condução de prótons, com isso diminuindo a migração do combustível do anodo para o catodo, e assim evitando a competição de sítios catalíticos⁶ entre as espécies oxidantes e redutoras e por sua vez uma queda de potencial [43].

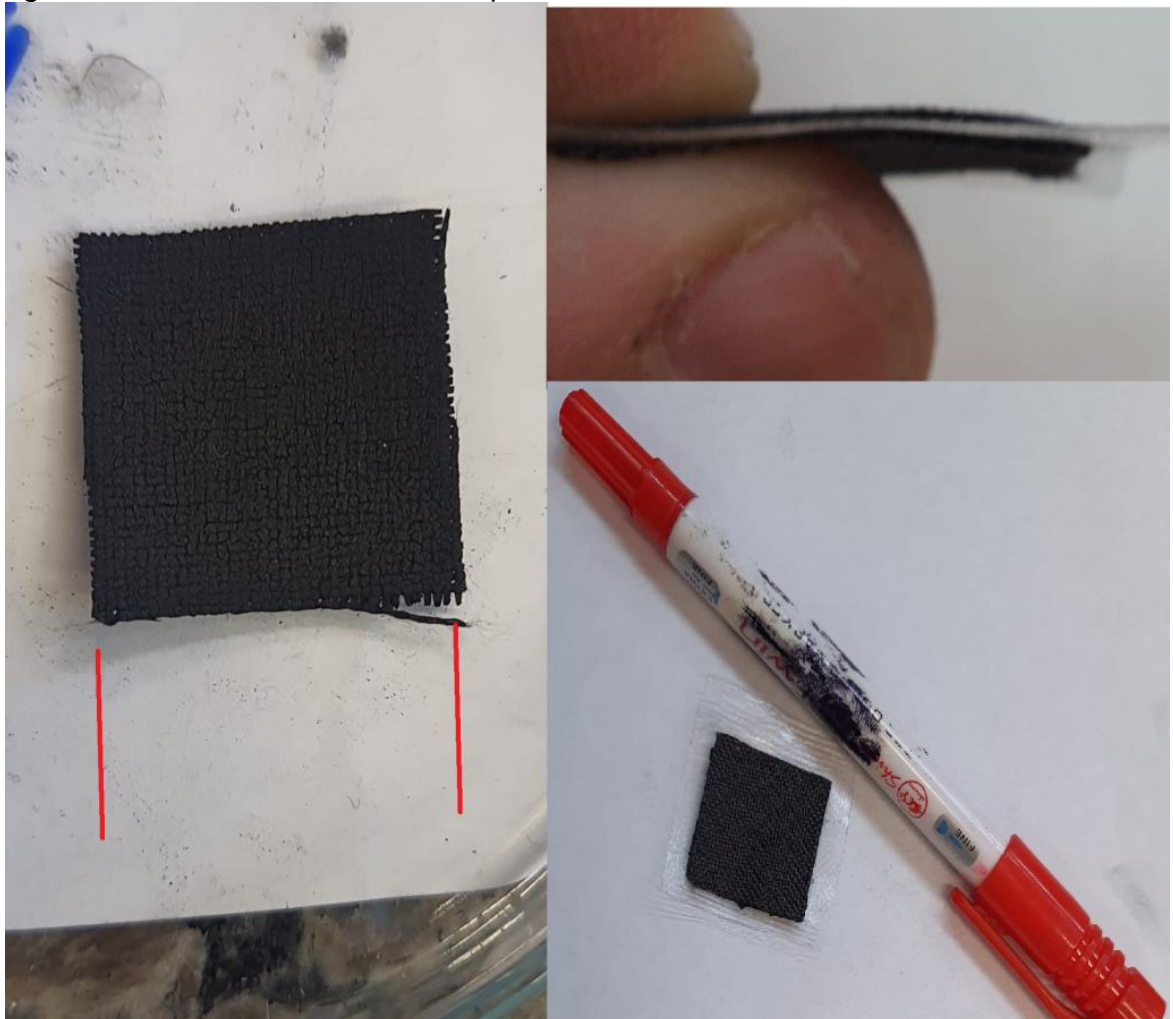
E em volta desse eletrólito polimérico começou o desenvolvimento de eletrodos de difusão de gás, montados sobre estruturas de tecidos ou papeis de

⁶ Região ativa na superfície do catalisador onde ocorre a reação química

carbono que oferece estabilidade mecânica, química e eletroquímica além de condutividade elétrica, além de permitir a concentração do catalisador apenas na superfície do eletrodo que entra em contato com o eletrólito [43; 44].

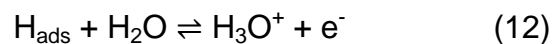
A evolução dessa construção gerou a atual célula PEMFC, que consiste de um conjunto de uma membrana polimérica condutora de prótons, usualmente o *Nafion*®, com dois eletrodos de difusão gasosa, o ânodo e o cátodo onde a camada catalítica é aplicada com espessura de não mais do que dois micrômetros. Este conjunto de camadas catalisadoras, superfície da membrana, camada difusora de gases e superfícies externas das camadas catalisadoras é chamado *Membrane Electrode Assembly* (MEA) [42], como ilustrado na Figura 4 com o MEA utilizado nessa tese.

Figura 4: Eletrodo com membrana prensada



Fonte: Autor da tese

Seguindo no funcionamento da célula PEM, moléculas de hidrogênio permeiam e passam pela camada difusora de gases do ânodo e entra em contato com o eletrocatalisador anódico, ali ocorre a adsorção na superfície de um dos sítios metálicos (sítios ativos) disponíveis para a reação (Eq.10), depois da ruptura dessa molécula de H₂ adsorvida (Eq.11) e da liberação dos elétrons e da dessorção dos prótons com formação de hidrônio (água com prótons) (Eq.12), que atravessa a membrana com direção ao cátodo enquanto os elétrons trafegam pelo circuito externo gerando trabalho elétrico [36].



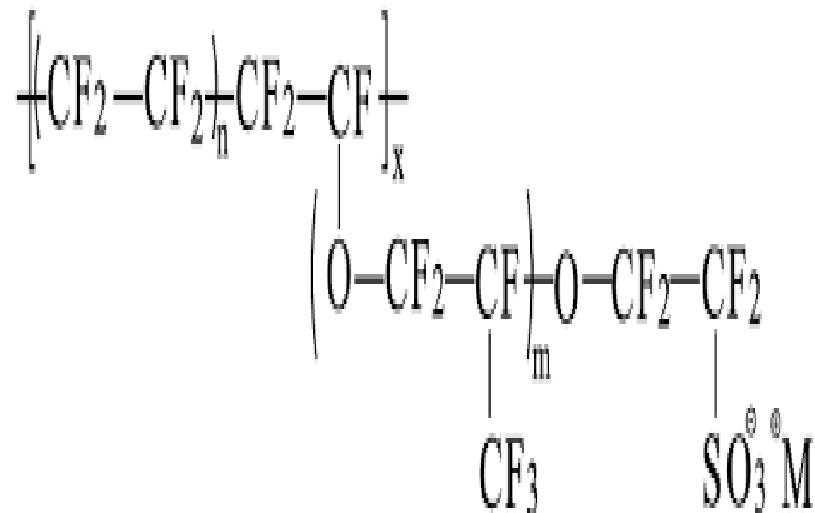
As células de membrana de troca de prótons operam em uma faixa de temperatura ambiente ~25°C até 100°C. Essas células têm se destacado como uma alternativa altamente promissora para gerar eletricidade, e com potencial para ser uma alternativa aos motores de combustão interna. Mais recentemente estão surgindo as células HTPEMFC (*High Temperature Proton Exchange Membranes Fuel Cell*) que operam em temperaturas de até 200 °C e a transferência eletrônica deixa de depender da água devido a estrutura do polímero, como o Poli-Benzimidazola (PBI), mas que por contar com a transferência de prótons via ácido fosfórico em sua estrutura ainda não tem capacidade comparável ao *Nafion*® que opera nas PEM convencionais [45].

A *DuPont* em 1970 desenvolveu o *Nafion*®, principal eletrólito polimérico empregado como membrana trocadora de prótons, é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolietileno, sendo sua estrutura composta por cadeias poliméricas que se arranjam em uma estrutura reticulada, formando canais e poros interconectados. Esses canais e poros são responsáveis pela condução de prótons e moléculas de água através da membrana. A presença dos grupos sulfônicos nas cadeias poliméricas facilita a troca de prótons, permitindo a condução iônica dentro da membrana [43].

O *Nafion*® é comercializado para células PEMFC e DMFC, para elevada eficiência [46]. Essa membrana deve possuir: alta condutividade de prótons para fornecer altas correntes com mínimo de perdas resistivas, estabilidade e resistência mecânica, estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação, controle de umidade e a membrana deve possuir baixo *crossover* [47; 48].

A membrana de *Nafion*® tem uma durabilidade de 60.000 horas na célula PEM a estrutura é apresentada na Figura 5:

Figura 5: Estrutura molecular da membrana *Nafion*®:



Fonte: [49].

O *Nafion*® fornece estabilidade térmica e química e tem canais para condução de prótons, esses prótons migram por meio da fase hidrofílica do ânodo para o cátodo com uma condutividade de 90 – 120 mS cm⁻¹ a 80 °C com intervalo de umidade de 34 – 100% [50]. A incorporação de grupos éter perfluorovinil terminados com grupos de ácidos sulfônicos para uma cadeia principal de tetrafluoretileno fornece as propriedades do *Nafion*®, esta estrutura molecular leva a uma separação de fase hidrofílica/hidrofóbica para uma fase de *cluster* iônico embutidas em uma matriz de perfluocarbono [51].

3.4.1 TRANSPORTE DE ÁGUA NO *Nafion*®

A membrana para troca de prótons *Nafion*® têm como parâmetro crítico o nível de hidratação, que deve ser conservado, para manter o seu desempenho em temperaturas acima de 100 °C. Os prótons e os grupos de ácido sulfônico estão na forma solvatada em presença de água, o que facilita o mecanismo de transporte de prótons [48].

Para entendimento de modelos microscópicos, se efetuam estudos de modelagem qualitativos e quantitativos, muitos são baseados em mecânica estatística, dinâmica molecular e fenômenos macroscópicos aplicados à estrutura microscópica da membrana [48].

No caso de membrana *Nafion*® esse modelo é denominado “rede de *cluster*”. Quando seca a membrana, cada *cluster* médio tem um raio de cerca de 1,8 nm e contém, aproximadamente 26 grupos de SO₃ distribuídos na superfície interna dos poros. Em estado de aumento de espessura (inchado) o aumento do diâmetro e de cerca de 4 nm e o número de grupos SO₃ fixos sobe para, aproximadamente 70 grupos. Nessas condições, cada poro é preenchido com cerca de 1000 moléculas de água e os canais de conexão têm comprimento e diâmetro de aproximadamente 1 nm [48].

3.4.1.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES

A preparação e síntese de eletrocatalisadores com diferentes composições químicas e novas rotas de preparação possui diferentes metodologias [Almeida et al 2012]. As pesquisas sobre preparação de eletrocatalisadores indica que a atividade desses materiais, depende das suas composições, forma morfológica e tamanho de nanopartículas [52; 53].

Os diferentes métodos para síntese de eletrocatalisadores, levam à comportamentos eletroquímicos diferentes [54], alguns métodos utilizados estão a seguir:

Método de ácido fórmico

Este método consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, com alta atividade eletroquímica e quantidade de metal nobre reduzida. Para eletrocatalisadores de Pt/C o método de ácido fórmico apresentou alta atividade catalítica, tanto para redução de oxigênio no cátodo como para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo [55].

Método de impregnação

Esse método é simples e direto para preparação eletrocatalisadores, o método inclui uma etapa de impregnação, seguido por uma etapa de redução [56]. Na etapa de impregnação, os precursores metálicos (Pt, Ru, Pd, Au, Ir, etc.) são misturados com carbono (*Carbon black*) de elevada área superficial em solução aquosa, para formar uma mistura homogênea. O carbono como suporte do catalisador, desempenha a função de penetração e umidificação dos precursores, pode também limitar o crescimento de nanopartículas [57].

Na etapa de redução química pode ser realizada pela redução em fase líquida utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , NaS_2O_5 , N_2H_4 ou ácido fórmico (HCOOH) como agentes redutor, ou a redução em fase gasosa, que utiliza um vapor de hidrogênio fluindo sob alta temperatura como agente redutor [56; 58].

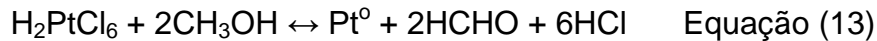
Método de deposição espontânea

Este método é adequado quando uma superfície de metal nobre puro estiver em contato com o cátion de uma solução de metal nobre [59]. As espécies formadas por quimissorção podem facilmente ser reduzidas para ligas ou óxidos dos metais [60]. A deposição é concluída sem a aplicação de potencial externo ou adição de qualquer agente redutor [61].

Método de redução por álcool

A redução por álcool foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa [62], para preparo de dispersões coloidais de nanopartículas apresentando distribuição e

tamanho uniformes. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das correspondentes nanopartículas metálicas. O álcool é o solvente e agente redutor, e assim oxidado a aldeídos e cetonas Equação (13) [55].



No método de redução por álcool (método de poliol), o refluxo de uma solução de álcool, geralmente etilenoglicol, contendo um agente estabilizante e o íon metálico (normalmente um polímero) fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas desejadas [62]. Esse método tem como vantagens: boa reprodutibilidade, distribuição satisfatória e também pode ser modificado por meio da adição de outros reagentes, permitindo um melhor controle de tamanho das nanopartículas [63; 53].

Método de redução por borohidreto de sódio

O método de redução por borohidreto tem as vantagens de ser um método simples, também ser adequado para produzir nanopartículas pequenas e uniformes. Este foi o método utilizado neste trabalho.

Yovanovich [64], sintetizaram eletrocatalisadores PtBi com diferentes razões atômicas suportados em carbono (*Vulcan XC72*) pela redução por borohidreto de sódio, para utilizar em células a combustível de ácido fórmico direto. Foi utilizado $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como metais precursores em uma solução de água/2-propanol (50:50, v/v). Foi observado que as nanopartículas preparadas pela redução por borohidreto foram de tamanhos pequenos [64].

Os estudos sobre PEMFC são justificados pela gama de utilizações, desde residências quanto para finalidades móveis [65], devido operação ocorrer em temperaturas próximas a temperatura ambiente, serem compactas, robustas e sem componentes frágeis ou móveis, como também pela eficiência em converter energia com pouca ou quase zero emissão de poluentes [66].

As células PEMFC tem seu desempenho limitado pela cinética eletroquímica, resistência eletrônica, transporte de prótons através do ionômero e as limitações de transporte de massa [67]. Os ionômeros⁷ recobrem então o catalisador criando uma via de transporte de íons do eletrólito polimérico para a camada catalítica aumentando o contato dos sítios catalíticos com os prótons além de ser o elemento agregador das partículas do catalisador sobre o eletrodo de difusão de gás, e de proporcionar seletivamente o transporte dos íons necessários para reação [68; 69; 70].

As células a combustível PEM utilizam um eletrocatalisador que atualmente na maior parte dos casos, são nanopartículas de um metal e/ou seus óxidos ancorado em carbono e pressionadas contra a membrana [42; 71]. Esses materiais são usados tanto no anodo quanto no catodo [72], sendo fundamental que apresentem propriedades como boa adsorção das moléculas de interesse, menor afinidade pelos produtos formados e estabilidade química e eletroquímica, principalmente em meio ácido [73].

Dentre os catalisadores aplicados em PEMFC a platina se destaca tanto para compor o anodo como o catodo, no catodo ela apresenta forte afinidade pelos prótons o que facilita a redução de oxigênio a água, além do seu alto potencial de oxidação. O uso de platina em tamanho nano, dispersa, suportada por carbono ativo (*active carbon*) foi introduzida na prática em produção técnica de célula a combustível [74].

A escolha da platina como material no anodo, se deve a sua alta afinidade pela adsorção de hidrogênio, o que facilita tanto a oxidação do gás hidrogênio, como na desidrogenação de espécies ricas de hidrogênios, como compostos orgânicos em baixos sobrepotenciais [75; 76].

No entanto, a platina apresenta grande afinidade pelo monóxido de carbono, que adsorve fortemente em seus sítios ativos causando o chamado envenenamento catalítico [77; 78], exigindo então que o hidrogênio que será aplicado como combustível seja de alta pureza, uma vez que a maior parte do hidrogênio atualmente comercializado vem com alguma quantidade de monóxido de carbono (CO) em sua composição devido aos métodos térmicos que são utilizados para obtê-lo. Além disso, esse metal nobre tem alto custo, por se tratar

⁷ Ionômeros são materiais poliméricos que contêm íons ou grupos iônicos

de um metal raro e ser considerado uma *comodity* para a indústria das joias, o que eleva ainda mais seu valor financeiro [79].

O paládio é outro metal nobre amplamente utilizado em células a combustível devido às suas características semelhantes às da platina, como estabilidade química e eletroquímica. Além disso, o paládio apresenta uma alta afinidade pelo hidrogênio e é cerca de 50 vezes mais abundante do que o platina [80; 81; 82]. Isso aumenta ainda mais a importância do paládio na eletrocatalise, mesmo que sua afinidade pelo hidrogênio seja menor do que a da platina.

Devido ao valor dos metais nobres (Pt e Pd) uma estratégia comum para maximizar a atividade catalítica em metais à base de carbono, como o carvão ativado, nanotubos de carbono, grafite e grafeno [83]. Esses materiais fornecem uma matriz porosa que permite a dispersão uniforme do metal no catalisador, aumentando a área superficial disponível para reações eletroquímicas, além de garantir o espaçamento e evitar a aglomeração das nanopartículas [84; 83].

A condutividade do carbono é uma propriedade importante nesse contexto, pois influencia a transferência eficiente de elétrons entre o catalisador (platina) e a superfície do eletrodo [85]. A alta condutividade elétrica do carbono permite que os elétrons gerados na reação eletroquímica sejam rapidamente conduzidos ao circuito externo, evitando perdas e reduzindo a queda ôhmica [86; 87].

3.4.1.2 A reação catódica da célula a combustível PEM

No catodo das células a combustível do tipo PEM é onde a reação de redução de oxigênio (RRO) é promovida produzindo a água apresentada na reação 2. A RRO é uma reação mais lenta que a reação de oxidação de hidrogênio, sendo a etapa limitante da reação eletroquímica da produção de energia [88]. Sendo uma reação de múltiplas etapas a RRO apresenta apenas dois produtos possíveis, a água e o peróxido de hidrogênio. A via de produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) transfere 2 elétrons por ciclo, além dos produtos de degradação do H_2O_2 serem prejudiciais ao eletrodo e eletrólito [89; 90].

Já a RRO voltada para a produção de água apresenta maior desempenho quando realizada sobre catalisadores à base de platina, devido à sua capacidade

de reduzir o oxigênio diretamente à água transferindo quatro elétrons por ciclo, que além de obter mais elétrons também é menos agressiva aos componentes do cátodo [91].

Os catalisadores utilizados no catodo são baseados principalmente em platina devido a capacidade de adsorver o oxigênio na sua superfície, além de favorecer a via de quatro elétrons. A estrutura cristalina desse metal permite a interação com as moléculas de oxigênio de forma facilitar a adsorção em ponte do O_2 , o que favorece a quebra da ligação oxigênio-oxigênio, pela transferência dos elétrons do catalisador para a molécula de O_2 [92; 93].

No mais, em condições reais, a reação de redução de oxigênio a água, mesmo que com platina pura, ainda formará alguma quantidade de peróxido de hidrogênio que será produzida paralelamente, sendo inclusive a inibição dessa via paralela uma questão para diversos grupos de pesquisa [93; 94; 95].

3.4.2 A reação Anódica da célula a combustível PEM

A reação de oxidação do hidrogênio (ROH) tem sido objeto de investigação científica devido à sua relevância tanto para eletroquímica fundamental como para a economia do hidrogênio [95]. A ROH ocorre pela adsorção de platina nos sítios catalíticos, onde ocorre há quebra da ligação hidrogênio-hidrogênio, em transferência de elétrons para um circuito externo enquanto os prótons são liberados [96].

No entanto, esses catalisadores necessitam de hidrogênio puro, e como armazenar o hidrogênio com alta pureza tem problemas que precisam ser superados, para que seja seguro para esse material altamente inflamável ser transportado, pois ele também é corrosivo e ainda fragiliza os metais com que mantém contato [97; 98; 99]. Com vista nesses fatos, uma estratégia abordada pela comunidade científica foi o desenvolvimento das células a combustível abastecidas com líquido direto (*Direct Liquid Fuel Cells - DLFC*), que trocam o hidrogênio gasoso por um combustível líquido rico em hidrogênio onde esse é oxidado fornecendo prótons e elétrons para a célula a combustível operar. Esse

tipo de dispositivo possui alta densidade de energia, pequena estrutura, a recarga do combustível é instantânea, além de fácil armazenamento e transporte [100].

Dentre esses combustíveis ricos em hidrogênio os alcoóis se mostraram como ótimas opções devido a ser líquidos em temperatura ambiente, são facilmente acondicionados, tem baixo custo de produção e distribuição [101], além da alta solubilidade em água, diminuindo assim seus riscos de ignição e queima, baixo custo de produção e alta densidade energética [102]. A água adicionada ao combustível também facilita a dissipação do excesso de calor produzido durante a operação, mantendo o dispositivo em equilíbrio térmico e promovendo desempenho e consistência [103].

3.5 Células de álcool direto

A utilização de células do tipo PEMFC com combustíveis líquidos, conhecidas como DLFC, oferece vantagens em termos de segurança e facilidade de transporte. Além disso, os combustíveis líquidos apresentam alta solubilidade em água, baixo custo de produção, facilidade de armazenamento e densidade energética elevada [102; 104; 105; 101]. As DLFC têm despertado interesse em diversas áreas, como transporte e dispositivos eletrônicos portáteis, devido à sua aplicabilidade potencial. Essas células são compactas, dispensando o uso de reformadores ou tanques de armazenamento de gás [106].

Entre as DLFC, as células abastecidas com álcool tem grande relevância, por serem mais fáceis de serem oxidadas do que outros os hidrocarbonetos, devido a maior polarização da molécula, e apresentarem maior possibilidade de oxidação do que outros hidrocarbonetos [107].

A célula a combustível de oxidação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) é uma das mais pesquisadas, trabalha em baixa temperatura (60° a 100°) [108; 107]. É um álcool de simples estrutura, e seu mecanismo de oxidação, possui como intermediários somente formaldeído, ácido fórmico (ambos facilmente oxidáveis a baixos sobrepotenciais), além do CO característico da oxidação de todos os compostos orgânicos [109; 110].

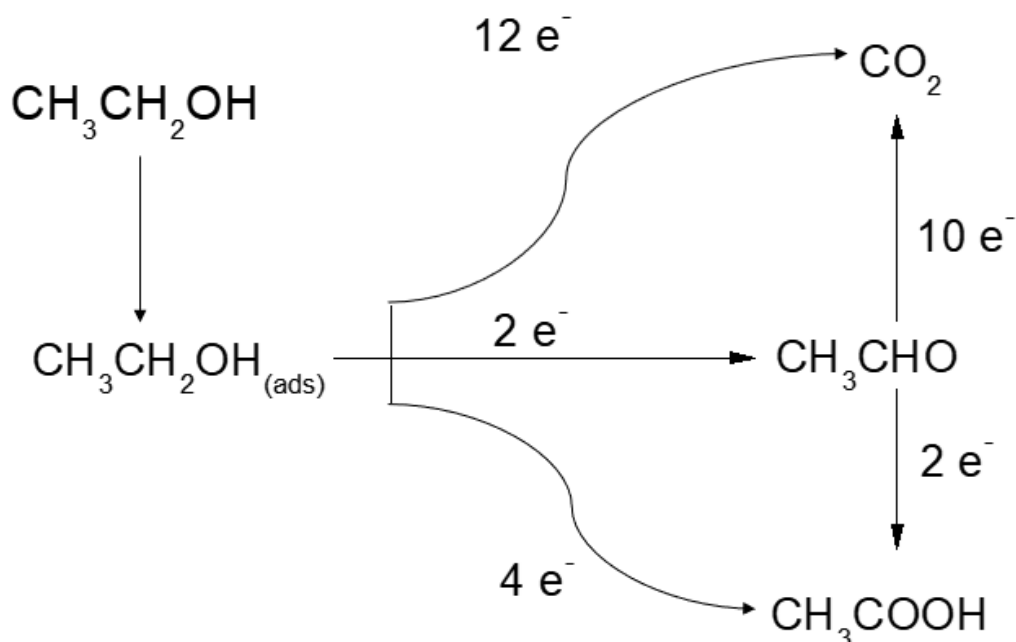
As células a combustível de etanol direto (DEFC), são atrativas devido às vantagens do uso do etanol em vez de metanol como combustível. Quando comparada a densidade energética dos dois álcoois o etanol tem maior densidade energética do que o metanol ($8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$) [102], esse álcool ser menos tóxico, comparado ao metanol, e pode ser facilmente produzido em grandes quantidades a partir de biomassa [111; 112; 113] e tem menores perdas de eficiência pela passagem do combustível pela membrana para o cátodo, que o metanol [114]. Além das vantagens logísticas no Brasil devido a capilaridade de distribuição desse álcool.

3.6 Catalisadores para etanol em células a combustível

A reação de oxidação do etanol em células a combustível é um processo complexo, com múltiplos intermediários possíveis. No entanto, todos os caminhos levam à formação de acetaldeído, ácido acético e CO_2 , que são os principais produtos dessa reação. A etapa crucial que determina o caminho da reação é a adsorção dissociativa, na qual o etanol é adsorvido na superfície do catalisador [115; 116]. A

Figura 6 apresenta as rotas paralelas para os três principais produtos da reação de oxidação de etanol.

Figura 6: Esquema das rotas paralelas da oxidação de etanol.



Fonte: Adaptado de [117]

As células de combustível direta de etanol (DEFC) são frequentemente construídas utilizando-se nanopartículas de eletrocatalisadores ancoradas em carbono de alta área superficial [71]. Essas nanopartículas eletrocatalíticas, que podem consistir em platina pura ou serem associadas a outros metais ou óxidos, são escolhidas devido à estabilidade química e eletroquímica da platina em meios ácidos e alcalinos [73; 118].

A platina desempenha um papel fundamental como eletrocatalisador no ânodo, pois apresenta grande afinidade por hidrogênio e na desidrogenação de espécies orgânicas em baixos sobrepotenciais, facilitando a remoção de prótons [119; 120]. No entanto, a platina também tem uma forte interação com o monóxido de carbono e outros produtos resultantes da oxidação de moléculas orgânicas, o que leva ao envenenamento catalítico. Além disso, a platina não é eficaz na quebra de ligações C-C, o que é necessário para a oxidação completa do etanol e de alcoóis com cadeias mais longas, representando um desafio significativo na busca por um eletrocatalisador adequado para o ânodo de uma DLFC, especialmente devido ao seu alto custo [121; 122; 123].

No entanto, há estratégias para superar esses desafios associados ao uso da platina. A adição de outros metais ao eletrocatalisador à base de platina pode aumentar a atividade catalítica e/ou reduzir o envenenamento catalítico [89].

Dentre os metais estudados, destacam-se o rutênio (Ru) [122], estanho (Sn) [123], ródio (Rh) [124], cério (Ce) [125], ouro (Au) [126] e outros. Esses metais atuam de diferentes maneiras no eletrocatalisador, incluindo no mecanismo bifuncional e no efeito eletrônico.

No mecanismo bifuncional, a platina atua como núcleo para a adsorção e desidrogenação de espécies orgânicas hidrogenadas, enquanto o segundo metal ativa a água, promovendo a formação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos do que a platina. Essas espécies oxigenadas, quando se formam próximas aos sítios de platina com CO adsorvido, facilitam a oxidação do CO a CO₂, liberando esses sítios e reduzindo o envenenamento catalítico [127].

É importante encontrar uma composição adequada do eletrocatalisador, equilibrando a presença dos metais adicionais para garantir uma quantidade

otimizada de sítios bloqueados e aproveitar os efeitos do mecanismo bifuncional [128], que aumenta a atividade eletrocatalítica. Além disso, a ativação da água desempenha um papel essencial na remoção de intermediários fortemente adsorvidos, embora também possa facilitar as vias de oxidação de espécies parcialmente oxidadas, dependendo dos óxidos superficiais presentes no eletrocatalisador.

O efeito eletrônico ocorre quando um metal penetra na estrutura cristalina da platina, alterando seus parâmetros de rede e, conseqüentemente, a densidade eletrônica da banda " d^{β} " do metal nobre [129]. Isso resulta em uma menor força de adsorção dos intermediários nos sítios de platina, facilitando a liberação desses sítios para novos ciclos de oxidação. Além disso, estudos têm explorado a utilização de ligas de platina e estanho (PtSn) ou a presença de dióxido de estanho (SnO_2) como possíveis catalisadores para a oxidação de etanol [113].

Pesquisas indicam que o PtSn/C é um dos materiais mais estudados para o ânodo em células de combustível direta de etanol (DEFCs) [130], sendo mais ativo em potenciais menos positivos do que a combinação PtRu. Acredita-se que isso se deve ao efeito eletrônico e mecanismo bifuncional que ocorre nesses materiais. No entanto, há controvérsias sobre se o efeito é causado pela formação de ligas de PtSn ou pela presença de SnO_2 no material.

As ligas de PtSn podem ser produzidas de diversas formas, como Pt_3Sn , PtSn, Pt_2Sn_3 , PtSn_2 , PtSn_4 , PtSnO_2 , PtSnO_x e misturas, o que pode gerar controvérsias sobre qual composição é a mais ativa ou a ótima. No entanto, é conhecido que as ligas de PtSn não apenas podem promover o efeito eletrônico, mas também apresentam características que facilitam a desidrogenação [115; 131].

Por exemplo, a liga Pt_3Sn facilita a oxidação de etanol e CO devido à mudança na distância da ligação Pt-Pt e ao preenchimento da banda " d " da platina. Estudos mostram que a liga de PtSn tem um desempenho superior como ânodo em DEFCs na faixa de temperatura entre 70 e 100 °C [132]. Outra abordagem envolve a presença de SnO_2 nos eletrocatalisadores, que fornece espécies de oxigênio para a oxidação do CO adsorvido nos sítios ativos da platina

⁸ Região específica do espectro de energia de um material sólido está associada aos orbitais d dos átomos que compõe o material

por meio do mecanismo bifuncional. A presença de SnO₂ também ativa a água, o que promove a remoção de espécies que causam envenenamento catalítico [133].

3.7 Biomassa para Energia: o Etanol

O petróleo é utilizado como fonte de energia em aproximadamente 32% do consumo global. Biocombustível dominante em muitos países é o etanol, que tem sido usado como componente de mistura na gasolina e diesel ou como combustível puro, como no Brasil [134; 135]. Na década de 1970, o Brasil lançou o programa do álcool de cana-de-açúcar em resposta à primeira crise do petróleo [136; 135].

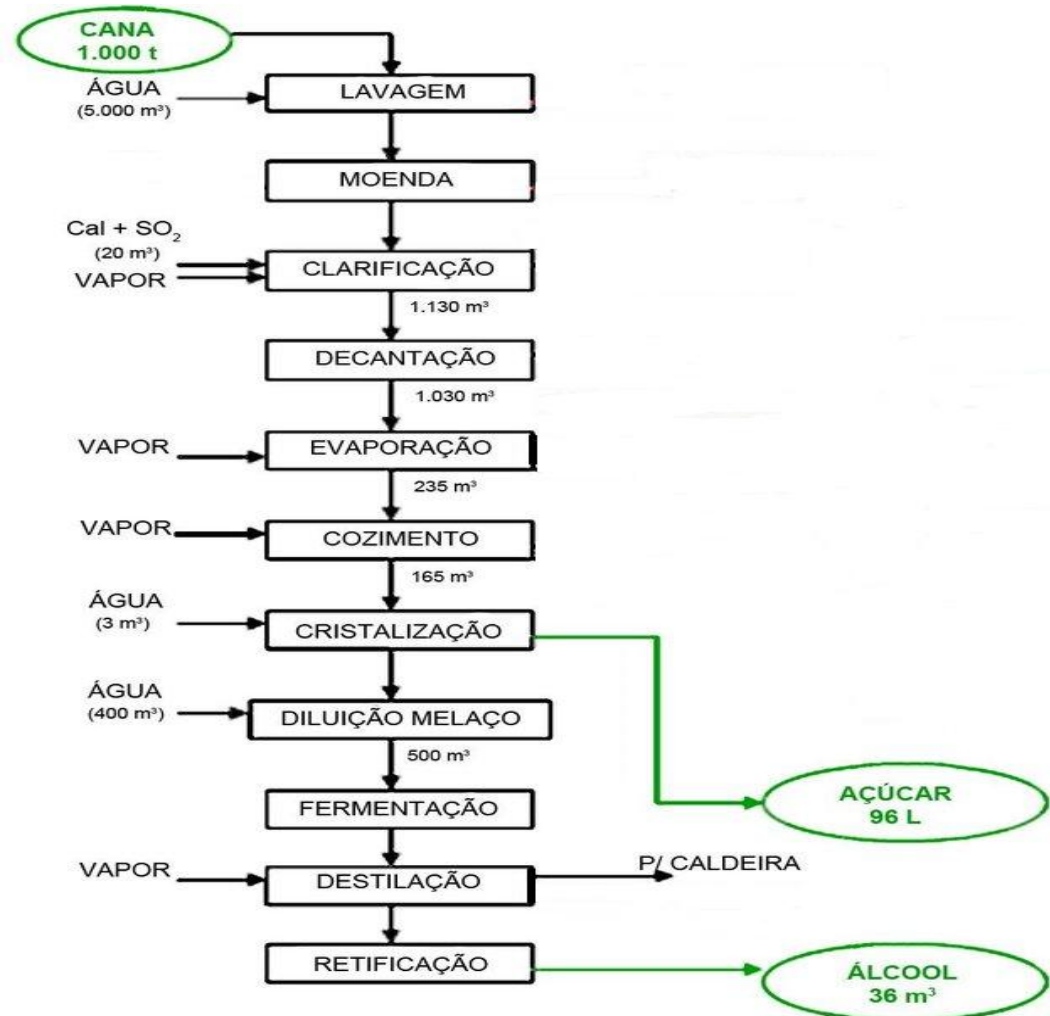
O programa Proálcool do Brasil foi um marco na demonstração da capacidade do país em desenvolver tecnologia avançada para o cultivo da cana-de-açúcar e seu processamento em açúcar e etanol. Além disso, o programa mostrou que a implantação de um amplo programa de combustíveis alternativos e renováveis pode ser alcançada e implementada em menos de uma década a nível global [136; 13]. A transição para o etanol foi impulsionada por fatores como o balanço energético favorável, ausência de competição por terras com culturas alimentares, a viabilidade econômica que permite que os investimentos privados financiem a construção de usinas de álcool, eliminando a necessidade de subsídios do governo [13].

Além disso, o programa Proálcool apresentou benefícios significativos em termos de qualidade dos empregos e melhorias na qualidade de vida das comunidades envolvidas na produção de etanol. Outro ponto importante é a compatibilidade das frotas de veículos existentes com misturas de etanol e gasolina, o que facilitou a adoção do etanol como combustível. O sucesso do programa brasileiro de etanol também abriu perspectivas promissoras para replicação em outros países em desenvolvimento. Dessa forma o Brasil emergiu com papel importante no mercado internacional de combustíveis [137; 138].

Com o crescente aumento da utilização do etanol, tanto como combustíveis para máquinas térmicas e motores de combustão interna, existem desafios no

processo de refino do etanol, como nas etapas de fermentação e destilação e manejo dos resíduos. A Figura 7 ilustra as etapas principais de uma usina de refino da cana-de-açúcar para produção de etanol.

Figura 7: As principais etapas de refino em usina de etanol



Fonte: Adaptado [138].

Os processo de fermentação e destilação geram impactos como o alto consumo de água, que é necessário na usina, para refrigeração e demais processos, no final do processo ocorre a geração de vinhaça, um subproduto gerado durante os processos de manufatura da cana-de-açúcar, é caracterizada como resíduo líquido que pode ocasionar alterações significativas na composição do solo [139].

Essa vinhaça é um subproduto resultante da destilação alcoólica, geralmente obtida a partir da produção de álcool combustível ou da indústria sucroalcooleira. Ela contém uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, também como nitrogênio, fósforo e potássio [140].

A produção de vinhaça é na proporção de aproximadamente dez a vinte litros para cada litro de álcool obtido, e tem a presença de altos teores de carbono orgânico e potássio [141; 142]. Estudos científicos têm investigado os efeitos da vinhaça no ambiente edáfico⁹, com foco na degradação sem constar, contudo, uma relação direta com a poluição [143].

Esses estudos demonstraram que a adição de vinhaça ao solo resultou em taxas consistentemente mais baixas de desaparecimento dos herbicidas na superfície do solo. Isso implica que a presença da vinhaça interfere na capacidade de degradação desses compostos herbicidas no ambiente edáfico [144]. Os efeitos da vinhaça na composição do solo podem ser explicados nos seguintes termos: o aumento do teor de carbono orgânico está relacionado à adição de matéria orgânica ao solo, proveniente da vinhaça, o que pode promover a formação de compostos estáveis e influenciar a disponibilidade de nutrientes para as plantas. Além disso, a presença do potássio proveniente da vinhaça pode alterar o equilíbrio iônico do solo, afetando a disponibilidade de outros nutrientes essenciais [145].

No que se refere aos herbicidas, a antrazina e a pendimetalina, que são substâncias utilizadas no controle de ervas daninhas. A diminuição das taxas de desaparecimento desses herbicidas na superfície do solo, quando a vinhaça está presente, pode ser atribuída a diferentes fatores. Um deles é a interação físico-química entre a vinhaça e os herbicidas, que pode resultar em menor solubilidade e mobilidade desses compostos no solo, limitando sua degradação natural. Além disso, a vinhaça pode afetar a atividade microbiana do solo, que desempenha um papel importante na degradação de compostos orgânicos, incluindo herbicidas. Observado assim que a vinhaça pode prejudicar ou beneficiar o solo comprovado em estudos sobre fertilizantes [146].

⁹ O termo 'ambiente edáfico' refere-se às características e propriedades do solo que influenciam o desenvolvimento, crescimento e interações entre organismos vivos, incluindo plantas, animais e microrganismos. Isso envolve aspectos físicos, químicos e biológicos do solo, como sua textura, estrutura, composição química, disponibilidade de nutrientes, pH, capacidade de retenção de água, presença de microrganismos e fauna do solo.

A composição e características da vinhaça variam de acordo com o tipo de cultura na qual é produzida, como cana-de-açúcar, sorgo, uvas entre outras. A influência do tipo de plantio nessas propriedades está relacionada a fatores como a composição química do solo, os nutrientes disponíveis e as interações entre as plantas e o ambiente edáfico [147].

Portanto, é importante considerar as características específicas da vinhaça em relação ao tipo de cultivo para garantir o manejo adequado desse subproduto [140]. No estado de São Paulo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, tem uma norma técnica sobre critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola de vinhaça [148].

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo [149; 150]. Maiores produtores de cana-de-açúcar seguem na Tabela 1:

Tabela 1: Maiores produtores de cana-de-açúcar

País	Produção Toneladas	Área (x1000 ha)
Brasil	739,27	9835,2
Índia	341,20	5060,0
China	126,14	1827,3
Tailândia	100,10	1321,6
Paquistão	63,75	1128,8
México	61,18	782,8
Colômbia	34,88	405,7
Indonésia	33,70	450,0
Filipinas	32,00	435,4
Estados Unidos	27,91	368,6

Fonte: Adaptado de [149; 151; 150].

No contexto mencionado, a diminuição da geração da vinhaça pode reduzir etapas do processo de produção de álcool e diminuir o problema de gestão do resíduo vinhaça. Uma possível alternativa para esse cenário seria a utilização de células de combustível líquido baseadas em conversão eletroquímica de moléculas orgânicas (biomassa) para a geração de energia.

A biomassa, composta principalmente por carboidratos e monossacarídeos, é atraente para esse propósito. Essa abordagem permite

aproveitar os compostos já presentes na natureza, evitando a produção adicional de etanol ou outros biocombustíveis [152].

A substituição do etanol pelo extrato do caldo de cana em células a combustível também pode ser favorável ambientalmente. O extrato do caldo de cana, contendo açúcares fermentáveis, pode ser utilizado diretamente como combustível nas células a combustível, eliminando a necessidade de processos de produção e purificação do etanol. Além disso, o uso do extrato do caldo de cana reduz os impactos associados à produção e ao transporte do etanol [153].

No entanto, essas células DEFC, ainda estão um pouco distantes do mercado devido à necessidade de aumentar a durabilidade e as densidades de corrente [154; 155]. E isso é relacionado em parte a uma cinética lenta de eletrodo, que requerendo 12 elétrons por molécula de etanol para sua oxidação eletroquímica Equação 14, e dissociação da ligação carbono-carbono [156; 155]



Para fim de comparação, a oxidação eletroquímica do hidrogênio requer dois elétrons e a do metanol seis elétrons. Sendo assim, o desenvolvimento de um catalisador de ânodo adequado para melhor oxidação do etanol sem sofrer degradação por longo tempo de operação e um catalisador no cátodo com alta tolerância ao etanol e seus subprodutos [156].

Alguns problemas das células PEM de etanol são o *crossover*¹⁰ de combustível, o etanol possui uma tendência maior de atravessar a membrana de troca de prótons em comparação ao hidrogênio gasoso [109]. O fenômeno é conhecido, pode levar a perda de eficiência e contaminação do cátodo. O *crossover* do etanol pode reduzir a eficiência global da célula [157].

Ainda sobre o *crossover* de combustível, é um fenômeno inevitável em células com membrana de troca de prótons. Nitrogênio e o oxigênio do cátodo passam através da membrana para o ânodo, enquanto hidrogênio passa do

¹⁰ O termo "crossover" é utilizado para descrever a situação em que um reagente presente em um compartimento de um reator eletroquímico atravessa o eletrólito e alcança o outro compartimento. No caso apresentado, o crossover ocorre quando o etanol, que abastece o ânodo, é transportado pelos canais do Nafion e chega ao cátodo, onde compete por sítios catalíticos com o oxigênio. Esse processo de competição resulta em uma diminuição do potencial da célula a combustível.

ânodo para o cátodo. O *crossover* do hidrogênio leva a uma redução na eficiência devido a um consumo de hidrogênio parasita e potenciais mistos no eletrodo do cátodo.

Além disso, causa efeitos de degradação e formação de orifícios. Portanto, o cruzamento de H_2 representa um fator fundamental para vida útil de uma célula a combustível e a quantificação do *crossover* é um fator chave para a qualificação da membrana [158; 159].

3.8 Células utilizando carboidratos (monossacarídeos)

Os monossacarídeos são as unidades fundamentais e mais básicas dos carboidratos. Esses açúcares possuem uma estrutura química geral de $C_6H_{12}O_6$ (glicose, frutose, galactose). A utilização de monossacarídeos provenientes de biomassa envolve a conversão desses açúcares em produtos químicos de valor agregado como ácido lático, ácido levulínico e furfural. No entanto, as abordagens atuais para essa conversão enfrentam desafios técnicos e econômicos [160; 161].

Como classificação: os dissacarídeos são açúcares compostos formados pela união de dois monossacarídeos, com a eliminação de uma molécula de água ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Os polissacarídeos são polímeros constituídos por longas cadeias de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (ligação aonde uma molécula de água é eliminada) [162].

Retomando a glicose é um tipo de monossacarídeo (carboidrato), além disso, a glicose pode ser convertida em outros monossacarídeos dando origem a dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos [162].

A relação da glicose com a cana-de-açúcar é devido à presença desse monossacarídeo na composição da planta. A cana-de-açúcar é uma espécie vegetal que pertence à família gramíneas [163].

O extrato de cana-de-açúcar é uma solução aquosa de 10 a 20% de glicose, frutose e sacarose. Características próximas às soluções aquosas utilizadas nos experimentos com álcoois em células a combustível [164]. Esses três açúcares possuem um alto número de elétrons: 48 elétrons para a sacarose, 24 elétrons para a glicose e frutose [165; 166; 167]. Além disso, apresentam uma

densidade de potência próxima à de álcoois puros, como metanol e etanol, com cerca de 4-6 kWh kg⁻¹ [165; 168; 21].

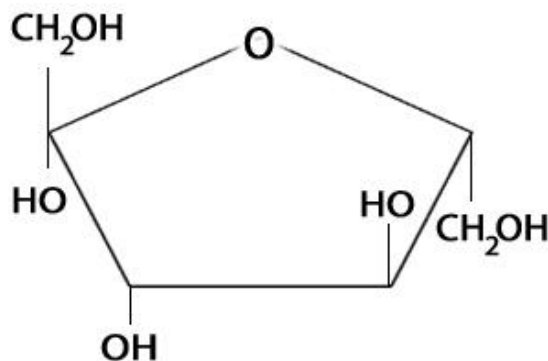
Apesar de parecer atraente a ideia da utilização do extrato da cana-de-açúcar como fonte direta para a produção de energia elétrica em células a combustível ainda é praticamente assunto inexplorado [153]. O que traz nesta tese seu caráter original como pesquisa.

No entanto seus açúcares, em separado, já são estudados em outros tipos de células a combustível como nas alcalinas e biocélulas a combustível [168; 165; 166; 167; 21].

3.8.1 Células a combustível de Frutose

A frutose é um monossacarídeo, também conhecida como açúcar das frutas. É naturalmente presente nas frutas, no mel, nas leguminosas e nos vegetais, como beterraba, cebola e cenoura. É um carboidrato simples que não sofre hidrólise, mas apresenta grande solubilidade em água e é representado pela fórmula química C₆H₁₂O₆, representado na Figura 8, e presente no extrato de cana-de-açúcar é encontrado em proporção média em torno de 1,5 % em massa [164].

Figura 8: Estrutura da Frutose



Fonte: Autor da tese

A frutose já foi estudada em biocelulas a combustível¹¹, onde essa molécula é oxidada pela desidrogenase de D-frutose (FDH) da *Gluconobacter sp.* em uma célula de biocombustível de um compartimento sem separadores. A FDH em eletrodos de carbono, produz uma corrente catalítica de alta densidade sem a necessidade de mediadores [169]. No entanto o uso do FDH é transfere apenas dois dos 24 elétrons possíveis da oxidação do açúcar [170], indicando que o caminho das células a combustível microbianas não seria o mais indicado para o máximo aproveitamento da energia possível.

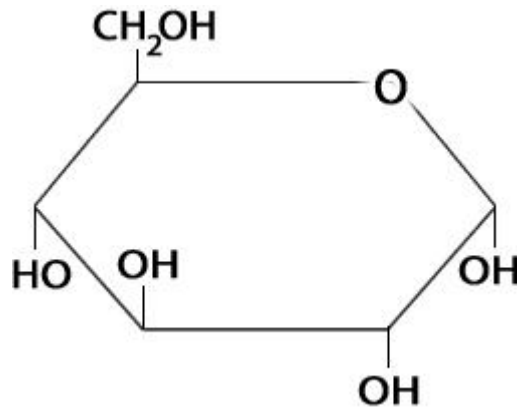
Na abordagem da utilização da frutose como combustível de uma célula aniônica, o monossacarídeo foi oxidado sobre um catalisador de Pt/C e PtRu/C e notou-se que a frutose adsorve fortemente sobre a platina diminuindo a atividade catalítica, no entanto o acréscimo do rutênio ao material aumentava a atividade da célula a combustível [165]. Nesse mesmo trabalho Basu [165], também oxidaram a glicose. A glicose teve picos de densidade de oxidação mais elevados em comparação a frutose (PtRu/C).

3.8.2 Células a combustível de Glicose

As células a combustível de glicose (GFCs) são um tipo de célula a combustível de baixa temperatura que utiliza glicose como fonte de energia, apresentando como vantagens a abundância, macromoléculas biológicas, como a celulose, por exemplo, que está presente em extratos de cana-de-açúcar e corresponde a aproximadamente 1,6% da massa total. Além de sua disponibilidade, a glicose é facilmente armazenada e não apresenta riscos de explosão [171; 172; 164]. A glicose como a frutose é um monossacarídeo, de fórmula também $C_6H_{12}O_6$, apresentada na Figura 9.

¹¹ As biocelulas a combustível são dispositivos que compartilham princípios de funcionamento semelhantes às células a combustível convencionais, porém, diferenciam-se pelo uso de catalisadores baseados em enzimas e/ou microrganismos.

Figura 9: Estrutura molecular da glicose



Fonte: Autor da tese

Existem dois tipos de GFCs: abióticas e enzimáticas. As GFCs enzimáticas utilizam enzimas como a glicose oxidase ou a glicose dehidrogenase como catalisadores, imaginada para aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis e dispositivos implantáveis ou portáteis, No entanto, seu desempenho é consideravelmente inferior ao das células a combustível tradicionais devido à oxidação parcial da glicose, com a formação de ácido glucônico, liberando apenas dois elétrons [173].

Os estudos acerca da glicose como combustível em células a combustível aniônicas são mais numerosos do que para frutose, a utilização de catalisadores inorgânicos na forma de nanopartículas permite a oxidação mais completa desse açúcar e com isso aproveitando mais de seus 24 elétrons. A oxidação parcial dessa biomolécula em células mais tradicionais também mostra que é possível obter produtos químicos de valor agregado como ácido glucônico o ácido sacárico [174; 175]

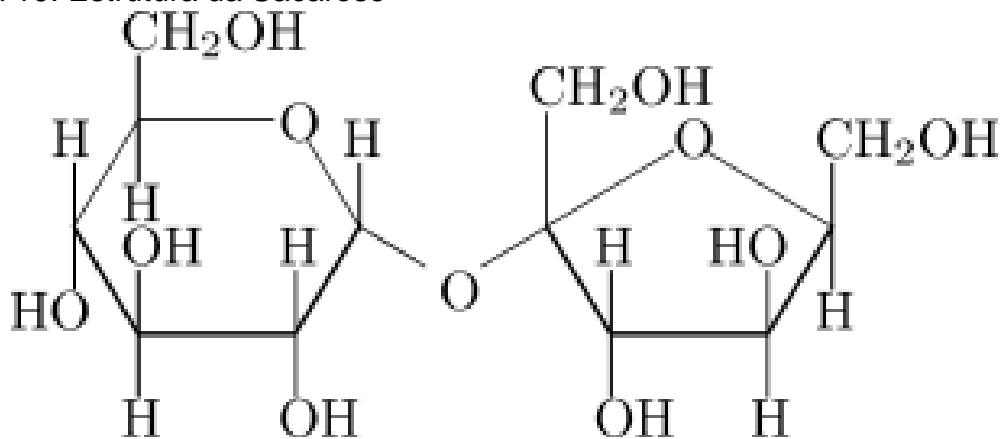
A platina é um dos metais que apresentam maior atividade para a oxidação da glicose [176; 177; 178], no entanto a oxidação completa desse açúcar ainda é um desafio devido a força de ligação C-C, além do envenenamento catalítico¹² [179; 180].

¹² O envenenamento catalítico ocorre quando um intermediário se adsorve fortemente em um sítio catalítico, obstruindo estericamente o acesso de outros reagentes à superfície do catalisador. Conforme esses intermediários se acumulam, a atividade catalítica é progressivamente comprometida, resultando na diminuição da eficiência do catalisador.

3.8.3 Células a combustível de Sacarose

A sacarose é um dissacarídeo composto por uma molécula de glicose e uma de frutose, unidas entre si por uma ligação glicosídica, conforme Figura 10. Em condições ambiente sacarose é um sólido branco cristalino, solúvel em água e com sabor doce. A sacarose é encontrada naturalmente em frutas, vegetais e grãos, sendo o açúcar majoritário do extrato da cana-de-açúcar, compondo mais de 10% da massa da solução [164].

Figura 10: Estrutura da Sacarose



Fonte: Autor da tese

O uso da sacarose como molécula a ser oxidada em uma célula a combustível não é tão estudado como os sacarídeos anteriormente apresentados, sendo a maioria da literatura correspondente a biocelulas, principalmente as microbianas. Em um estudo, a sacarose foi utilizada como combustível em uma célula a combustível microbiana mediada por tionina, contendo *Proteus vulgaris* como biocatalisador no compartimento do anodo. Os rendimentos medidos mostraram que, sob condições adequadas, o substrato pode ser oxidado quantitativamente em eletricidade e dióxido de carbono [168]. Sendo o CO₂ um indício de oxidação completa, o que é interessante frente ao relatado para frutose e glicose anteriormente, nessa tese.

Em um trabalho [167] com os três açúcares apresentados anteriormente, os autores montaram uma cascata enzimática para tentar extrair o máximo de elétrons possíveis dessas biomoléculas, para tanto usaram invertase, mutarotase, glicose desidrogenase dependente de FAD e frutose desidrogenase.

O anodo de múltiplos substratos foi então abastecido com glicose, frutose, sacarose e o eletrodo se mostrou efetivo e diminuiu a necessidade de mediadores, destacando-se a significativa estabilidade do sistema, com aproximadamente 36% da atividade sendo retida após 8 dias. Todas essas propriedades colocam o sistema descrito entre as células de combustível em cascata mais eficientes relatadas até o momento.

Na Tabela 2, a seguir, a título de comparação e desempenho, valores de oxidação de monossacarídeos com célula a combustível enzimáticas e com catalisadores de metal.

Tabela 2: Valores de DPM obtidas em células abastecidas por monossacarídeos:

Monossacarídeo	Densidade de potência máxima	Referência
Glicose	13,8 $\mu\text{W cm}^{-2}$	[181]
Glicose	14,3 $\mu\text{W cm}^{-2}$	[182]
Glicose	16,2 $\mu\text{W cm}^{-2}$	[183]
Galactose	0,437 mW cm^{-2}	[184]
Glicose	0,7 mW cm^{-2}	[185]
Sacarose	0,81 mW cm^{-2}	[167]
Glicose	1,9 mW cm^{-2}	[186]
Glicose	26,6 mW cm^{-2}	[187]
Açúcar	45 mW cm^{-2}	[188]
Xilose	57 mW cm^{-2}	[189]
Glicose	95,7 mW cm^{-2}	[190]

Fonte: autor da tese

Recentemente, avanços significativos têm sido observados na eficiência do processo de oxidação de monossacarídeos, como a glicose, em células a combustível tanto abióticas quanto microbianas/enzimáticas. No entanto, embora essas tecnologias demonstrem grande potencial, as células microbianas enfrentam uma desvantagem importante em termos de eficiência de transferência de elétrons [191]. A transferência de elétrons limitada no cátodo das células

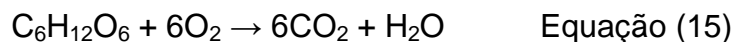
microbianas resulta em uma queda considerável de voltagem na célula, o que compromete a eficiência geral da conversão de energia. Essa limitação impacta diretamente a densidade de potência produzida, reduzindo a quantidade de eletricidade gerada [192].

Além das limitações na transferência de elétrons, as células microbianas também enfrentam desafios relacionados ao transporte de massa. O transporte de massa nessas células é essencial para o fornecimento de nutrientes e a remoção de produtos metabólicos no biofilme microbiano [193].

Essas limitações no transporte de massa estão intrinsecamente relacionadas às restrições enfrentadas pelas células microbianas em termos de eficiência global. A difusão limitada e as limitações de oxigênio afetam a disponibilidade de nutrientes e a remoção adequada de produtos metabólicos, impactando diretamente o desempenho e a eficiência das células microbianas [191; 192].

3.9 Reação de oxidação da glicose

Em uma célula PEM a glicose é oxidada seguindo uma reação global da Equação 15 [194].



Essa reação é exotérmica, ou seja, libera energia. A oxidação da glicose em célula PEM têm como subproduto água [194].

A reação de oxidação de glicose também é capaz de gerar hidrogênio puro e dióxido de carbono [195].

Diante do exposto, nesta tese buscou-se catalisadores metálicos de Pt, Pd e PtSn para emprego como anodo de célula do tipo PEM alimentadas por extrato de caldo de cana. Este estudo baseia-se na aplicação direta do extrato da cana em células o que, ainda é pouco estudado na literatura, contudo, pode ser um caminho alternativo para obtenção de energia.

4 EXPERIMENTAL

MATERIAIS

- Eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e de prata (Ag/AgCl);
- Eletrodo de trabalho;
- Contraeletrodo de platina;
- Tecido de carbono teflonado (EC-CC1-060T (*ElectroChem*));
- Membrana *Nafion*®;

REAGENTES E SOLUÇÕES

- Carbono (*Vulcan XC72 (Cabot)*);
- Borohidreto de sódio (NaBH₄ (*Organics*), P.A = 98%);
- 2-propanol (álcool isopropílico) – C₃H₇OH (*Merk*), P.A = 99,9%;
- Solução de *Teflon*® 6% (v/v) – politetrafluretileno (PTFE (*DuPont* Brasil));
- Solução de *Nafion*® (DE-520 (*DuPont*)), 5 wt.%.

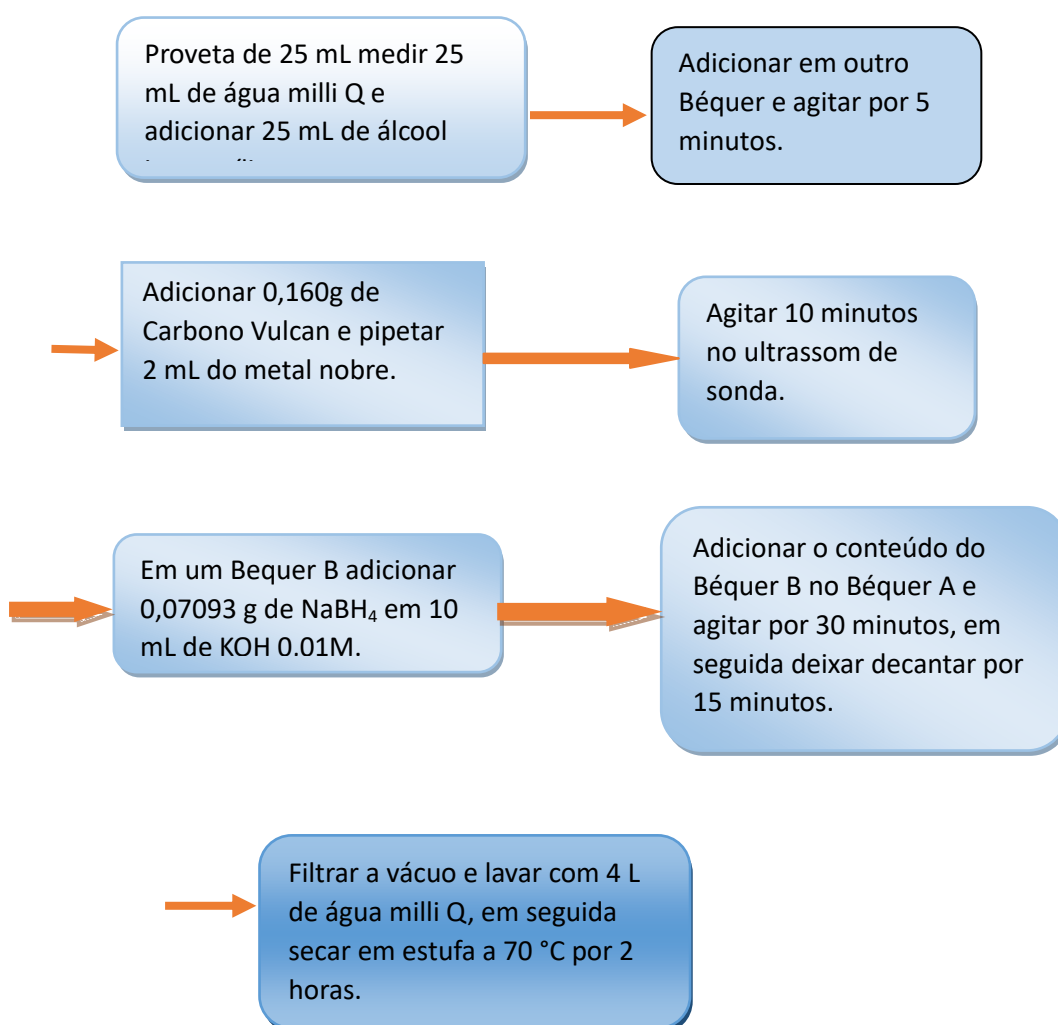
4.1 Síntese dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores à base de platina, paládio e estanho suportados em carbono foram preparados utilizando o método de redução química com borohidreto de sódio [196; 197]. Os precursores metálicos utilizados foram o nitrato de paládio II (Pd(NO₃)₂·2H₂O - Aldrich), o ácido hexacloroplatínico IV (H₂PtCl₆·H₂O - Aldrich) e o cloreto de estanho II (SnCl₂·2H₂O - Aldrich), e a proporção de metal em relação ao carbono *Vulcan XC-72R* foi sempre de 20% em massa. Os materiais binários (Pt:Sn) foram preparados com razões atômicas de Pt₉₀Sn₁₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₇₀Sn₃₀/C, Pt₆₀Sn₄₀/C e Pt₅₀Sn₅₀/C.

O procedimento de preparação consistiu na adição do carbono suporte à mistura de água ultrapura e álcool isopropílico (50/50), juntamente com as quantidades apropriadas dos metais. Essa solução foi agitada em banho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução aquosa contendo 10 mL de KOH (hidróxido de potássio) a 0,01 mol L⁻¹ e NaBH₄ em excesso (que foi despejado em porção única), cinco vezes a quantidade dos

átomos dos metais de transição presentes na suspensão. Após agitação por 30 minutos, o material foi lavado com água ultrapura e filtrado a vácuo, seguido de secagem a 70°C por 2 horas. O procedimento de síntese esta esquematizado na Figura 11.

Figura 11: Esquema para a preparação de catalisadores pelo método de redução por NaBH_4 :



4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

4.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

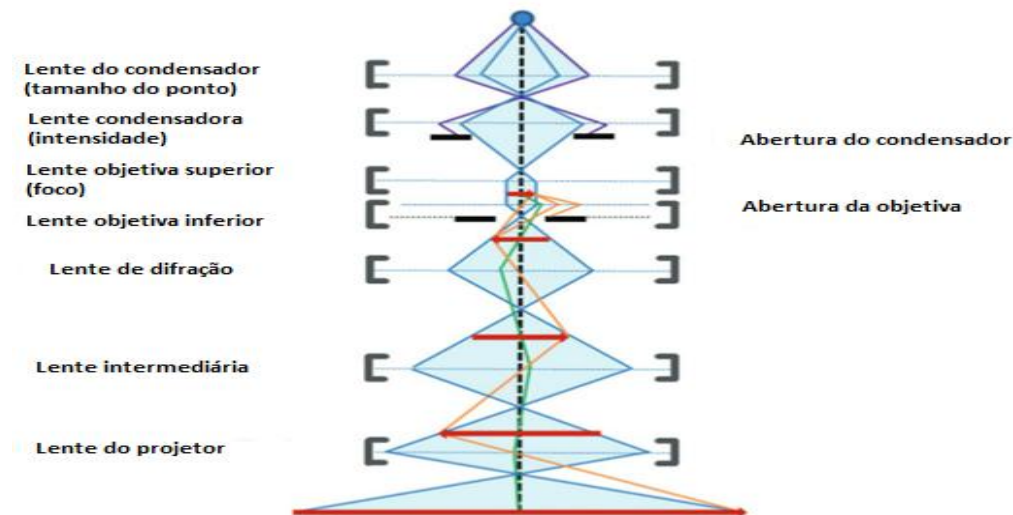
Com a microscopia eletrônica de transmissão, foi possível determinar o grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, assim como o tamanho médio das nanopartículas. Além disso, foram gerados histogramas para representar a distribuição dos tamanhos. Para obter as imagens microscópicas, utilizamos um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise, preparamos uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, que foi homogeneizada usando um sistema de ultrassom. Em seguida, depositamos uma pequena quantidade da amostra em uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) revestida com um filme de carbono. Para cada amostra, capturamos em média oito micrografias, permitindo a construção de histogramas que representam a distribuição do tamanho das partículas. Digitalizamos cerca de 200 partículas em cada amostra para a construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio das partículas.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão consiste em um feixe de elétrons que atravessa a amostra e gera uma imagem ampliada (em uma tela digital ou placa fotográfica) com áreas claras e escuras proporcionais, relacionadas à densidade e espessura das diferentes regiões da amostra [198].

O microscópio em si é composto por um canhão de elétrons que o acelera e por meio de eletroímãs ajusta sua trajetória de maneira a colimar e dissipar feixe tal com as distâncias das lentes fazem em um microscópio ótico.

Essa região onde os elétrons são acelerados e direcionados é deixada em alto vácuo para evitar interferências nas trajetórias [199; 198]. (ilustrado na Figura 12):

Figura 12: Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão:



Fonte: Adaptado de [198]

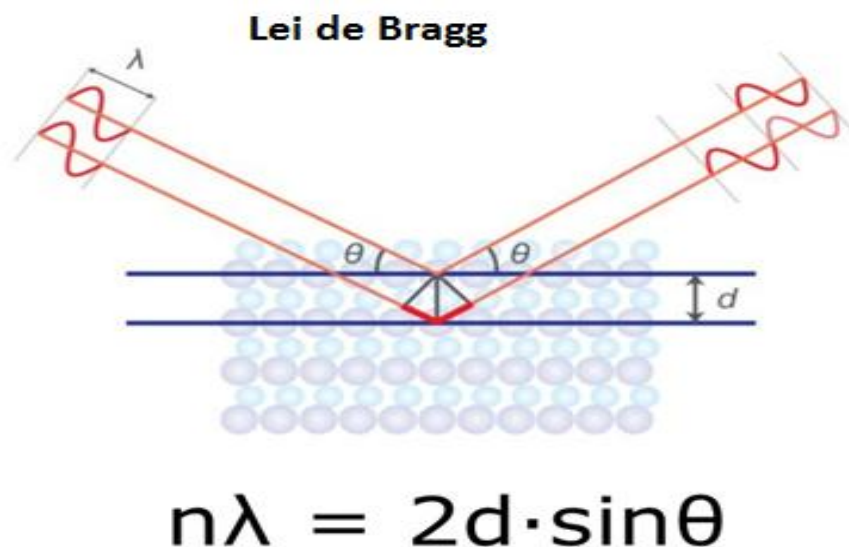
4.2.2 Difração de Raios X

A fim de obter informações sobre a estrutura cristalina e fases formadas dos eletrocatalisadores foram realizadas análises de difração de raios X, para isso foi utilizado um difratômetro de raios X do modelo Miniflex II da Rigaku, com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ (cobre com $\text{K}\alpha$) (comprimento de onda = $1,54056 \text{ \AA}$).

Os difratogramas foram coletados no intervalo de 20° a 90° em θ , com uma velocidade de varredura de 2° por minuto. Para essas medidas, uma pequena quantidade do catalisador foi depositada em um suporte de vidro, que foi colocado na câmara do difratômetro de raios X para obtenção dos resultados. A identificação dos picos de difração dos catalisadores foi feita por comparação com o banco de dados de padrões de difração de raios X do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

A técnica de difração de raios X é baseada no fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Os feixes de raios X são escolhidos porque seu comprimento de onda é similar ao espaçamento entre átomos na amostra, dessa forma, o ângulo de difração será afetado pelo espaçamento dos átomos na molécula. Os raios X atravessam a amostra, interagem nos átomos da estrutura e mudam a direção do feixe (Figura 13), resultando em um ângulo de difração, chamado de ângulo θ , em relação ao feixe original. Esse é o ângulo de difração. Alguns desses feixes difratados se cancelam, mas se os feixes têm comprimentos de onda similares, ocorre interferência construtiva [200].

Figura 13: Esquema da trajetória dos raios X difratados



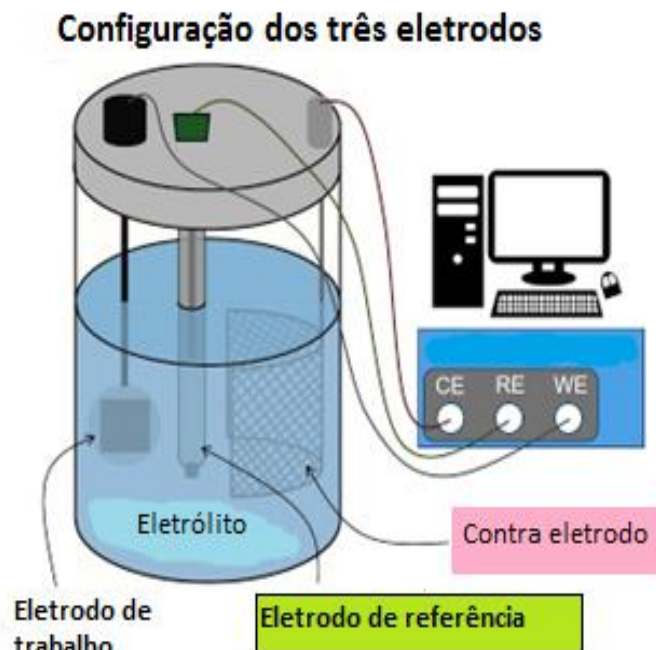
Fonte: adaptado de [201].

O ângulo de difração pode então ser utilizado para determinar a diferença entre os planos atômicos utilizando a Lei de Bragg. A distância entre os planos atômicos pode ser usada para determinar a composição e/ou estrutura cristalina. Sendo que o difratômetro consiste em uma fonte de raios X que se move em um goniômetro, o raio X então interage com a amostra e é coletado pelo detector, onde o sinal é reportado em intensidades [201].

4.2.3 Caracterização eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos principalmente os de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos, um potentiostato/galvanostato Autolab modelo 302N. Com um eletrodo de trabalho de disco de carbono vítreo (área = $0,25 \text{ cm}^2$) em que na sua superfície foram depositadas alíquotas de $15 \text{ }\mu\text{L}$ de cada tinta preparada composta por uma mistura de 8 mg de catalisador + $750 \text{ }\mu\text{l}$ de H_2O , $250 \text{ }\mu\text{l}$ de álcool isopropílico e $15 \text{ }\mu\text{l}$ de Nafion D-520 a 5%. Como eletrodo de referência o de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} KCl) e uma placa de platina como contra-eletrodo (área = 2 cm^2). A caracterização de todos os eletrodos foi feita em meio de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . Conforme esquematizado na Figura14:

Figura 14: Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos



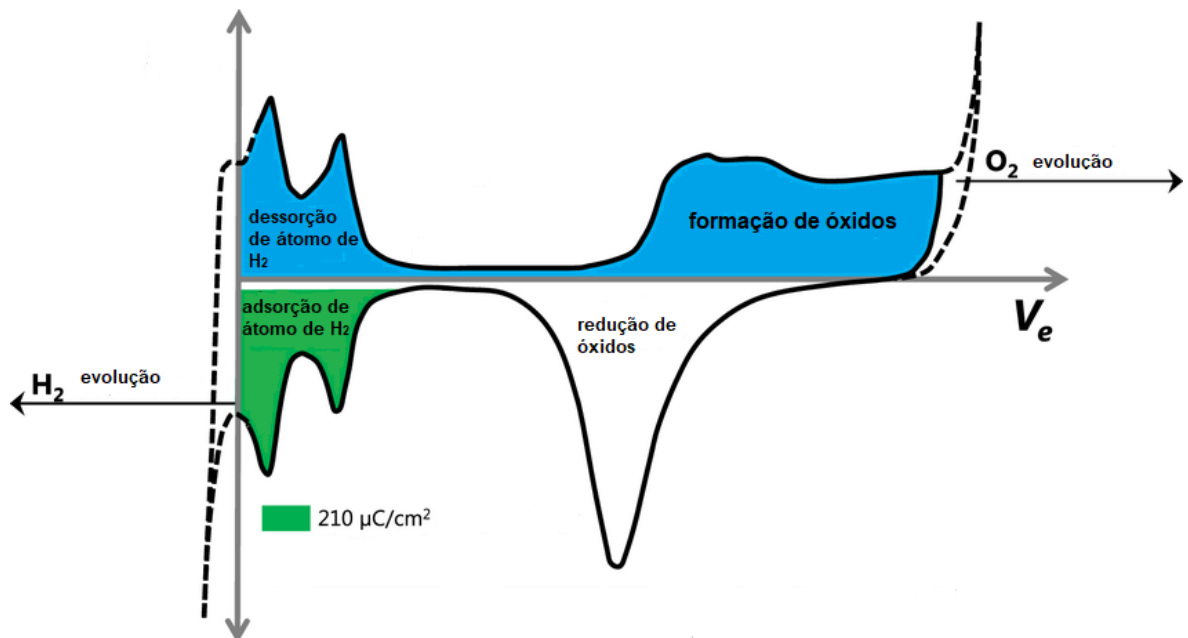
Fonte: Autor da tese

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica que mede a corrente gerada em uma célula eletroquímica quando a tensão aplicada excede a prevista

pela equação de *Nernst*. Ela é realizada ao variar ciclicamente o potencial de um eletrodo de trabalho e medir a corrente resultante de processos faradaico, que por sua vez associados a processos de oxidação ou redução da espécie na superfície do eletrodo de trabalho [202].

Na Figura 15 para exemplificar, o potencial é obtido em um valor não ocorre redução. Com o pico de corrente proporcional à concentração do composto [203]. A curva experimental obtida é um conjunto de curvas de polarização cíclica. Uma taxa de varredura típica seria 100 mV/s [204].

Figura 15: Gráfico de voltametria cíclica de platina:



Fonte: Adaptado de [204].

4.3 Experimentos de Atividade Catalítica

4.3.1 Extrato de Cana-De-Açúcar Sintético

Na primeira etapa dessa tese trabalhou-se com o extrato de cana-de-açúcar fresco e “*in-natura*”. Entretanto, notou-se que a depender do fornecedor

ocorre alteração da atividade. Por esse motivo, na segunda etapa, optou-se pelo uso de um extrato de cana-de-açúcar sintético.

O extrato de cana-de-açúcar sintético consiste em uma solução aquosa de 1,5% de frutose (*êxodo científica*®), 1,6% de glicose (*êxodo científica*®) e 10% de sacarose (*êxodo científica*®) em água (m/m), sendo as quantidades de cada sacarídeo estipulada pela composição média de quatro genótipos de cana-de-açúcar (variedades RB92579, RB98710, RB99395 e clone RB961003) [164].

4.3.2 Atividade Eletroquímica

Para ver se os açúcares eram suscetíveis a oxidação sobre os materiais propostos, foram realizados experimentos eletroquímicos similares aos descritos na seção 4.2.3, mas no lugar de apenas ácido sulfúrico, foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico com 1,5% de frutose, soluções de ácido sulfúrico com 1,6% de glicose, soluções de ácido sulfúrico com 10 % de sacarose e soluções de ácido sulfúrico com 1,5% de frutose, 1,6% de glicose e 10 % de sacarose.

4.3.3 Células a Combustível de Extrato de Cana-De-Açúcar Direto

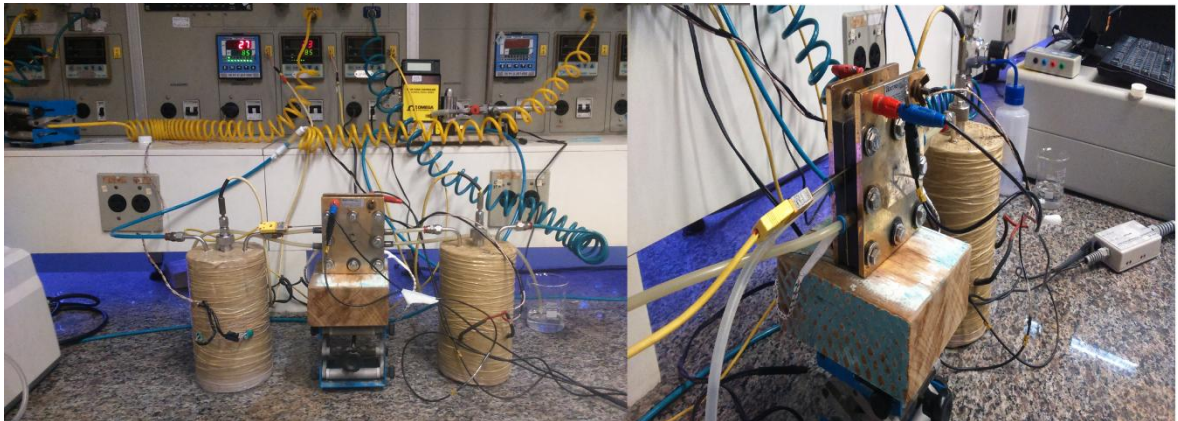
Para ver a quantidade de energia, no cátodo do eletrodo, que poderia ser obtida do extrato de cana-de-açúcar foram montadas células unitárias com os materiais preparados no anodo e Pt/C 20% (*Basf*®) no catodo do eletrodo. Todos os eletrodos foram preparados com quantidades de material adequadas para se ter um mg de Pt cm⁻².

Os eletrodos foram preparados com a aplicação de uma tinta, contendo a quantidade adequada de catalisador, acrescido de uma solução de *Nafion*® D520 (Aldrich) em quantidade correspondente a 5% da massa do catalisador e acrescido álcool isopropílico até virar uma tinta, essa então é aplicada por pincelamento em tecido de carbono tratado com PTFE. Esses eletrodos então são secos em estufa por 24h a 70 °C. Com os eletrodos secos foram montados os

MEAs com membrana de *Nafion*® 117 e em seguida, prensado a 125 °C e 225 kgf cm⁻² [205].

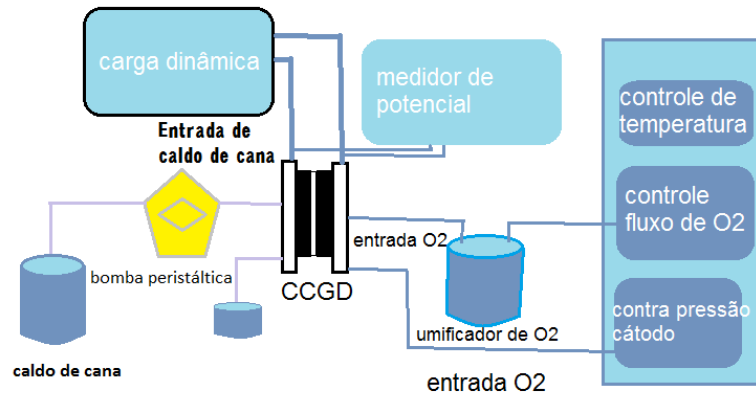
O MEA então colocado em uma célula unitária *ElectroChem* com placas de grafite Figura 16 para distribuição do combustível do tipo serpentina, foi abastecido no ânodo com extrato de cana-de-açúcar *in-natura* e sintético (solução aquosa de frutose 1,5%, solução aquosa de glicose 1,6 %, solução de sacarose 10% e a mistura dos três açúcares) com fluxo de 1 mL min⁻¹, enquanto o catodo foi abastecido com O₂ umidificado a 85 °C com fluxo de 500 mL min⁻¹, como apresentado no esquema da Figura 17. E as curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N (*Autolab*®).

Figura 16: Célula utilizada.



Fonte: Autor.

Figura 17: Esquema de funcionamento da célula.



Fonte: Autor

4.3.4 Quantificação do Açúcar Consumido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

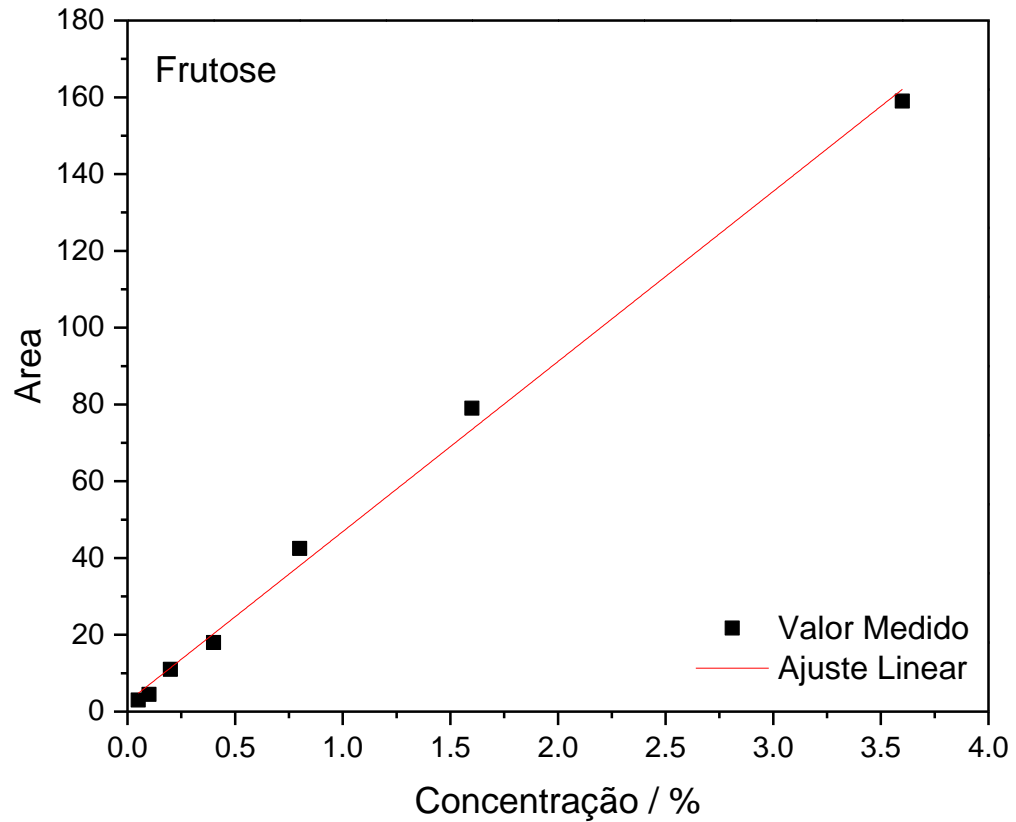
Alíquotas dos efluentes do ânodo foram coletadas na densidade de potência máxima para cada material e quantificado o quanto foi consumido em relação a solução que era bombeada para dentro da célula unitária. Para isso foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência YL9100 usando água como eluente em uma corrida isocrática¹³ com fluxo de $0,6 \text{ ml min}^{-1}$ com uma coluna REZEX RHM de monossacarídeo H^+ com dimensões $300 \times 7,8 \text{ mm}$ e fase com tamanho de grão de $8 \mu\text{m}$, e um detector de índice de refração. Para a quantificação da frutose foi obtida a seguinte equação de reta (16):

$$\text{Área do Pico}_{(\text{frutose})} = 1,56156 + 49,47497 [\text{frutose}] \quad (16)$$

¹³ A corrida isocrática no cromatógrafo líquido é uma técnica de cromatografia em que a composição da fase móvel (eluição) permanece constante ao longo de todo o procedimento. Isso significa que a mistura de solventes utilizada para transportar a amostra através da coluna não sofre alteração durante o processo de separação.

Com $r^2 = 0,9972$, conforme mostrado na Figura 18:

Figura 18: Curva analítica para quantificação de Frutose



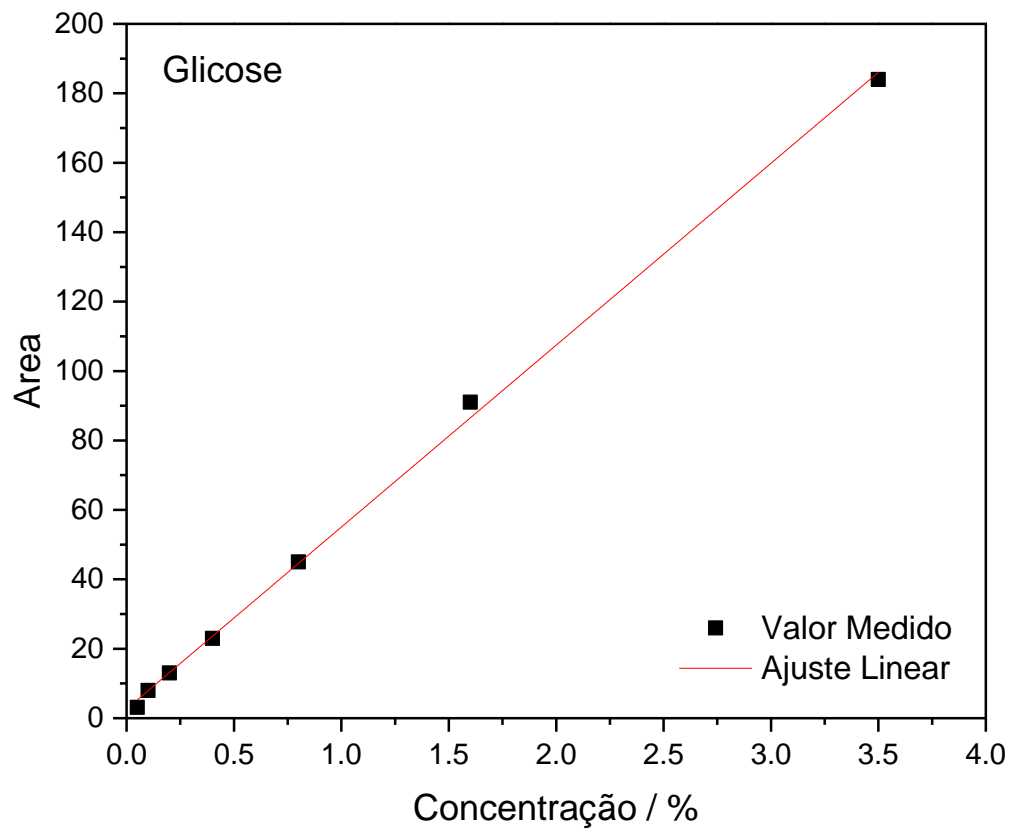
Fonte: Autor da tese

Para a quantificação da glicose foi obtida a seguinte equação de reta (17):

$$\text{Área do Pico}_{(\text{glicose})} = 1,04075 + 52,51389 [\text{glicose}] \quad (17)$$

Com $r^2 = 0,9998$, conforme mostrado na Figura 19:

Figura 19 Curva analítica para quantificação de Glicose



Fonte: autor da tese

Não é apresentada uma curva para sacarose, pois a mesma não é detectada nos experimentos, conforme discutido posteriormente nos resultados e discussão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dessa tese estão divididos em dois blocos, um primeiro para estabelecer qual o metal base para o catalisador da reação e no segundo abordando a agregação de um segundo metal para aumentar a atividade catalítica a fim de obter maior quantidade de energia.

5.1 Determinação de metal base para a oxidação de extrato de cana-de-açúcar

Os resultados apresentados nessa seção estão publicados em Villardi [206].

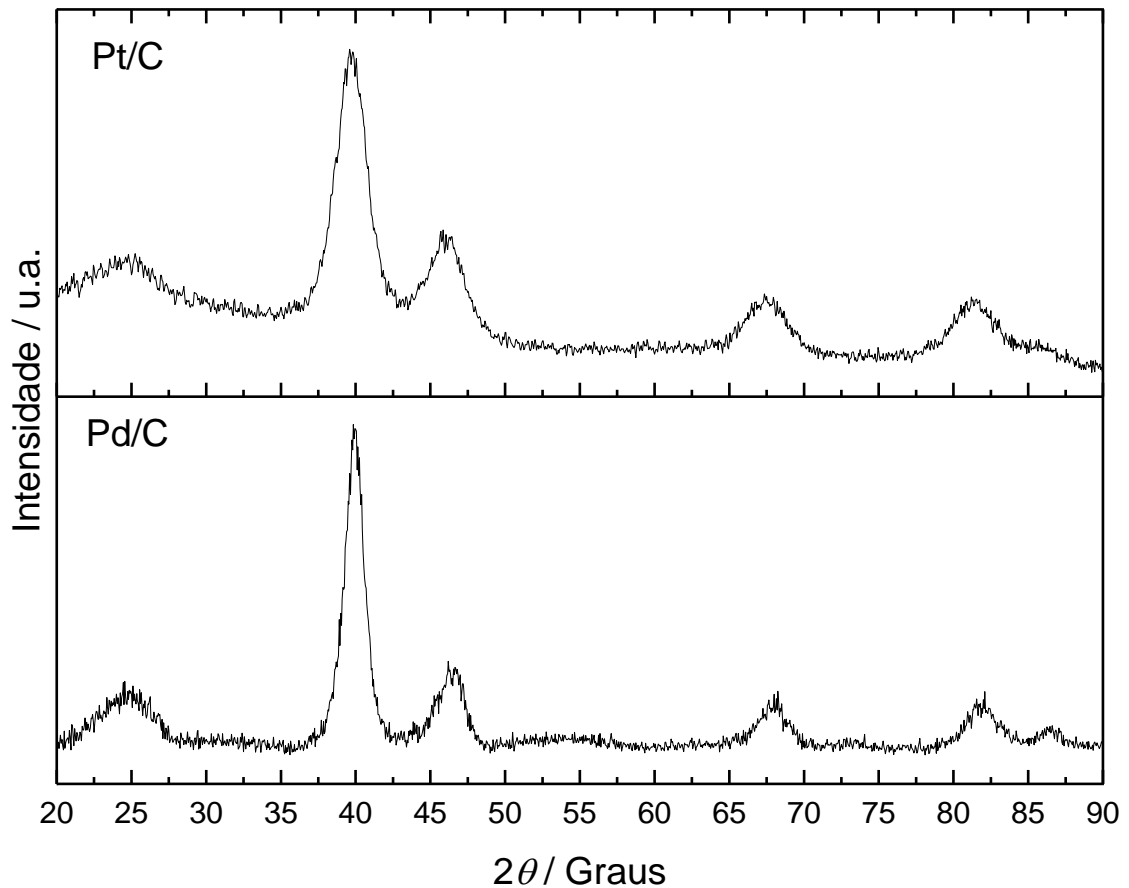
Conforme explanado na introdução, os trabalhos que existem para a oxidação dos açúcares que compõe o extrato de cana-de-açúcar, estão baseados nas pesquisas de experimentos realizados em meio alcalino ou microbiológico e usando soluções com apenas um dos três açúcares que compões o extrato [207].

Sabe-se que as células PEM tem suas reações mais assemelhadas com as realizadas em meio ácido, onde a predominância das reações é utilizando platina suportada em carbono, apesar do paládio também ser usado e considerado o material padrão para oxidação de algumas moléculas orgânicas como ácido fórmico por exemplo, entre outros possíveis combustíveis [208].

Para determinação de qual o metal base, mais adequado para essa reação, foi realizado um estudo comparativo para oxidação do extrato de cana-de-açúcar sobre platina e sobre paládio. Para isso primeiramente foram sintetizados catalisadores de platina e de paládio suportados em carbono pelo método de redução por borohidreto.

Na Figura 20 estão apresentados os difratogramas de raios X para os nanocatalisadores produzidos, onde é possível observar os picos próximos ao ângulo de 25°, e isso pode ser atribuído ao carbono *Vulcan*, devido ao seu elevado grau de amorficidade (JCPDF # 50-926).

Figura 20: Padrão de DRX dos catalisadores Pt/C e Pd/C indicando os planos cristalográficos.



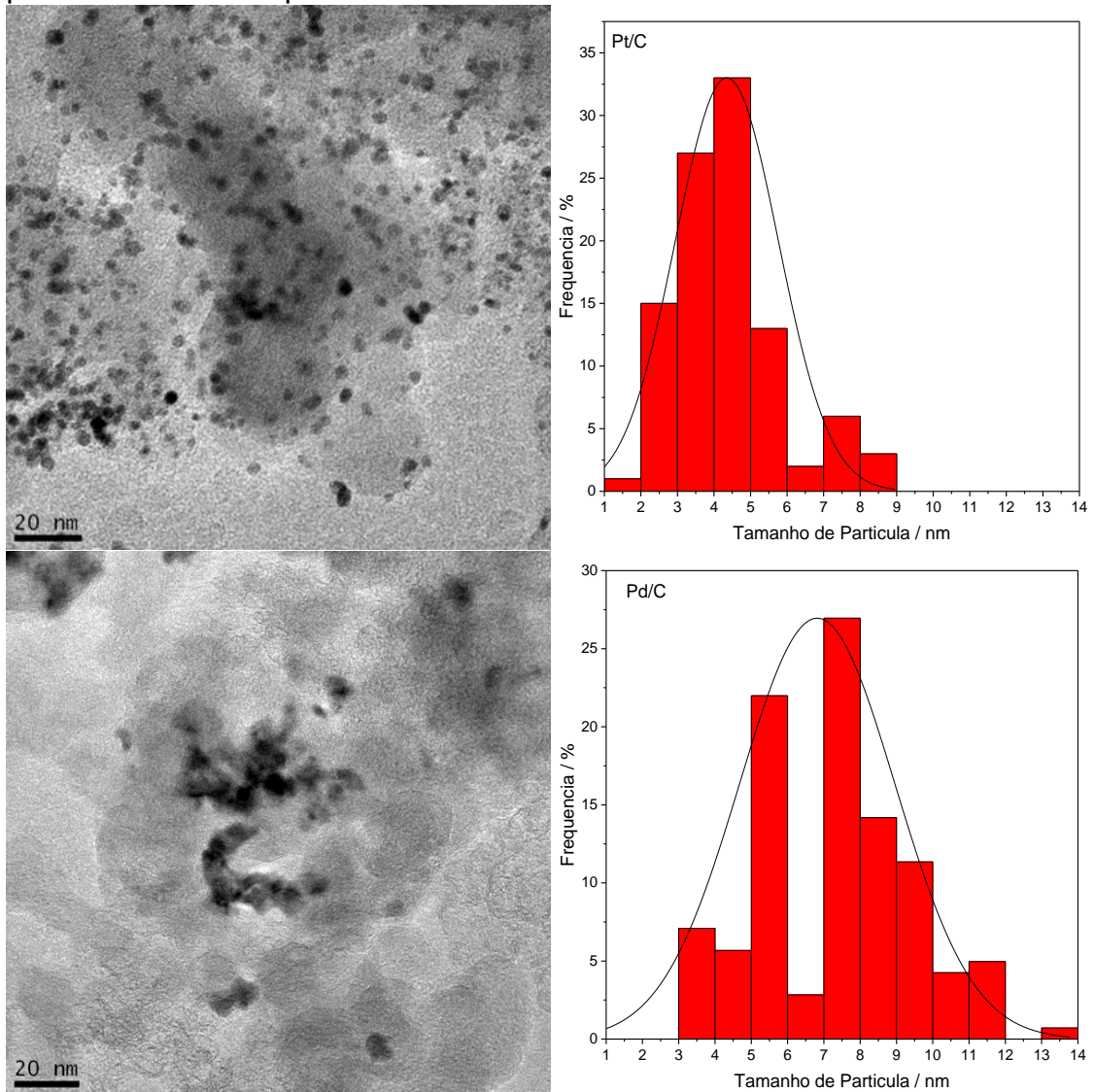
Fonte: Autor da tese

Os resultados para Pt/C e Pd/C mostram picos de 2θ em cerca de 40° , 47° , 68° , 82° e 87° que podem estar associados a (111), (200), (220), (311) e (222) planos cristalinos, respectivamente da estrutura cúbica de face centrada. Nota-se que os picos de platina e de paládio têm valores muito próximos devido a suas células cristalinas terem tamanhos bem próximos, 0,392 nm para platina e 0,389 nm para o paládio conforme suas fichas catalográficas [209].

Na Figura 21 as imagens da microscopia eletrônica de transmissão com o histograma de distribuição do tamanho das partículas de catalisadores monometálicos suportados em carbono. Pelas imagens do MET, podemos ver

uma boa dispersão das nanopartículas metálicas no suporte de carbono, notando-se uma maior dispersão para as nanopartículas de platina.

Figura 21: Microscopia eletrônica de transmissão e histogramas com tamanho de partículas contadas para Pt/C e Pd/C



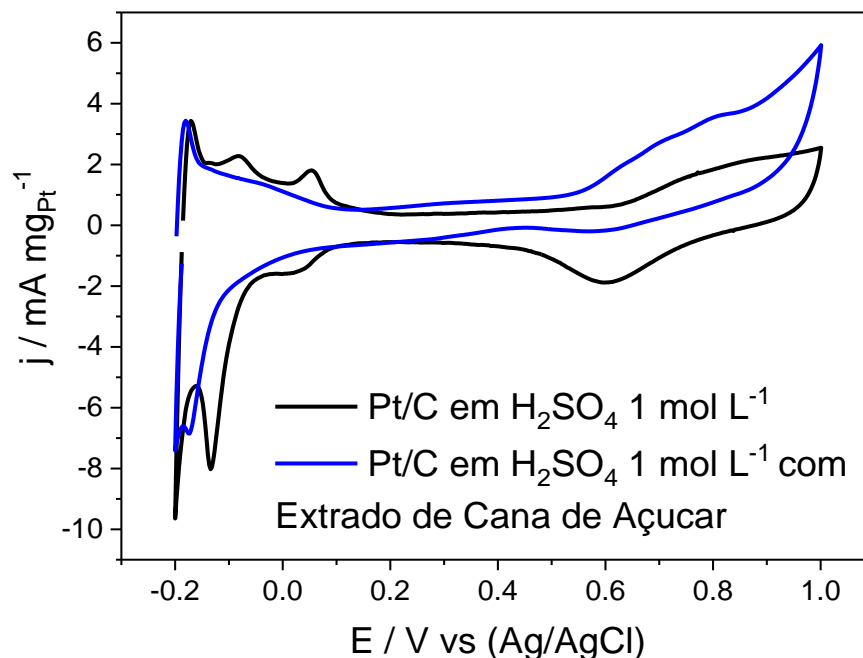
Fonte: Autor da tese

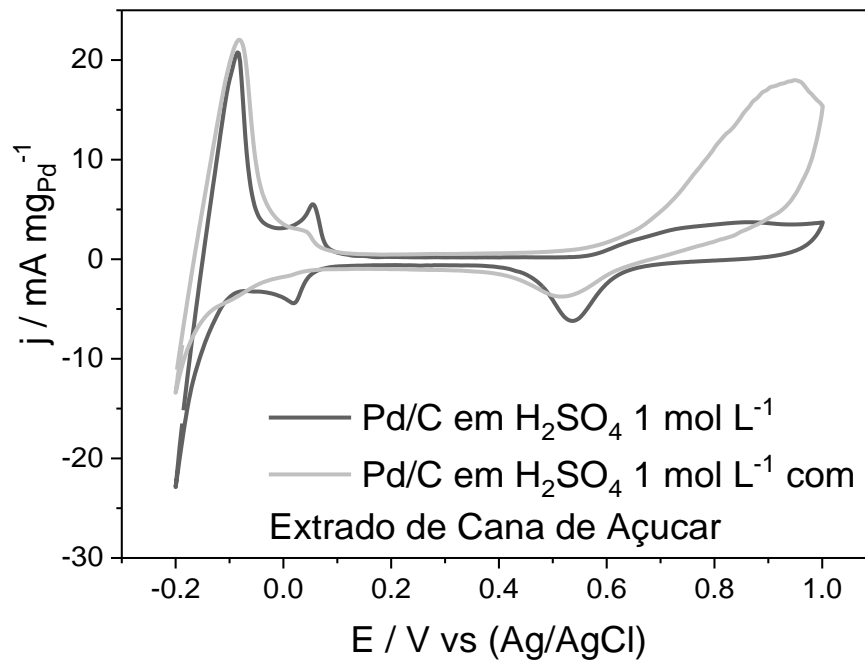
As nanopartículas apresentam tamanhos de cristalitos dispersos principalmente na faixa de 2 – 12 nm, sendo um parâmetro para uma eletrocatalise eficiente, e esses dados corroboram com os dados encontrados na literatura [210; 211; 212].

É importante ressaltar que o material à base de platina apresenta menores tamanhos de partículas, menores do que os de paládio, provavelmente devido ao paládio formar pequenas quantidades de óxido de paládio que se formam espontaneamente em pequenas quantidades [213].

As características eletrocatalíticas gerais da oxidação do combustível extrato de cana na superfície de Pt/C e Pd/C foram primeiro estudadas por voltametria cíclica (VC) em uma célula padrão de três eletrodos sem e com o extrato de cana na solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , é apresentado na Figura 22. Onde é possível observar o perfil típico tanto da platina como do paládio policristalino em meio de ácido sem o acréscimo do extrato de cana, destacando-se as regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio entre $-0,2$ e $0,1\text{V}$ vs. Contra eletrodo de Ag/AgCl (cloreto de prata), além o pico de redução da platina em $0,6\text{V}$ e do paládio em $0,55\text{V}$ [214; 197].

Figura 22: Os voltamogramas cíclicos de Pt/C e Pd/C em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ sem (curvas pretas) e com caldo de cana 50% (v/v) diluído em solução ácida (azul para Pt/C e cinza para as curvas Pd/C), a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ de taxa de varredura em temperatura ambiente.



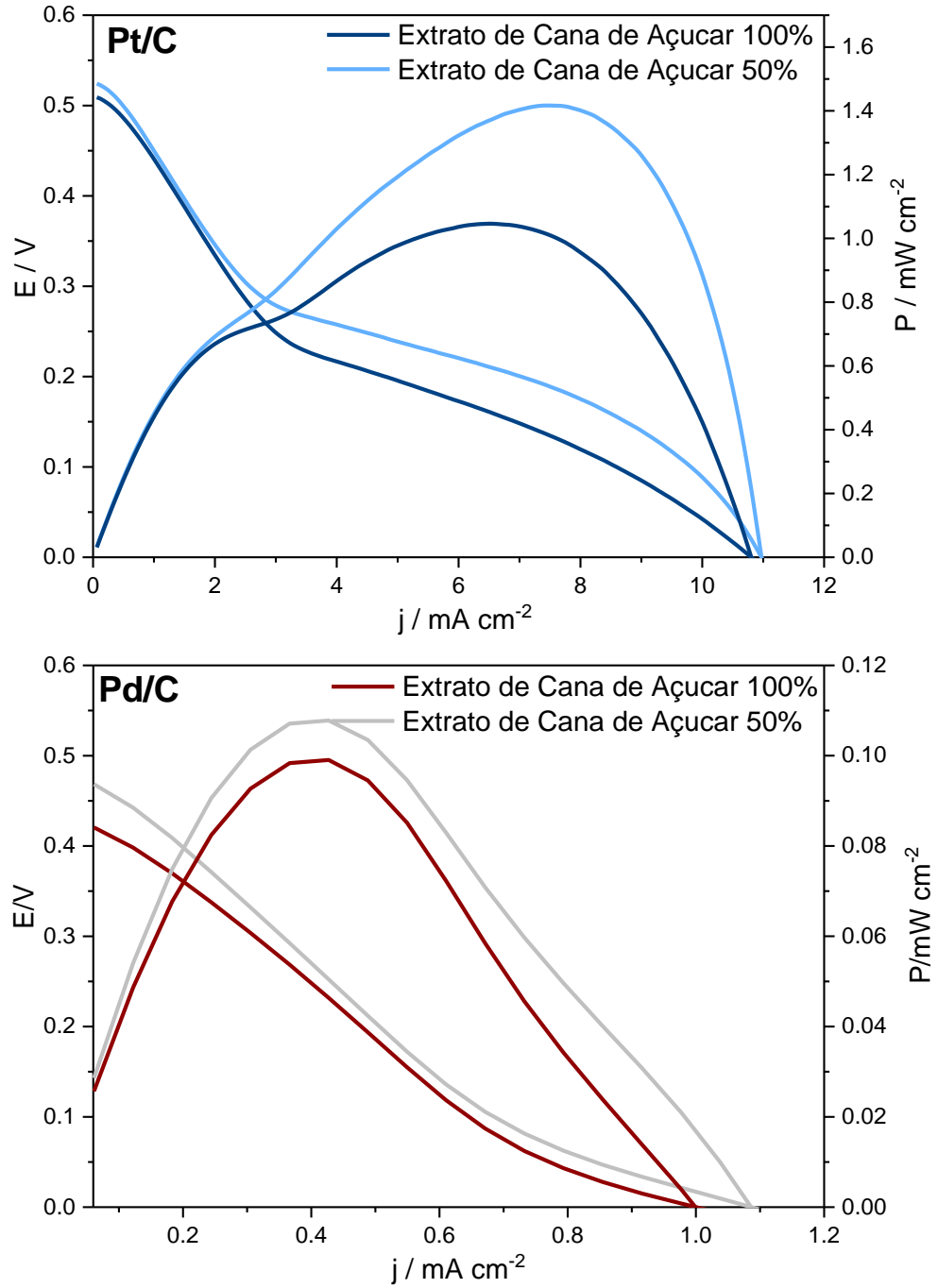


Fonte: autor da tese

Com o acréscimo do extrato de cana nota-se que os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio perdem resolução, provavelmente pela adsorção dos açúcares nos sítios catalíticos dos metais nobres, e também nota-se que para platina uma reação faradaica iniciada em $\sim 0,1$ V e outra mais intensa em $\sim 0,6$ V indicando o potencial de início de oxidação dos açúcares presentes. Enquanto para Pd/C nota-se alguma alteração apenas ocorrendo apenas em $\sim 0,58$ V.

Para estudar a atividade do extrato de cana-de-açúcar como um possível substituto para o etanol, foram preparados eletrodos de difusão gasosa com Pt/C e Pd/C em células PEM, testando o extrato de cana puro e diluído, sendo os resultados apresentados na Figura 23.

Figura 23: Curvas de polarização e densidades de potência dos eletrocatalisadores Pt/C e Pd/C como o respectivo ânodo, utilizando soluções de caldo de cana 100% e 50% como combustível em cada experimento a 80° C. Pt/C BASF foi usado como cátodo em todos os experimentos.



Fonte: Autor da tese

Nas curvas de polarização e densidade de potência nota-se que, para as células de extrato de cana direto com catalisadores de platina, o potencial de circuito aberto¹⁴ foi de 0,47 V, ou seja, é em torno de 10% maior do que para as que usaram catalisador de paládio, 0,42 V, essa diferença pode ser correspondente ao menor potencial de oxidação de algum dos açúcares presentes no extrato da cana-de-açúcar, concordando com o observado na voltametria cíclica da Figura 22 [215].

A célula de extrato de cana-de-açúcar direta usando platina também apresentou um valor de corrente mais de 10 vezes maior do que as que utilizam paládio. Outro ponto importante foram os experimentos com o extrato de cana puro e diluído, inicialmente imaginado para contornar a dificuldade de difusão que poderia ser acarretado pela viscosidade do combustível, no caso da célula a difusão ocorre quando as moléculas de glicose se movem do ambiente externo, para a direção do ânodo, onde ocorre a reação de oxidação [215].

A difusão no caso de células com combustíveis líquidos é mais complexa. O combustível líquido precisa ser transportado até o ânodo através da membrana porosa (camada difusora). Nesse caso a difusão envolve o movimento das moléculas de combustível líquido através dos poros ou canais da membrana, até alcançar o ânodo. No entanto foi observado que as quedas difusionais (perdas de desempenho causadas por dificuldades no transporte do combustível até o ânodo, quando o combustível está penetrando no MEA), para os dois catalisadores nas duas concentrações tem perfis semelhantes apesar da diferença de potência [216].

O efeito da diluição é melhor observado nas curvas de potência dos catalisadores, onde se nota um aumento considerável de potência com o biocombustível diluído. É possível observar a alta densidade de potência no catalisador Pt/C quando foi utilizado o extrato de cana diluído 50% em valores de densidade de potência máxima igual a 7 mW cm^{-2} , que é 40% maior que o obtido para Pt/C com caldo de cana concentrado. Diminuir a concentração de açúcares diminui a competição por sítios e permite que açúcares, com tamanho de

¹⁴ Tensão elétrica medida quando nenhuma corrente está fluindo através da célula

molécula menor, como a frutose e quantidades de água maiores, cheguem à superfície do eletrodo.

A ativação da água é uma etapa importante para a oxidação dos alcoóis, pois é a molécula sacrificada para os processos oxi-hidroxi da superfície metálica, responsável pela remoção de espécies fortemente adsorvidas e pelo fornecimento do oxigênio que falta para a oxidação completa de moléculas orgânicas, conforme discutido em publicações sobre a correlação entre concentração de álcool e densidade energia [217; 218; 219].

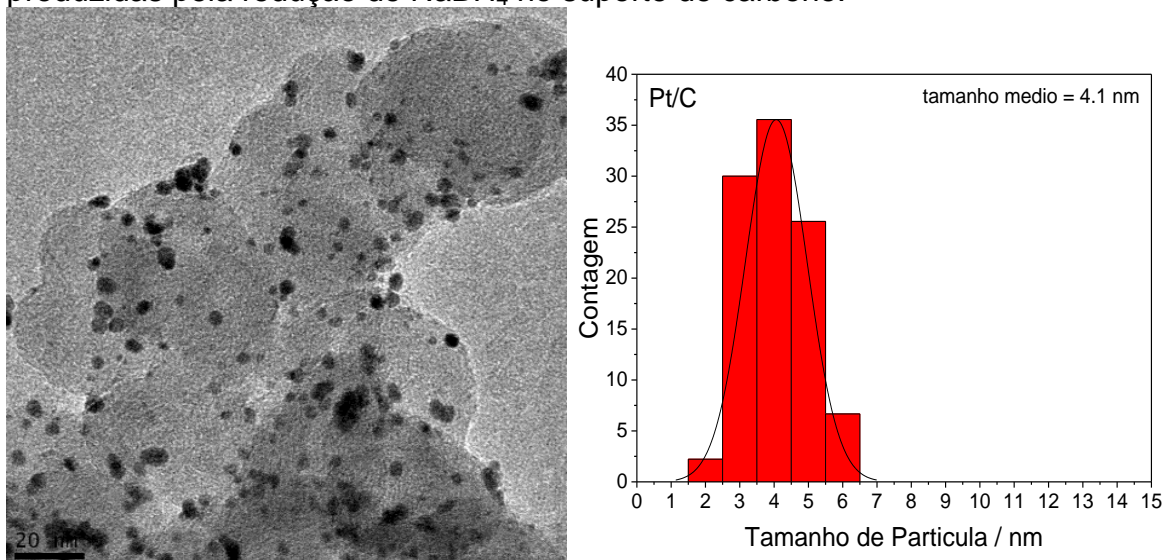
Os resultados indicam que a Pt/C é o material mais adequado para ser a base dos catalisadores para uma célula de extrato de cana-de-açúcar direto, por apresentar densidades de potência mais de 10 vezes superior do que Pd/C, além de apresentar maior potencial de circuito aberto.

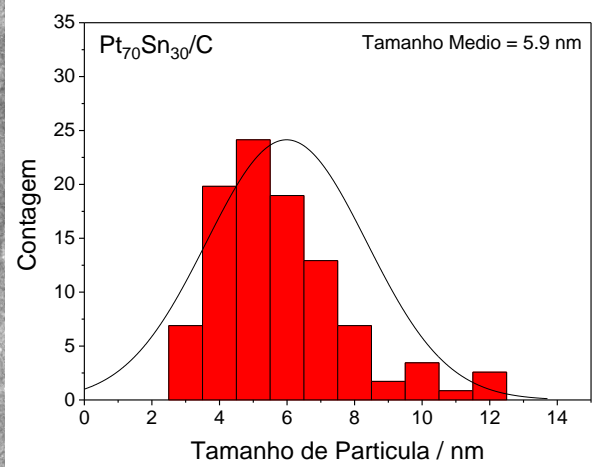
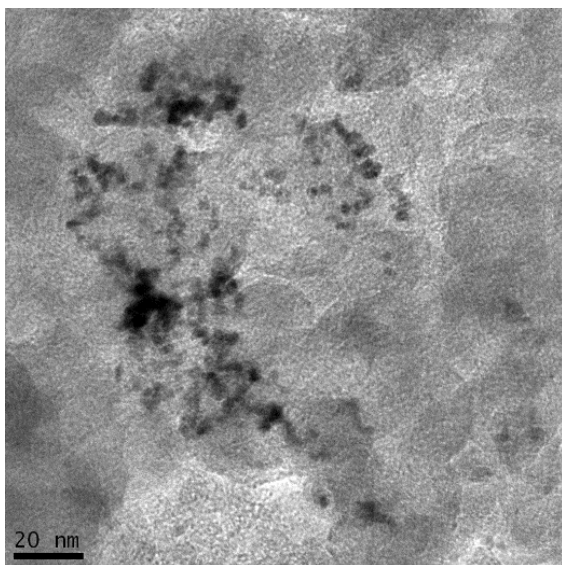
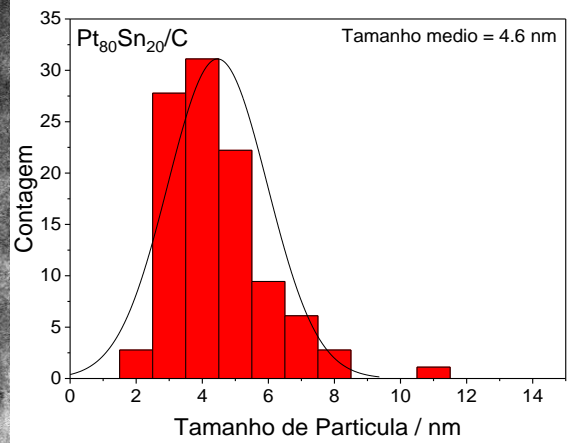
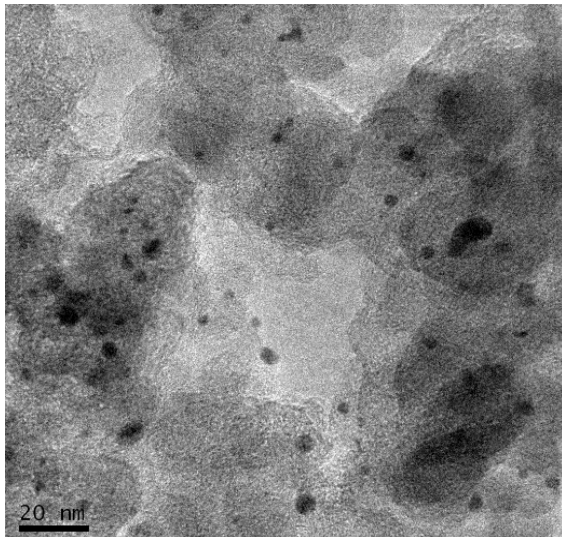
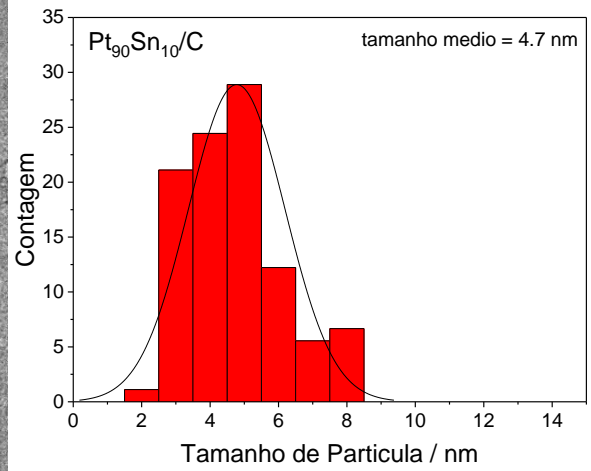
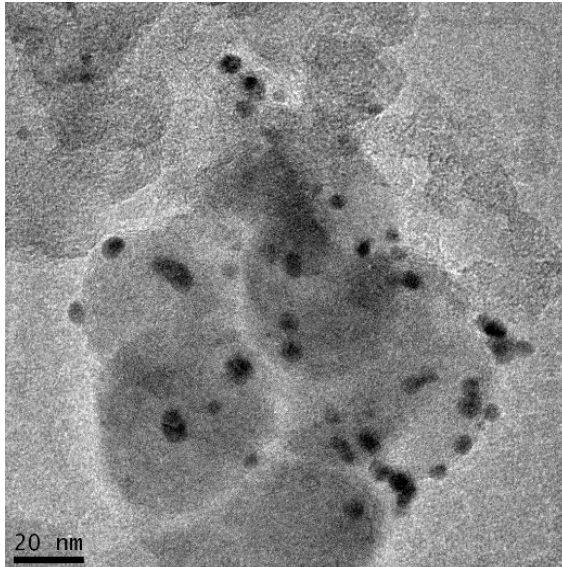
5.2 Materiais Binários para Conversão de extrato de cana-de-açúcar em energia

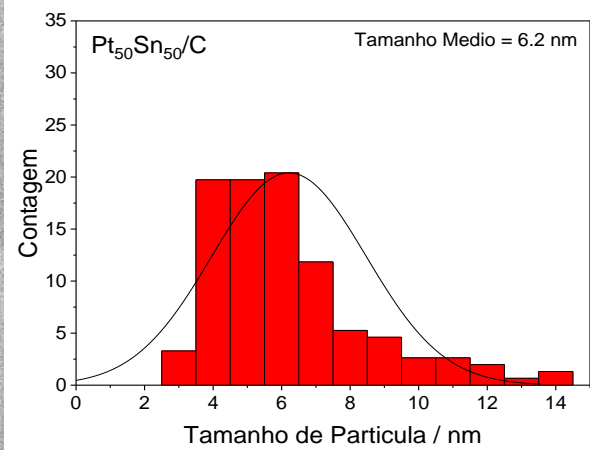
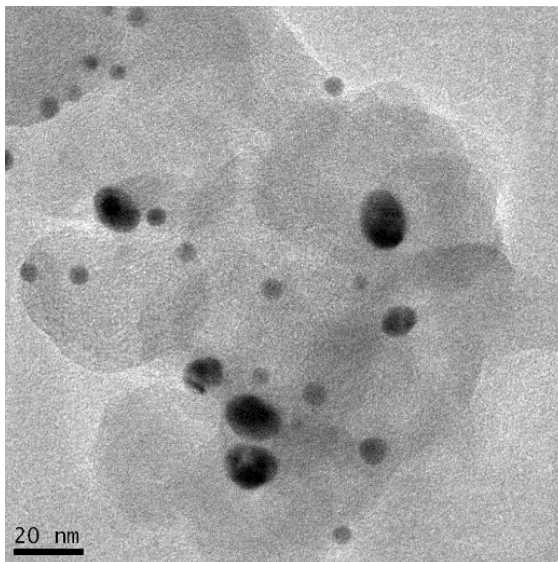
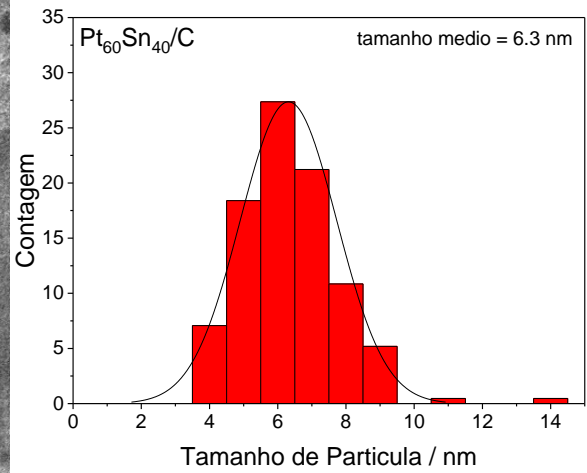
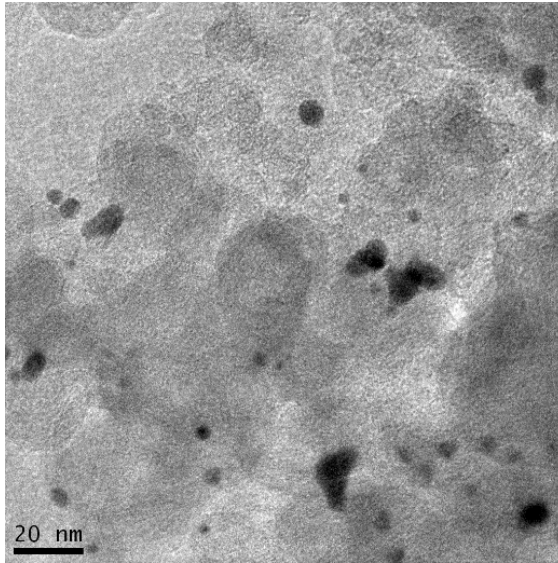
Uma vez determinado que a platina foi o eletrocatalisador mais efetivo para a oxidação desses açúcares em meio ácido, e que quando testado em uma célula a combustível o catalisador a base de platina foi 10 vezes mais ativo que o material a base de paládio, então o estudo deveria prosseguir com maneiras de aumentar a atividade e baratear o custo do catalisador, para isso foi acrescentado o estanho a platina no catalisador e testado em diferentes composições.

As imagens da MET e os histogramas correspondentes dos catalisadores PtSn/C são apresentados na Figura 24 e revelam que pequenas partículas de metal são dispersas no suporte de carbono. As nanopartículas de PtSn distribuíram-se entre 4 e 6 nm em média, com o aumento do tamanho médio das partículas acompanhando o enriquecimento de estanho na composição, provavelmente devido ao efeito do óxido de estanho na superfície do material [220]. Na Tabela 3 o tamanho médio das partículas.

Figura 24: Imagens do MET dos catalisadores PtSn/C nas composições estudadas, (do lado direito) distribuição de tamanho de partículas de PtSn produzidas pela redução de NaBH_4 no suporte de carbono.







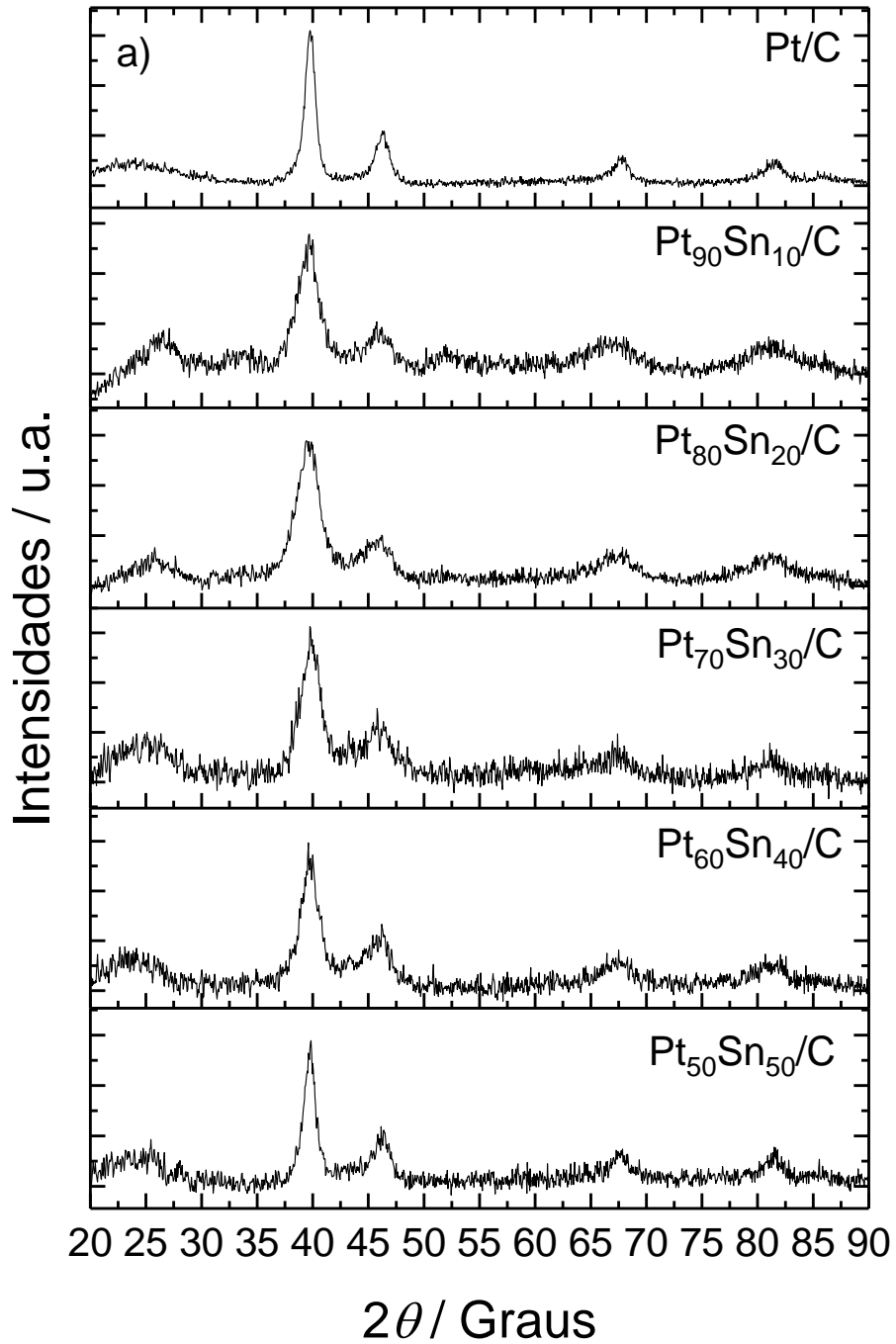
Fonte: Autor da tese

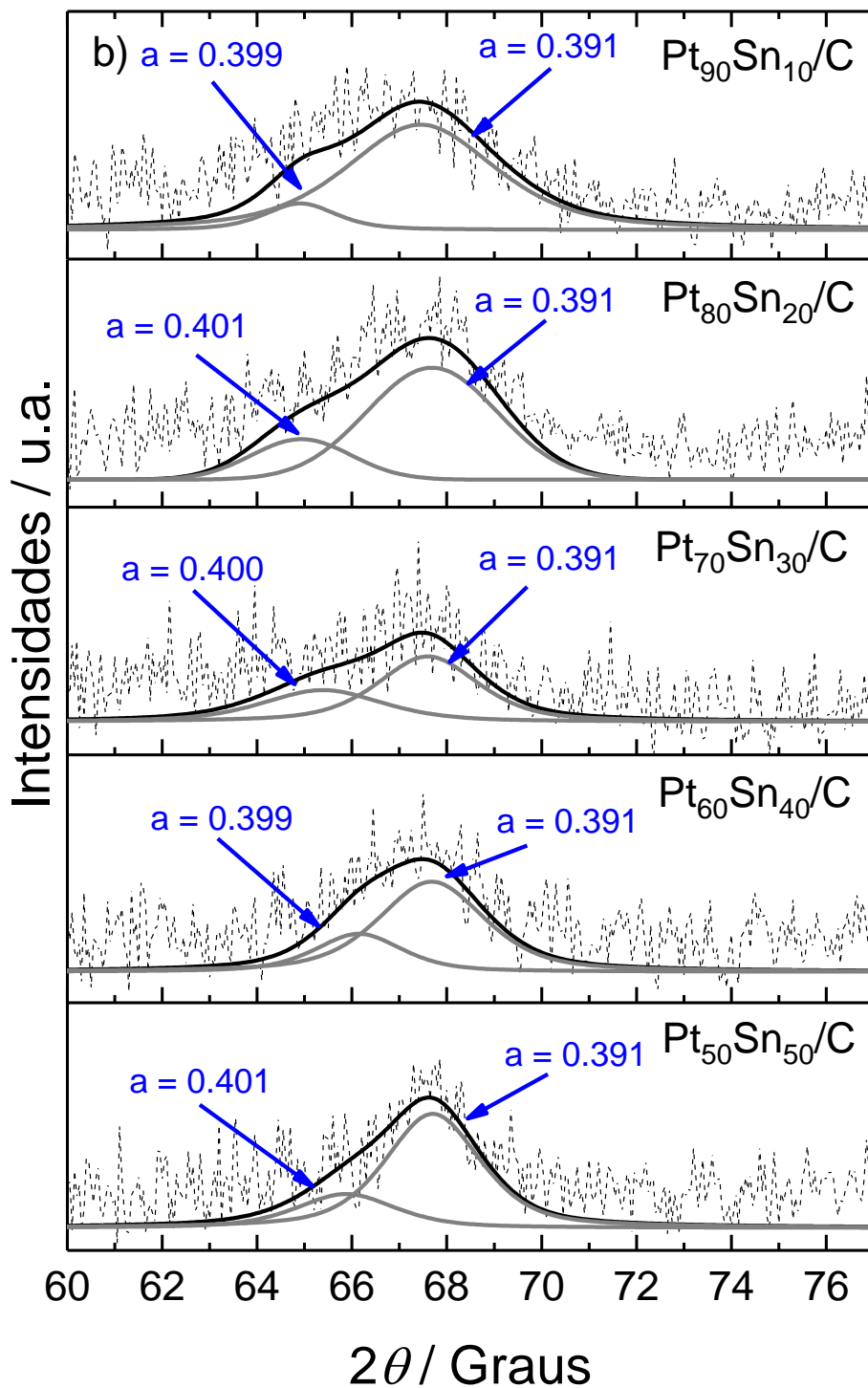
Tabela 3: Tamanho médio das partículas estudadas:

Proporção PtSn	Tamanho médio em nanômetros
Pt/C	4,1
$Pt_{90}Sn_{10}/C$	4,7
$Pt_{80}Sn_{20}/C$	4,6
$Pt_{70}Sn_{30}/C$	5,9
$Pt_{60}Sn_{40}/C$	6,3
$Pt_{50}Sn_{50}/C$	6,2

A maioria das nanopartículas apresentam formatos esféricos típico da platina e eletrocatalisadores PtSn. Os padrões do DRX para os materiais PtSn/C são apresentadas na Figura 25, foi possível ver em todos os difratogramas de raios X a estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (JCPDS # 04-802), entretanto, não são observados picos referentes ao estanho ou seus óxidos, indicando que este metal pode estar presente em fase amorfa ou em solução sólida com a platina. [133].

Figura 25: a) Difratogramas de raios X dos catalisadores PtSn/C nas diferentes composições estudadas, b) Deconvolução do pico correspondente ao plano (220) da Pt.





Fonte: Autor da tese

Na Figura 25 também se observa um leve deslocamento na posição dos picos causado pela alteração dos parâmetros da rede, o que pode ser causado pela incorporação de átomos de estanho na estrutura cristalina da platina. Para melhor investigar o deslocamento causado pela adição de estanho no catalisador,

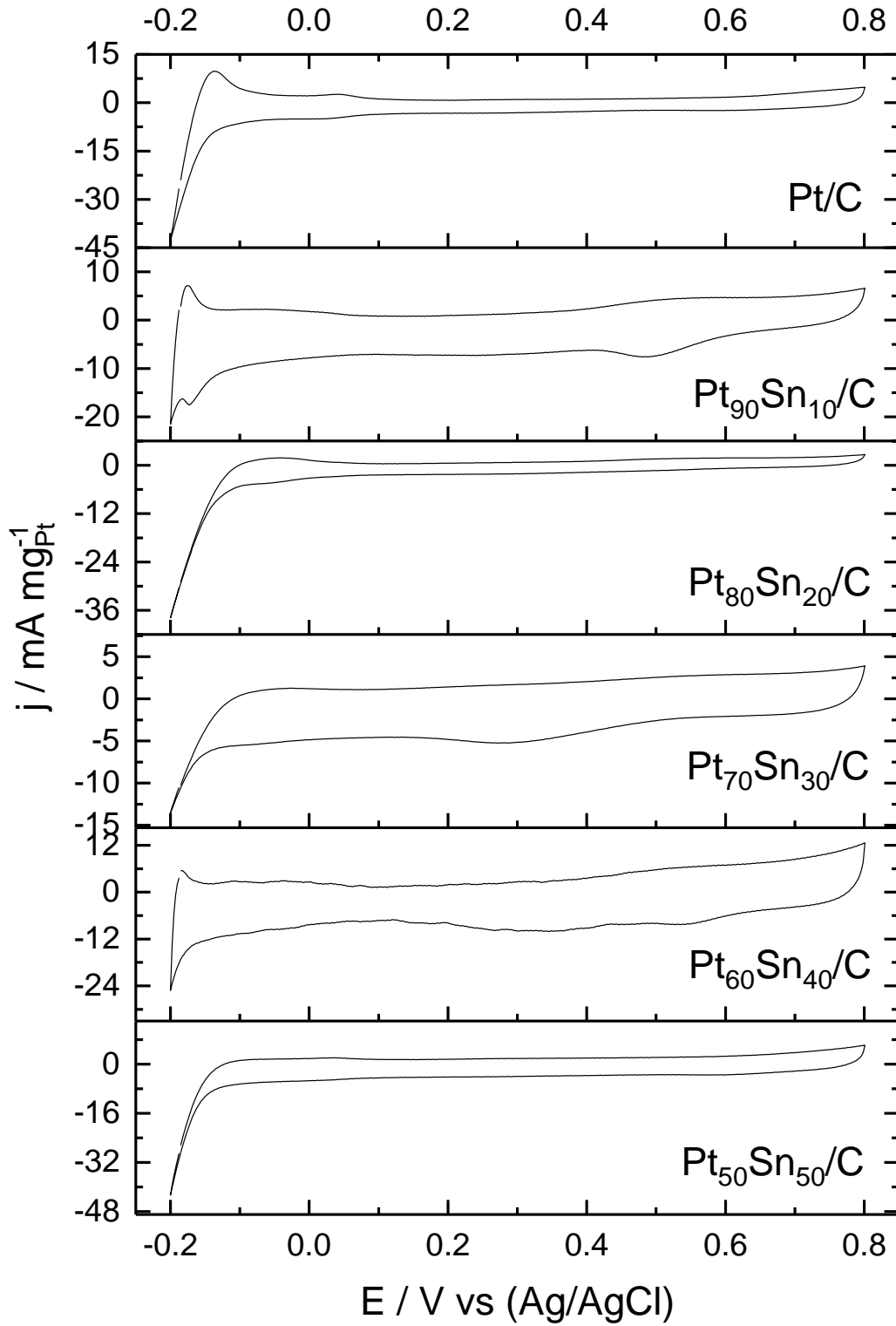
os difratogramas foram deconvoluídos¹⁵ em funções pseudo-Voigt e apresentados na Figura 2525b sendo possível distinguir uma fase relativa à platina pura (0,391 nm) e uma segunda fase em que a expansão dos parâmetros é expandida para ~0,400 nm. Assim indicando que, a inserção de estanho e a área relativa deste pico em relação ao tamanho absoluto do pico, aumenta com a quantidade de estanho, como observado para outros metais de transição [221].

A voltametria cíclica em solução aquosa de H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) para eletrocatalisadores PtSn/C preparados está apresentado na Figura 26.

Todos os materiais tem picos na região de adsorção-dessorção de hidrogênio sobre platina (-0,2 – -0,15 V), porém quando aumenta o teor de estanho no catalisador a região diminui e isso é associado a presença de metais de transição como o estanho [186; 210] e nesta faixa de valor de potencial pode-se observar a formação de camadas de óxidos e hidróxidos devido à ativação de moléculas de água interfaciais pela presença de estanho.

¹⁵ A deconvolução é um processo matemático utilizado para separar e analisar os diferentes componentes de um sinal ou uma imagem que foram combinadas ou sobrepostos. É uma técnica amplamente empregada em diversas áreas, como processamento de sinais, análise de dados, imagens médicas e ciências dos materiais. Através da deconvolução, é possível estimar as características individuais de cada componente, permitindo uma melhor compreensão e interpretação dos dados. Esse processo envolve a aplicação de algoritmos e métodos avançados para decompor o sinal original em suas partes constituintes.

Figura 26: Voltametria cíclica de PtSn/C com diferentes proporções em H_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

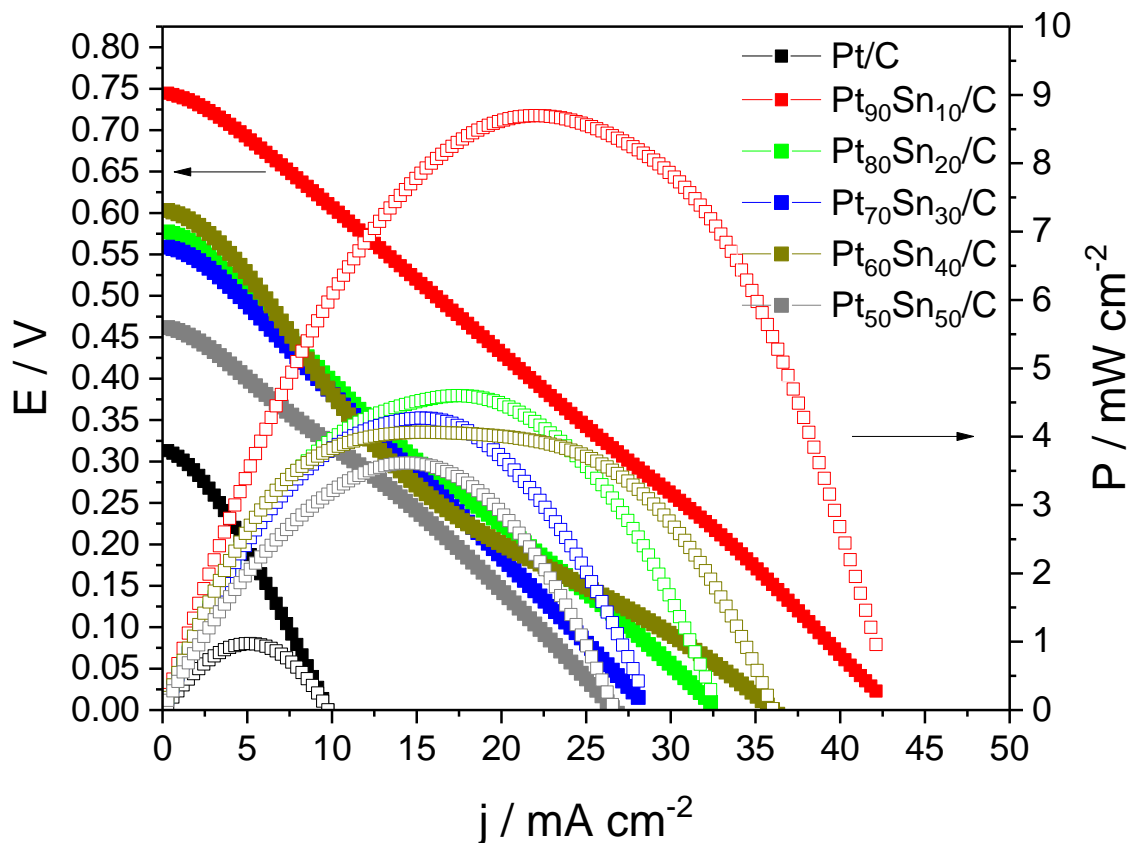


Fonte: Autor da tese

A presença de metais de transição, como o estanho, também leva a um aumento na região de dupla camada elétrica (-0,15 – -0,55 V), apresentando um perfil mais capacitivo, este efeito também foi observado com materiais contendo Pt e Sn reportados por Teran e colaboradores [222]. Os picos que aparecem em torno de 0,41 e 0,3 V podem ser atribuídos à adsorção-dessorção de oxigênio a partir da dissociação da água no óxido de estanho [223] e esses picos aumentam e mudam conforme a quantidade de estanho aumenta no material.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas de polarização e densidade de potência para materiais PtSn onde foi possível observar que o estanho apresenta um papel importante na oxidação dos açúcares, pois todos os materiais contendo estanho apresentam densidade de potência máxima (DPM) maior que a platina suportada em carbono, sendo a composição mais ativa foi Pt₉₀Sn₁₀/C, a medida em que a proporção de Sn aumentava a densidade também aumentava, na Tabela 4 os valores da densidade de potência do materiais.

Figura 27: Curvas de polarização e curvas de potência para célula a combustível em diferentes ânodos (ânodo PtSn/C), e cátodo foi BASF em uma solução com mistura dos açúcares (1,5% frutose, 1,6% glicose e 10% sacarose) em água deionizada.



Fonte: Autor da tese

Tabela 4: As densidades de potência máximas dos materiais:

Materiais e suas proporções	DPM em mW cm^{-2}
Pt ₉₀ Sn ₁₀ /C	8,7
Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C	4,5
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	4,2
Pt ₆₀ Sn ₄₀ /C	4,0
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	3,6
Pt/C	0,97

Também foi notável na Figura 27 que os potenciais de circuito aberto (OCP) também foram fortemente afetados pela presença do estanho no material, na Tabela 5 seguem esses valores.

Tabela 5: Valores dos potenciais de circuito aberto (OCP):

Material	OCP em Volt
Pt/C	0,32
Pt ₉₀ Sn ₁₀ /C	0,75
Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C	0,58
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	0,56
Pt ₆₀ Sn ₄₀ /C	0,62
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	0,47

O que indicou que o estanho poderia permitir a oxidação dos açúcares em sobrepotenciais menos positivos do que a platina¹⁶. Este efeito pode ser atribuído tanto às propriedades eletrônicas diferenciadas pela inserção do estanho na rede cristalina da platina [224] e pela ativação da água em potenciais menos positivos em comparação com a platina pura (mecanismo bifuncional), removendo espécies

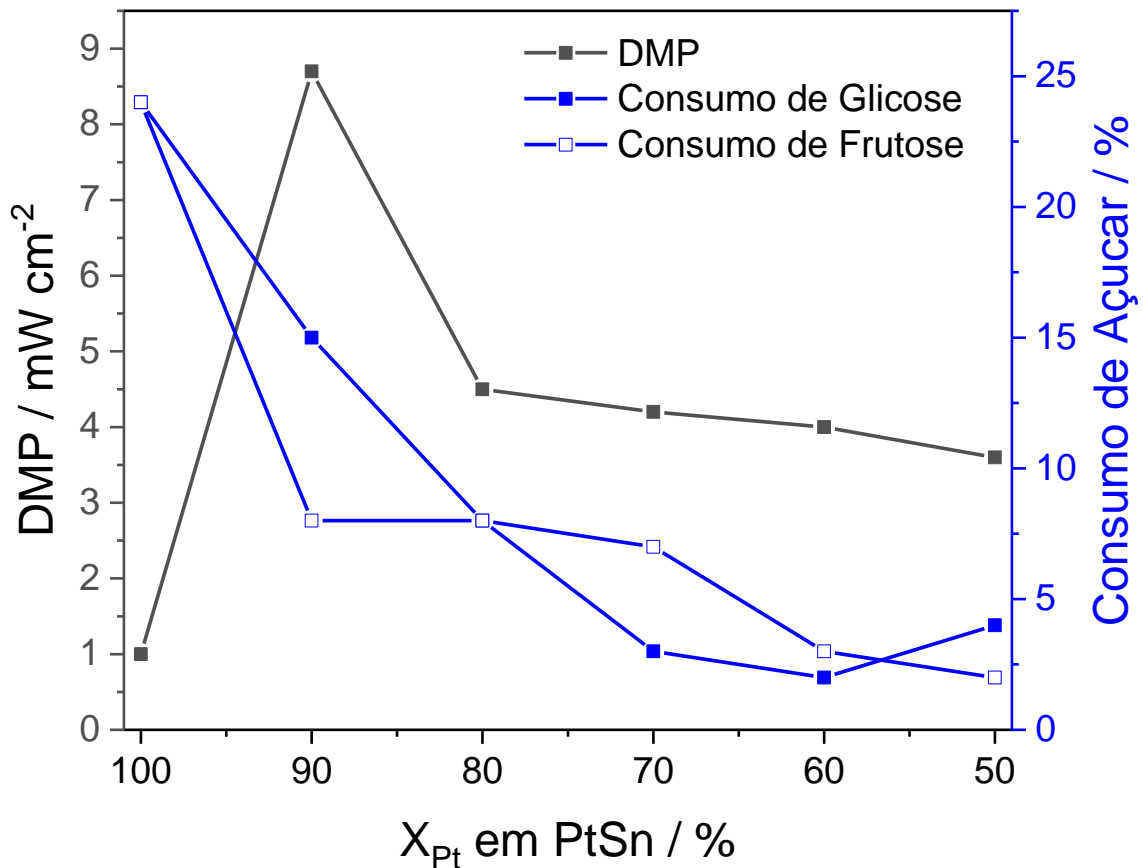
¹⁶ A determinação do potencial de circuito aberto, ignorando a queda por ativação é calculado subtraindo do potencial do catodo o potencial do anodo da célula em questão, implicando então que quanto maior for o potencial de circuito menor o potencial de início de oxidação do combustível em questão.

fortemente adsorvidas [194] ambos os efeitos comumente atribuídos à combinação PtSn resultam na melhor atividade em relação a platina pura.

Para entender melhor a contribuição de cada um dos açúcares na geração de energia, suas quantidades foram aferidas na saída da célula a combustível no potencial de máxima densidade de potência para cada catalisador, tentando encontrar uma correlação entre a densidade máxima de energia e o consumo da frutose, glicose e sacarose.

Sendo esses resultados apresentados na Figura 28, onde foi correlacionada a porcentagem de platina no material com a densidade máxima de potência e o consumo de glicose e frutose. As quantidades de sacarose não foram reportadas, pois essa não foi encontrada nos efluentes, e seus produtos de degradação serem a própria frutose e sacarose.

Figura 28: Taxas de consumo dos açúcares (frutose e glicose) na densidade de potência máxima (DPM) em diferentes ânodos obtidos por HPLC



Fonte: Autor da tese

Para todos os materiais, apenas os picos de frutose e glicose foram observados nos cromatogramas, indicando que a sacarose foi quebrada em uma molécula de frutose e sacarose como primeira etapa da reação.

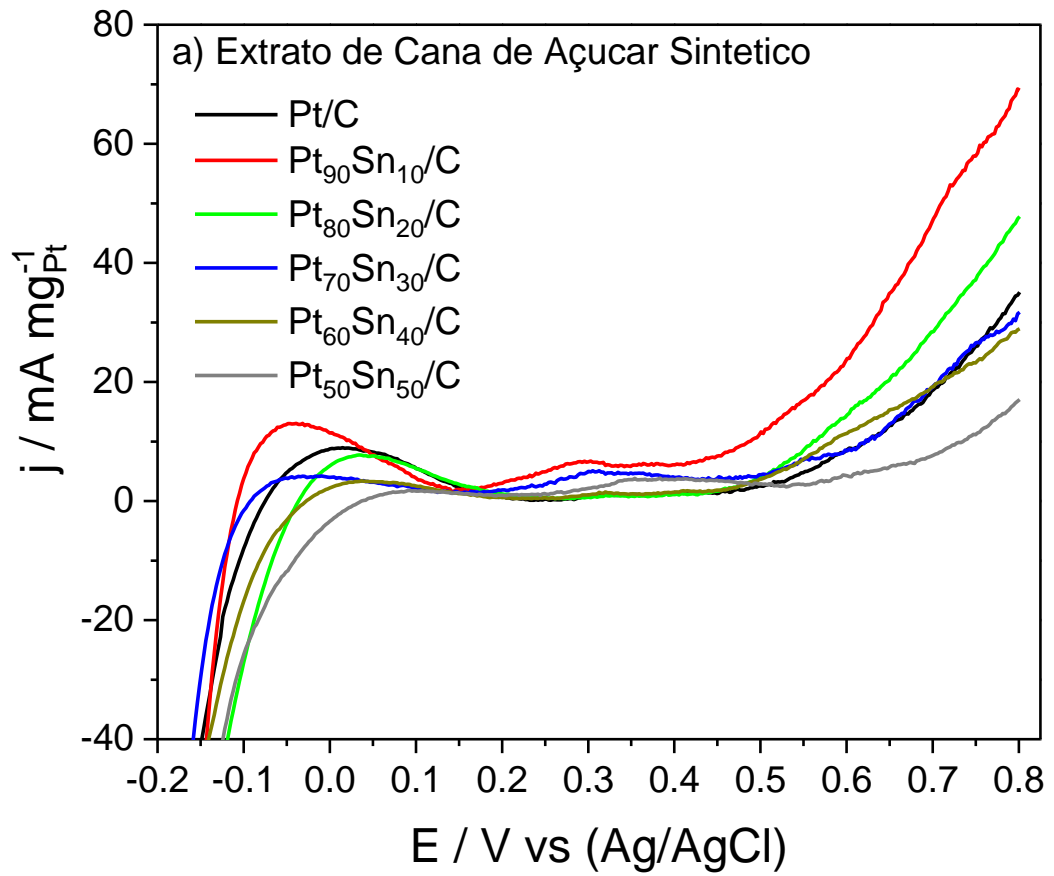
A Figura 28 ilustra as taxas de consumo de açúcares na DMP e nota-se que para Pt/C o consumo tanto da glicose como da frutose é maior do que o visto para os materiais contendo estanho, esse dado associado a DMP da platina que foi a menor de todas, indica que a cinética do processo não é favorecida, em decorrência desses açúcares podem terem sido fortemente adsorvidos no catalisador.

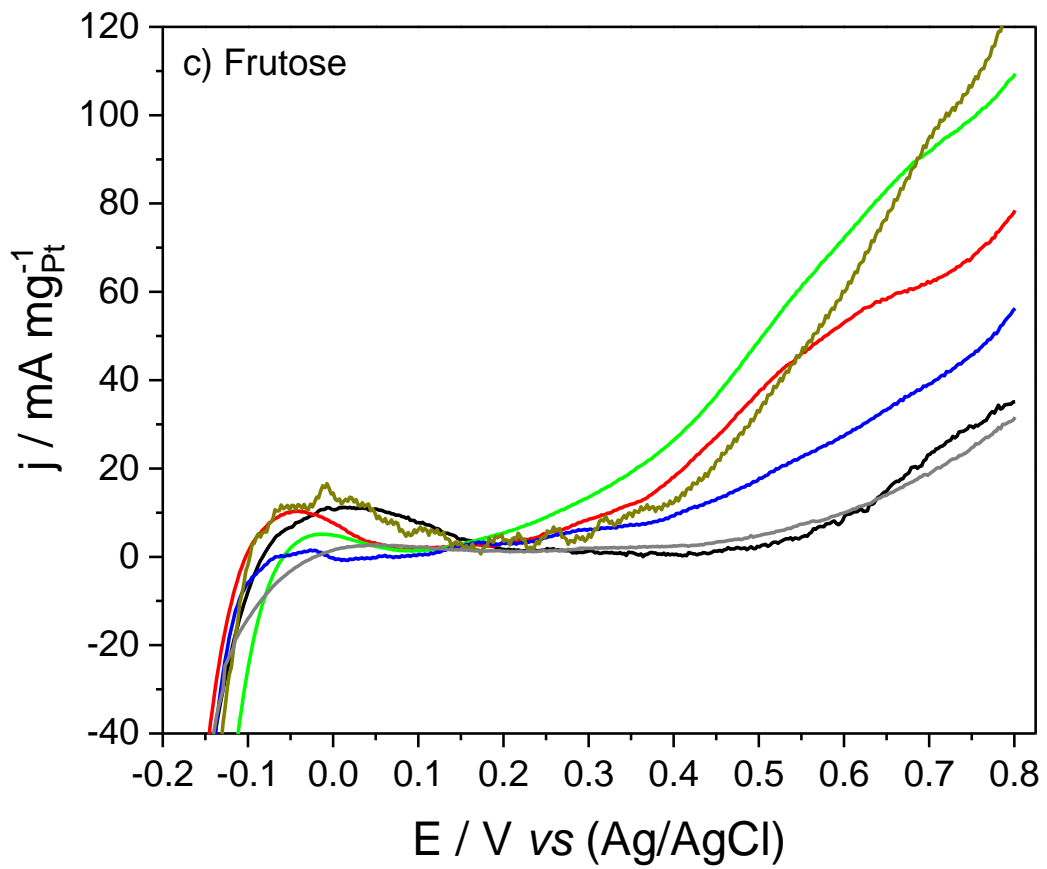
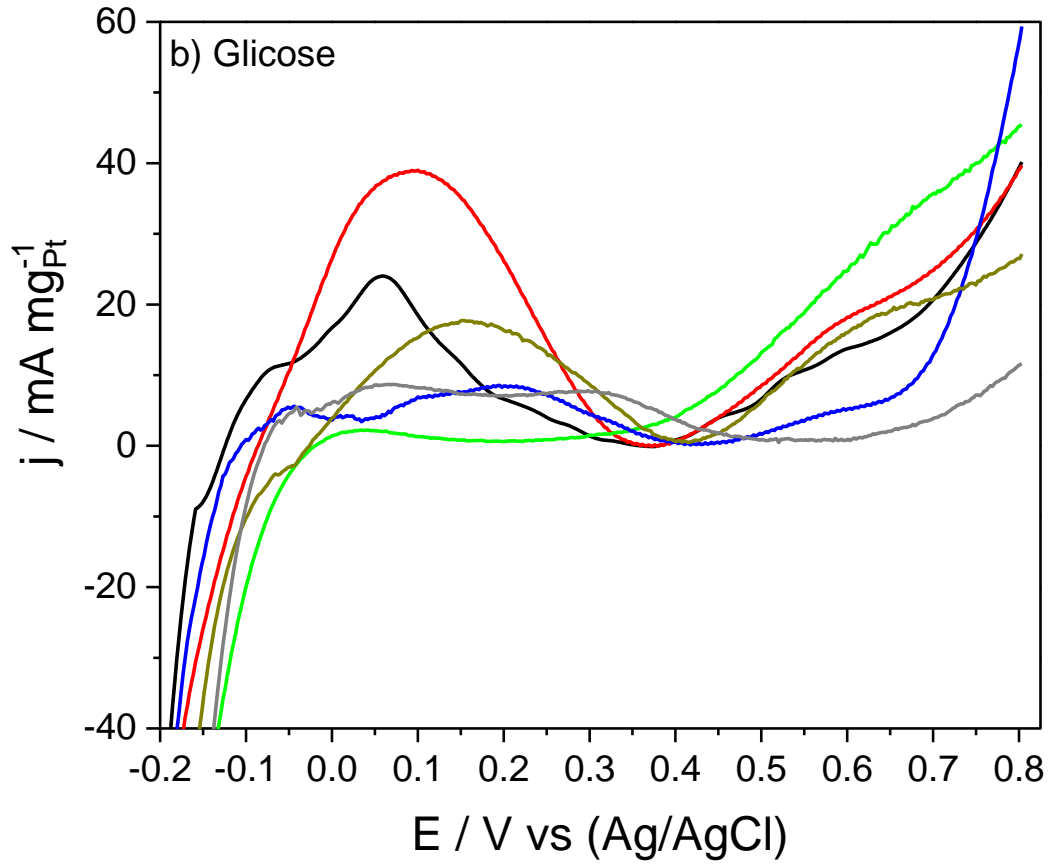
O catalisador Pt₉₀Sn₁₀/C apresentou densidade de potência máxima ~100% maior que o catalisador Pt₈₀Sn₂₀. O consumo de glicose no catalisador Pt₉₀Sn₁₀ também foi 100% maior que o catalisador Pt₈₀Sn₂₀. É importante notar que nos materiais mais ativos o consumo de frutose é quase constante, entre 7 e 8% e a maior diferença se deve ao consumo de glicose. No entanto, quando o consumo de frutose diminui muito a potência também cai em uma taxa maior, indicando que a oxidação da frutose tem um importante papel também na potência máxima, mas não encontra sítios tão adequados para oxidá-la de maneira a transferir mais elétrons.

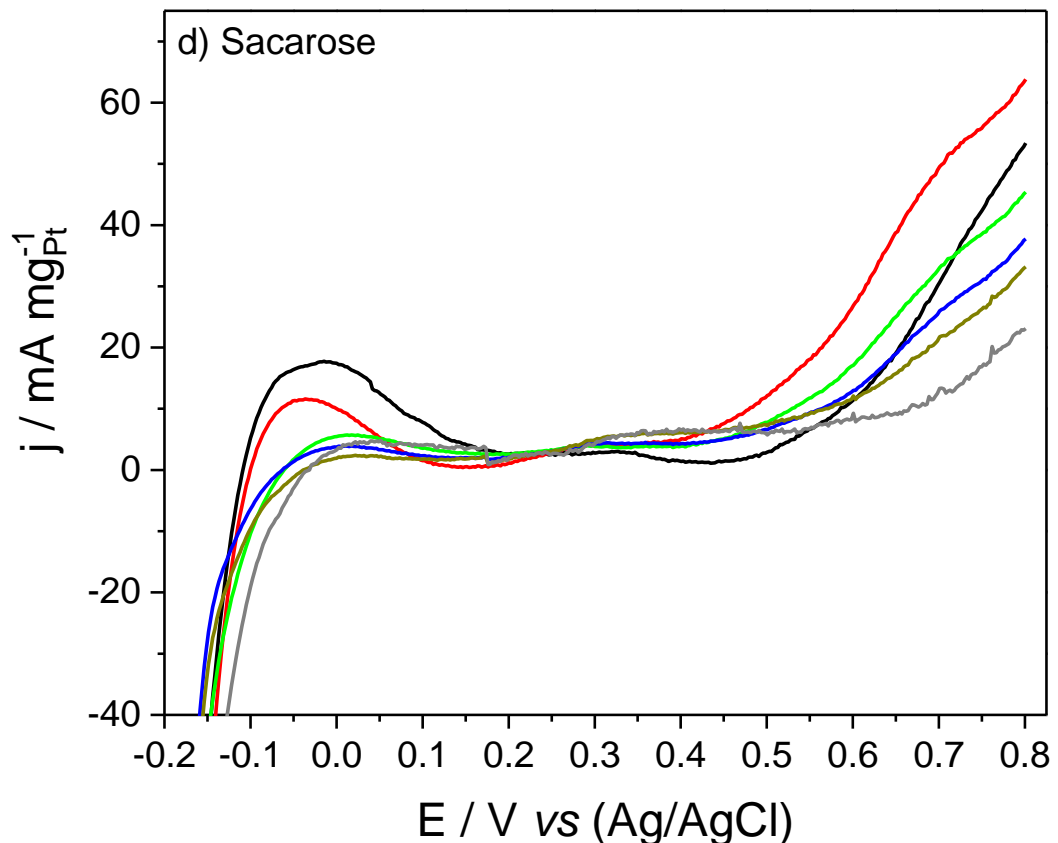
Para o melhor entendimento do papel de cada açúcar no desempenho eletroquímico da célula a combustível de caldo de cana direto, experimentos de voltametria linear foram realizadas em células eletroquímicas de três eletrodos de tanto de uma mistura como dos açúcares em separado em eletrólito de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ em água.

Na Figura 29 é possível notar que para o caldo de cana sintético, materiais contendo estanho possuem menor potencial de início de oxidação em ~0,22 V, porém Pt/C está mais próximo de ~0,35 V, esse tipo de resposta mostra o efeito benéfico da adição de estanho a platina pura.

Figura 29: Voltametria linear em células de três eletrodos: (a) de uma mistura de açúcares em uma solução aquosa de ácido sulfúrico, (b) Glicose, (c) Frutose e (d) Sacarose







Fonte: Autor da tese

Individualizando o papel dos açúcares, o potencial de início mais baixo para glicose foi $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ (0,22 V) e para conteúdos mais altos de estanho o início é deslocado para potenciais mais positivos, 0,42 V para $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}/\text{C}$ e 0,6 V para $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{50}/\text{C}$.

O material $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ também possui potencial de início de oxidação menos positivo para frutose ($\sim -0,15\text{V}$), é notável que todos os materiais contendo estanho apresentam potencial de início de oxidação menos positivo que Pt/C (0,43 V), indicando que talvez a frutose adsorva fortemente nos sítios de platina [165], impedindo que a reação ocorra, justificando a menor densidade de potência máxima observada na Figura 27.

Para a sacarose, Pt/C tem dois picos, um com início em $\sim -0,2\text{V}$ e o outro em 0,45 V enquanto os materiais contendo estanho têm um potencial de início único claramente visto em torno de 0,2 V. Isso pode estar associado ao fato de ser o potencial para a sacarose se decompor em glicose e frutose e como ambos os açúcares são oxidados por materiais contendo estanho em potenciais

próximos a esse potencial, e apenas um processo foi visto. Porém Pt/C apresenta potencial de início para os dois açúcares originado da quebra da sacarose em potenciais mais positivos, então temos dois picos de oxidação.

O catalisador apenas à base de platina sofre com a forte adsorção de frutose, que atua como um veneno catalítico [165]. Então a adição de estanho no catalisador aumenta a atividade em mais de oito vezes em comparação com platina pura. Também é importante ressaltar que a sacarose contida no caldo de cana foi quebrada em frutose e glicose independentemente do catalisador utilizado.

A composição mais ativa foi Pt₉₀Sn₁₀/C em comparação com a platina e outros eletrocatalisadores preparados, esse efeito pode ser atribuído tanto às propriedades eletrônicas diferenciadas pela inserção do estanho na rede cristalina da platina e simultaneamente pela ativação da água em potenciais menos positivos (mecanismo bifuncional). Não houve geração de vinhaça após a oxidação da solução sintética de caldo de cana na célula a combustível.

6 CONCLUSÃO

Nessa tese mostramos a viabilidade técnica de converter extrato de cana-de-açúcar diretamente em energia, sem a necessidade de fermentar e destilar para obter álcool primeiramente, o que elimina a produção de vinhaça. Nesse processo, o material base, utilizado para catalisar a oxidação dos açúcares em células a combustível foi a platina, pois foi observado que esse metal apresenta os maiores valores de circuito aberto e de densidade de potência em comparação com o paládio. Essa alta performance se deve principalmente à afinidade do hidrogênio com os sítios de platina, que possuem uma forte capacidade de adsorção em comparação com o paládio.

Além disso, o acréscimo de estanho à platina aumenta a atividade da oxidação, resultando em uma maior densidade de potência nas células a combustível. Portanto, as células a combustível abastecidas diretamente com extrato de cana-de-açúcar são funcionais e podem se tornar uma opção viável para a conversão de biomassa em energia sem a geração de vinhaça.

Durante o estudo, foram utilizados catalisadores de PtSn preparados pelo método de redução com NaBH_4 . Os resultados revelaram um parâmetro de rede relativa à platina pura, com tamanho de 0,391 nm, e uma segunda fase na qual ocorreu uma expansão dos parâmetros de rede para cerca de 0,400 nm. Essa expansão indica a inserção do estanho na estrutura cristalina da platina, o que é um indício de formação de liga. Além disso, as imagens de MET e os histogramas correspondentes para PtSn mostraram um aumento no tamanho médio das partículas conforme o enriquecimento de estanho na composição. Esse efeito pode ser atribuído à formação de óxido de estanho na superfície do material.

Notou-se que todos os catalisadores à base de platina quebraram a molécula de sacarose em glicose e frutose, e que a frutose atua como veneno catalítico em materiais onde a fase de Pt é mais intensa do que a da solução sólida de PtSn, conforme inferido com base nos dados de consumo dos açúcares e pelas voltametrias lineares.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Sendo a célula a combustível de extrato de cana-de-açúcar, uma possibilidade para a geração de energia é conveniente o estudo de outros catalisadores para essas reações.

Relatos da literatura indicaram que com a oxidação parcial da glicose poder-se-ia obter produtos de maior valor agregado, no entanto as condições em que isso foi enunciado se baseiam em experimentos realizados em uma célula de 3 eletrodos com eletrólito líquido, portanto considerando a arquitetura da célula a combustível é possível realizar o mesmo tipo de reação sem os contaminantes do eletrólito o que pode tornar ainda mais interessante financeiramente o estudo desse processo, pois elimina etapas de purificação.

Para atingir as perspectivas anteriores os estudos espectroscópicos *in-situ* e *on-line* da reação de oxidação desses açúcares poderia facilitar no desenho experimental para atingir tais objetivos.

Estudos com eletrocatalisadores de PtBi (platina/bismuto) para oxidação do extrato de cana-de-açúcar parecem ser de extrema importância em trabalhos futuros, como também o uso de extrato de cana obtido diretamente em produções industriais.

8 TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS COM AVALIAÇÃO POR PARES

8.1 Publicado

Article

<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220140>

Desempenho Eletrocatalítico de Pd/C e Pt/C para Geração de Energia a partir do Extrato de Cana-de-Açúcar em Célula a Combustível de Líquido Direto

Electrocatalytic Performance of Pd/C and Pt/C for Power Generation from Sugarcane Extract in Direct Liquid Fuel Cell

Bruno D. Q. Villardi,^a Nivaldo G.P. Filho,^a Paulo V.R. Gomes,^a Julio Nandenha,^a Camila M. Godoi,^a Thais Lie Tagomori,^a Nathalia Azeredo,^a Rodrigo F.B. de Souza,^a Almir O. Neto,^a Priscilla J. Zambiasi^{a,*}

Revista Virtual de Química, 15, p. 241-247, 2023.

8.2 Submetido

Villardi, Bruno D.Q., Maia, Victoria A., Nandenha, Julio, De Souza, Rodrigo F.B. Neto, Almir O. Neto. Platinum-Tin Anode for Direct Sugarcane Juice Fuel Cell, a Viable Alternative for Bioenergy Systems: Clean Energy without Production of Vinasse.

Submetido a revista *Materials for Renewable and Sustainable Energy*

9 REFERENCIAS

- [1] WRIGLEY, E. A. Energy and the English Industrial Revolution. ***Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences***, 371, 2013.
- [2] TAPASKAR, R. P.; REVANKAR, P. P.; GANACHARI, S. V.; YARADODDI, J. S. Biomass Energy and Bio-solar Hybrid Energy Systems. *In*: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V., *et al* (Ed.). **Handbook of Ecomaterials**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 901-912.
- [3] STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v.6, n. 3, p. 295-304, 2002.
- [4] MARTÍNEZ, C. Energy and sustainable development in cities: A case study of Bogotá. ***Energy***, v.92, p.612-621, 2015.
- [5] HUTTER, C.; WEBER, E. Russia-Ukraine War: short-run Production and Labour market Effects of the Energy Crisis. ***IAB-Discussion Paper Institute for Employment Research***, v.10, p.1-20, 2022.
- [6] ZHOU, X-Y.; LU, G.; XU, Z.; YAN, X.; KHU, S-T.; YANG, J.; ZHAO, J. Influence of Russia-Ukraine War on the Global Energy and Food Security. ***Resources, Conservation and Recycling***, v.188, 106657, 2023.
- [7] HUMMEL, M.; HUTTER, C.; WEBER, E. Labour Market Effects of Supply Chain Bottlenecks. ***IAB-Discussion Paper Institute for Employment Research***, v.10, p.1-14, 2022.
- [8] KROLIKOWSKI, P.; NAGGERT, K. Semiconductor Shortages and Vehicle Production and Prices. ***Economic Commentary Federal Reserve Bank of Cleveland***, v. 7, p.1-8, 2021.
- [9] MBAH, R.; WASUM, D. Russian-Ukraine 2022 War: A review of the Economic Impact of Russian-Ukraine Crisis on the USA, UK, Canada, and Europe. ***Advances in Social Research Journal***, v.9, p.144-153, 2022. Disponível em <DOI: 10.14738/assrj.93.12005>. Acesso em Dez. 2022.
- [10] VASSILEV, S.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.; VASSILEVA, C. An overview of the chemical composition of biomass. ***Fuel***, v.89, p.913-933, 2010.

[11] VASSILEV, S.; VASSILEVA, C.; VASSILEV, V. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, v.158, p.330-350, 2015.

[12] MARADIN, D. Advantages and disadvantages of renewable energy sources utilization. *International Journal of Energy Economics and Policy*, v.11, p.176-183, 2021.

[13] BORDONAL, R. d. O.; CARVALHO, J. L. N.; LAL, R.; DE FIGUEIREDO, E. OLIVEIRA, B.; SCALA JR, N. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, v.38, n. 2, p. 13, 2018.

[14] CARVALHO, M.; SEGUNDO, V.; MEDEIROS, M.; SANTOS, N.; COELHO JUNIOR, L. Carbon footprint of the generation of bioelectricity from sugarcane bagasse in a sugar and ethanol industry. *International Journal of Global Warming*, v.17, n. 3, p. 235-251, 2019.

[15] RAZMI, A. R.; ALIRAHMI, S. M.; NABAT, M. H.; ASSAREH, E. SHAHBAKHTI, M. A green hydrogen energy storage concept based on parabolic trough collector and proton exchange membrane electrolyzer/fuel cell: Thermodynamic and exergoeconomic analyses with multi-objective optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.47, n. 62, p. 26468-26489, 2022.

[16] TARASEVISH, M.; KORCHAGIN, O. Electrocatalysis and pH (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, v.49, p.676-695, 2013. Disponível em <DOI 10.1134/S102319351307015X>. Acesso Dez. 2023

[17] NOVAES, L.; LIU, L.; SHEN, Y.; LU, L.; MEINHARDT, J.; LIN, S. Electrocatalysis as an enabling technology for organic synthesis. *Chemical Society Reviews*, v.50, p.7941-8002, 2021.

[18] CHAUDHURI, S. K.; LOVLEY, D. R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, v.21, n. 10, p. 1229-1232, 2003.

[19] CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis: Role and Challenges for a Sustainable Energy. *Topics in Catalysis*, v.52, n. 8, p. 948-961, 2009/07/01 2009.

[20] BOCCI, E.; DI CARLO, A.; MCPHAIL, S. J.; GALLUCCI, K.; FOSCOLO, P. MONETI, M.; VILLARINI, M.; CARLINI, M. Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, n. 36, p. 21876-21895, 2014.

[21] LIU, W.; LIU, C.; GOGOI, P.; DENG, Y. Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches. *Engineering*, v.6, n. 12, p. 1351-1363, 2020.

- [22] ROSSETTI, I.; TRIPODI, A. Catalytic Production of Renewable Hydrogen for Use in Fuel Cells: A Review Study. *Topics in Catalysis*, 2022.
- [23] SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. TRATAMENTO DA VINHAÇA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. *Química Nova*, v.39, 2016.
- [24] SENATORE, D.; QUEIROLO, A.; MONZA, J.; BAJSA, N. Using sugar cane vinasse as a biofertilizer: effects on soil microbial community due to periodical application. *Environmental Sustainability*, v,6, p.173-182, 2023.
- [25] XUAN, J.; LEUNG, M.; LEUNG, D.; NI, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.1301-1313, 2009.
- [26] XU, K.; DONG, J.; LI, X.; WANG, J.; HU, Z.; LI, A.; YAO, H. Evaluation of biomass and its thermal decomposition products as fuels for direct carbon fuel cells. *Biomass and Bioenergy*, v.130, 105359, 2019. Disponível em <doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105359>. Acesso julho 2023.
- [27] HASSAN, S.; ZOHRI, A.; KASSIM, R. Electricity generation from sugarcane molasses using microbial fuel cell Technologies. *Energy*, v.178, p.538-543, 2019. Disponível em <doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.087>. Acesso junho 2023.
- [28] ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
- [29] WARSHAY, M.; PROKOPIUS, P. R., 1989, *The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow*, 1989.
- [30] COLOMBAN, P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, v.334, p. 125-144, 2019.
- [31] SINGLA, M. K.; NIJHAWAN, P.; OBEROI, A. S. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v.28, n. 13, p. 15607-15626, 2021.
- [32] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M. GONZALEZ, E. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v.27, 2004.
- [33] LUTZ, A. E.; LARSON, R. S.; KELLER, J. O. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.27, n. 10, p. 1103-1111, 2002.

- [34] SCHROEDER, D. V. Free Energy and Chemical Thermodynamics. *In: Introduction to Thermal Physics*: Oxford University Press, 1999. p. 149 - 161
- [35] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v.23, p.538-546, 1999.
- [36] LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. 1 ed. Artliber, 2010.
- [37] LUTZ, A.; LARSON, R.; KELLER, J. Thermodynamics comparasion of fuel cells to Carnot cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.27,p.1103-1111, 2002.
- [38] ZALC, J. M.; LÖFFLER, D. G. Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design. *Journal of Power Sources*, v.111, n. 1, p. 58-64, 2002.
- [39] YAN, M.; KAWAMATA, Y.; BARAN, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance. *Chemical Reviews*, v.117, n. 21, p. 13230-13319, 2017.
- [40] FELSEGHI, R.-A.; CARCADEA, E.; RABOACA, M. S.; TRUFIN, C. N.; FILOTE, C. Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications. *Energies*, v.12, n. 23, p. 4593, 2019.
- [41] BENZ, J.; ORTIZ, B.; ROTH, W.; SAUER, D.; STEINHUSER, A. Fuel cells in photovoltaic hybrid systems for stand-alone power supplies. 2nd European PV-Hybrid and Mini-Grid Conference, Kassel, p.232-239, 2003.
- [42] BARBIR, F. **PEM fuel cells**. Ed. Springer, 2006.
- [43] KARIMI, M. B.; MOHAMMADI, F.; HOOSHYARI, K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, n. 54, p. 28919-28938, 2019.
- [44] PERRY, M. L.; FULLER, T. F. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *Journal of The Electrochemical Society*, v.149, n. 7, p. S59, 2002.
- [45] RAO, S. S.; HANDE, V. R.; SAWANT, S. M.; PRAVEEN, S. RATH, S.; SUDARSHAN, K.; RATNA, D.; PATRI, M. α -ZrP Nanoreinforcement Overcomes the Trade-Off between Phosphoric Acid Dopability and Thermomechanical Properties: Nanocomposite HTPEM with Stable Fuel Cell Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.11, n. 40, p. 37013-37025, 2019.
- [46] NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H.; ZHANG, J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.169, p.221-238, 2007.

- [47] DAMAY, F.; KLEIN, L. Transport properties of NafionTM composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. ***Solid State Ionics***, v.162-163, p.261-267, 2003.
- [48] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. ***Journal of Membrane Science***, v.259, p.10-26, 2005.
- [49] VALENZUELA, E.; GAMBOA, S.; SEBASTIAN, P.; MOREIRA, J.; PANTOJA, J.; IBAÑEZ, G.; REYES, A.; CAMPILLO, B.; SERNA, S. Proton Charge Transport in Nafion Nanochannels. ***Journal of Nano Reserch***, v.5,p.31-36, 2009.
- [50] COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. ***Journal of Power Sources***, v.102, p.242-252, 2001.
- [51] NASEF, M.; YAHAYA, A. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane. ***Desalination***, v.249, p.677-681, 2009.
- [52] NORES-PONDAL, F.; VILELLA, I.; TROIANI, H.; GRANADA, M.; DE MIGUEL, S.; SCENZA, O.; CORTI, H. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalyst of PEM fuel cell prepared on carbon black by different methods. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.34, p.8193-8203, 2009.
- [53] ALMEIDA, T.; PALMA, L.; LEONELLO, P.; MORAIS, C.; KOKOH, K.; DE ANDRADE, A. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of preparation method on the electrocatalysts activity of the catalysts. ***Journal of Power Sources***, v.215, p.3499-3501, 2012.
- [54] FRANCO, E.; NETO, A.; SPINACÉ, E.; LINARDI, M.; MARTZ, N.; MAZUREK, M.; FUESS, H. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts obtained by colloidal and deposition methods for fuel cell application. ***Materials Research***, v.8, p.117-120, 2005.
- [55] SPINACÉ, E.; NETO, A.; FRANCO, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta temperatura superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. ***Química Nova***, v.27, p.648-654, 2004.
- [56] SINGH, R.; AWASTHI, R.; SHARMA, C. Review: An Overview of recent development of platinum based cathode materials for direct methanol fuel cells. ***International Journal Electrochemical Science***, v.9, p.5607-5639, 2014.

[57] GUO, J.; ZHAO, T.; PRABHURAM, J.; CHEN, R.; WONG, C. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. ***Electrochimica Acta***, v.51, p.754-763, 2005.

[58] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. A review of anode catalysts in the direct methanol fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v.155, p.95-110, 2006.

[59] CHANG, W.; NGUYEN, M. Investigations of platinum-ruthenium/carbon nanotubes catalyst formed by a two-step spontaneous deposition method. ***Journal of Power Sources***, v.196, p.5811-5816, 2011.

[60] CASELLA, I.; CONTURSI, M. Rhodium-modified gold polycrystalline surface as anode material in alkaline medium: An electrochemical and XPS investigation. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v.606, p.24-32, 2007.

[61] CAO, D.; BERGENS, S. An organometallic deposition of ruthenium adatoms on platinum that self poisons at a specific surface composition. A direct methanol fuel cell using a platinum/ruthenium adatom anode catalyst. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v.533, p.91-100, 2002.

[62] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. ***New Journal of Chemistry***, v.22, p.1179-1201, 1998.

[63] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALES, E. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v.73, p.106-115, 2007.

[64] YOVANOVICH, M.; PIASENTIN, R.; AYOUB, J.; NANDENHA, J.; FONTES, E.; DE SOUZA, R.; BUZZO, G.; SILVA, J.; SPINACÉ, E.; ASSUMPÇÃO, M.; NETO, A.; DA SILVA, S. PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte. ***International Journal of Electrochemical Science***, v.10, p.4801-4811, 2015.

[65] WANG, X.; HSING, I. M.; YUE, P. L. Electrochemical characterization of binary carbon supported electrode in polymer electrolyte fuel cells. ***Journal of Power Sources***, v.96, n. 2, p. 282-287, 2001.

[66] DE SOUZA, R. F. B.; FLAUSINO, A. E. A.; RASCIO, D. C.; OLIVEIRA, R. T. NETO, E.; CALEGARO, M.; SANTOS, M. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v.91, n. 1-2, p. 516-523, 2009.

- [67] BEUSCHER, U. Experimental Method to Determine the Mass Transport Resistance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, n. 9, p. A1788, 2006/07/25 2006.
- [68] YAMADA, K.; HOMMURA, S.; SHIMOHIRA, T. Effect of High Oxygen Permeable Ionomers on MEA Performance for PEFC. *ECS Transactions*, v.50, n. 2, p. 1495, 2013.
- [69] PARK, Y.-C.; TOKIWA, H.; KAKINUMA, K.; WATANABE, M. UCHIDA, M. Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.315, p. 179-191, 2016.
- [70] REN, H.; TENG, Y.; MENG, X.; FANG, D.; HUANG, H.; GENT, J.; SAO, Z. Ionomer network of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v.506, p. 230186, 2021.
- [71] LEE, K.-S.; PARK, I.-S.; CHO, Y.-H.; JUNG, D.-S. JUNG, N.; PARK, H.; SUNG, Y. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *Journal of Catalysis*, v.258, n. 1, p. 143-152, 2008.
- [72] LIM, D.-H.; LEE, W.-D.; CHOI, D.-H.; LEE, H.-I. Effect of ceria nanoparticles into the Pt/C catalyst as cathode material on the electrocatalytic activity and durability for low-temperature fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.94, n. 1, p. 85-96, 2010.
- [73] ZHOU, W. J.; ZHOU, B.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SONG, S.; SUN, G.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, v.126, n. 1, p. 16-22, 2004.
- [74] REED, M. W.; BRODD, R. J. Porous carbon for fuel cell electrodes. *Carbon*, v.3, n. 3, p. 241-246, 1965.
- [75] LEE, K.-S.; PARK, I.-S.; PARK, H.-Y.; JEON, T.-Y. SUNG, Y. PtRu overlayers on Au nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Catalysis Today*, v.146, n. 1, p. 20-24, 2009.
- [76] QIAN, Q.-Y.; YANG, C.; ZHOU, Y.-G.; YANG, S. XIA, X.-H. Efficient C–C bond cleavage in ethanol electrooxidation on porous Pt catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.660, n. 1, p. 57-63, 2011.
- [78] COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.; LÉGER, J. M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochimica Acta*, v.53, n. 23, p. 6865-6880, 2008.

- [79] CHETTY, R.; SCOTT, K. Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.173, n. 1, p. 166-171, 2007.
- [80] SAVADOGO, O.; LEE, K.; OISHI, K.; MITSUSHIMA, S.; KAMIYA, N.; OTA, K-I. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications*, v.6, n. 2, p. 105-109, 2004.
- [81] XU, C.; SHEN, P. k.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources*, v.164, n. 2, p. 527-531, 2007.
- [82] United States Geological Survey – USGS. Mineral Commodity Summaries 2022- Platinum.
- [83] YÜRÜM, Y.; TARALP, A.; VEZIROGLU, T. N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, n. 9, p. 3784-3798, 2009.
- [84] JÜNTGEN, H. Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel*, v.65, n. 10, p. 1436-1446, 1986.
- [85] GERBER, I. C.; SERP, P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, v.120, n. 2, p. 1250-1349, 2020.
- [86] YANG, Y.; CHIANG, K.; BURKE, N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today*, v.178, n. 1, p. 197-205, 2011.
- [87] KASERER, S.; CALDWELL, K. M.; RAMAKER, D. E.; ROTH, C. Analyzing the Influence of H₃PO₄ as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using in-operando X-ray Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.117, n. 12, p. 6210-6217, 2013.
- [88] CHANDRAN, P.; GHOSH, A.; RAMAPRABHU, S. High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Scientific Reports*, v.8, n. 1, p. 3591, 2018.
- [89] TICIANELLI, E.; CAMARA, G.; SANTOS, L. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v.28, p.664-669, 2005.
- [90] SHI, G.; TRYK, D. A.; IWATAKI, T.; YANO, H. UCHIDA, M.; LIYAMA, A.; UCHIDA, H. Unparalleled mitigation of membrane degradation in fuel cells via a counter-intuitive approach: suppression of H₂O₂ production at the hydrogen anode using a Pt_{skin}-PtCo catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, v.8, n. 3, p. 1091-1094, 2020. disponível em <10.1039/C9TA12023H>. Acesso em dez.2020.

- [91] YEAGER, E. Recent Advances in the Science of Electrocatalysis. ***Journal of The Electrochemical Society***, v.128, n. 4, p. 160C, 1981.
- [92] PANCHENKO, A.; KOPER, M. T. M.; SHUBINA, T. E.; MITCHELL, S. J. RODUNER, E. Ab Initio Calculations of Intermediates of Oxygen Reduction on Low-Index Platinum Surfaces. ***Journal of The Electrochemical Society***, v.151, n. 12, p. A2016, 2004.
- [93] RASCIO, D. C.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, E. T.; SUFFREDINI, H. B.; SANTOS, M.; CALEGARO, M. Use of manganese oxides recovered from spent batteries in electrocatalysis of oxygen reduction reaction in alkaline medium. ***Quimica Nova***, v.33, n. 3, p. 730-733, 2010.
- [94] RHODES, B. L.; DESAIN, J. D.; RONNEY, P. D. Reaction of hydrogen peroxide vapor on platinum on alumina spheres. ***Applied Catalysis A: General***, v.608, p. 117824, 2020.
- [95] MAO, J.; HE, C.-T.; PEI, J.; LIU, Y. LI, J.; CHEN, W.; HE, D.; WANG, D. Isolated Ni Atoms Dispersed on Ru Nanosheets: High-Performance Electrocatalysts toward Hydrogen Oxidation Reaction. ***Nano Letters***, v.20, n. 5, p. 3442-3448, 2020.
- [96] CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.; MCBREEN, J. The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. ***Journal of The Electrochemical Society***, v.149, n. 6, p. A748, 2002.
- [97] BIRNBAUM, H. K.; SOFRONIS, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. ***Materials Science and Engineering: A***, v.176, n. 1, p. 191-202, 1994.
- [98] SONG, J.; CURTIN, W. A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron. ***Nature Materials***, v.12, n. 2, p. 145-151, 2013.
- [99] SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v.32, p. 810-853, 2014.
- [100] ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.42, n. 15, p. 10142-10157, 2017.
- [101] RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; ANDRADE, A.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. ***Electrochimica Acta***, v.52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.
- [102] DELIME, F.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: Application to the electrooxidation of ethanol. ***Journal of Applied Electrochemistry***, v.28, n. 1, p. 27-35, 1998.

- [103] BUDAK, Y.; YAPICI, E. Ö.; DEVRIM, Y. J. H. J. o. S. Investigation of Working Temperature Effect on Micro-Cogeneration Application of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J Hittite Journal of Science Engineering*, v.5, p. 25-32, 2018.
- [104] GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt-Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size. *Journal of Physical Chemistry C*, v.113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
- [105] HE, Q.; MUKERJEE, S.; SHYAM, B.; RAMAKER, D. PARRES-ESLAPEZ, S.; ILLÁN-GÓMEZ, M.; LÓPEZ, A. Promoting effect of CeO(2) in the electrocatalytic activity of rhodium for ethanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, v.193, n. 2, p. 408-415, Sep 2009.
- [106] ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, v.158, n. 1, p. 18-24, 2006.
- [107] CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.112, n. 5, p. 1040-1053, 2008.
- [108] CARMO, M.; DOS SANTOS, A. R.; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, v.173, n. 2, p. 860-866, 2007.
- [109] ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, v.61, n. 22, p. 7497-7508, 2006.
- [110] NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M. SPINACÉ, E. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v.166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- [111] JIANG, L. H.; ZHOU, Z. H.; LI, W. Z.; ZHOU, W. SHUQIN, S.; LI, H.; SUN, XIN, Q. Effects of treatment in different atmosphere on Pt₃Sn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Energy & Fuels*, v.18, n. 3, p. 866-871, 2004.
- [112] WU, G.; SWAIDAN, R.; CUI, G. Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v.172, n. 1, p. 180-188, 2007.
- [113] ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. *Journal of Power Sources*, v.193, n. 2, p. 555-561, 2009.

- [114] WANG, X.; TANG, Y.; GAO, Y.; LU, T. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.175, n. 2, p. 784-788, 2008.
- [115] ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v.54, n. 5, p. 1511-1518, 2009.
- [116] LIU, C. W.; CHANG, Y. W.; WEI, Y. C.; WANG, K. W. The effect of oxygen containing species on the catalytic activity of ethanol oxidation for PtRuSn/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v.56, n. 5, p. 2574-2581, 2011.
- [117] PACHECO SANTOS, V.; DEL COLLE, V.; DE LIMA, R. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. *In situ* FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**, v.52, n. 7, p. 2376-2385, 2007.
- [118] ALTARAWNEH, R. M. Overview on the Vital Step toward Addressing Platinum Catalyst Poisoning Mechanisms in Acid Media of Direct Ethanol Fuel Cells (DEFCs). **Energy & Fuels**, v.35, n. 15, p. 11594-11612, 2021.
- [119] LÉGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F. LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v.50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005.
- [120] PROFETI, L. P. R.; SIMÕES, F. C.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M.; LAMY, C. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. **Journal of Power Sources**, v.158, n. 2, p. 1195-1201, 2006.
- [121] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v.456, n. 1-2, p. 264-270, 2008.
- [122] MEHRIZI, A. A.; JAFARZADEH, H.; SOLEIMANI LASHKENARI, M.; NADDAFI, M. LE, V.; TRAN, V.; DRAGOI, E-N.; VASSEGHIAN, Y. Artificial neural networks modeling ethanol oxidation reaction kinetics catalyzed by polyaniline-manganese ferrite supported platinum-ruthenium nanohybrid electrocatalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v.184, p. 72-78, 2022.
- [123] DI, Q.; ZHAO, X.; ZHU, W.; LUAN, Y. HOU, Z.; FAN, X.; WANG, S.; QUAN, Z.; ZHANG, J. Controllable synthesis of platinum–tin intermetallic nanoparticles with high electrocatalytic performance for ethanol oxidation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v.9, n. 6, p. 1143-1151, 2022. Disponível em <10.1039/D1QI01644J>. Acesso em jan.2023.

- [124] WANG, Q.; ZHU, R.; DENG, P.; LI, J. HUANG, W.; CHEN, Q.; SU, Y-Q.; JIA, C.; LIU, Z.; KANG, Z.; SHEN, Y.; TIAN, X. Rhodium decorated stable platinum nickel nanowires for effective ethanol oxidation reaction. **Science China Materials**, v.66, n. 2, p. 679-685, 2023.
- [125] VENTURINI, S. I.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Effect of CeO₂ Presence on the Electronic Structure and the Activity for Ethanol Oxidation of Carbon Supported Pt. **Catalysts**, v.11, n. 5, 2021. Disponível em <DOI: 10.3390/catal11050579>. Acesso em jan,2022.
- [126] BAI, J.; LIU, D.; YANG, J.; CHEN, Y. Nanocatalysts for electrocatalytic oxidation of ethanol. **ChemSusChem**, v.12, n. 10, p. 2117-2132, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/cssc.201803063>>. Acesso em dez. 2022.
- [127] BAZ, A.; HOLEWINSKI, A. Understanding the interplay of bifunctional and electronic effects: Microkinetic modeling of the CO electro-oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, v.384, p. 1-13, 2020.
- [128] LIMA, F. S.; FONTES, E. H.; NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, A. Addition of bismuth to Pt and Pd for electric power generation with selective cogeneration of acetate from ethanol in a fuel cell type reactor. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v.49, n. 10, p. 1540-1548, 2021.
- [129] ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Materials**, v.7, n. 4, p. 333-338, 2008.
- [130] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.170, n. 1, p. 1-12, 2007.
- [131] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. **Electrochimica Acta**, v.56, n. 1, p. 1-14, 2010.
- [132] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v.50, n. 28, p. 5496-5503, 2005.
- [133] SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E.; NETO, A.; SANTOS, M. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.110, p. 141-147, 2011.
- [134] LARSEN, U.; JOHANSEN, T.; SCHRAMM, J. Ethanol as fuel for road transportation. Main Report, Technical University of Denmark, 2009.
- [135] CANABARRO, N.; SILVA-ORTIZ, P.; NOGUEIRA, L.; CANTARELLA, H.; MACIEL-FILHO, R.; SOUZA, G. Sustainability assessment of ethanol and

biodiesel in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.171, 1130119, 2023.

[136] ANDRADE, E.; CARVALHO, S.; DE SOUZA, L. Programa do proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, v.11, p.127-136, 2009.

[137] STOLF, R.; DE OLIVEIRA, A. The success of the Brazilian alcohol program (Pro Álcool) – A decade – by – decade brief history of ethanol in Brazil. **Engenharia Agrícola**, v.40, p.243-248, 2020.

[138] FERREIRA, B.; SANTOS, D.; THOMAZ, A.; REBELATO, M. Ecoinovação em uma agroindústria sucroenergética: A implantação do projeto de águas residuais zero. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v.7, p.131-145, 2018.

[139] FACHINELLI, N. P.; PEREIRA, A. O. Impacts of sugarcane ethanol production in the Paranaíba basin water resources. **Biomass and Bioenergy**, v.83, p. 8-16, 2015.

[140] CARPANEZ, T. G.; MOREIRA, V. R.; ASSIS, I. R.; AMARAL, M. C. S. Sugarcane vinasse as organo-mineral fertilizers feedstock: Opportunities and environmental risks. **Science of The Total Environment**, v.832, p. 154998, 2022.

[141] SELIM, H. M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. **Journal of Environmental Quality**, v.32, n. 4, p. 1445-1454, 2003.

[142] HAZBAVI, Z.; SADEGHI, S. H. R. Potential effects of vinasse as a soil amendment to control runoff and soil loss. **SOIL**, v.2, n. 1, p. 71-78, 2016.

[143] CARDOSO, E. N. d. L.; COELHO, A. P.; FERNANDES, C. What Are the Impacts of Long-Term Vinasse Application on Clayey and Sandy Soils? **Sugar Tech**, v.24, n. 2, p. 602-613, 2022.

[144] PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, 2001.

[145] MATOS, A. K. A.; CARBONARI, C. A.; VELINI, E. D.; GOMES, G. TRINDADE, M.; MACEDO, G. Vinasse effect on herbicides clomazone and tebuthiuron availability in different kinds of soils. **Planta Daninha**, v.33, 2015.

[146] ZOLIN, C. A.; PAULINO, J.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L.; FOLEGATTI, M. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo: I. Características do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, 2011.

- [147] ROBERTIELLO, A. Upgrading of agricultural and agro-industrial wastes: The treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy. *Agricultural Wastes*, v.4, n. 5, p. 387-395, 1982.
- [148] CETESB, N. P4. 231-Vinhaça–critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. **J São Paulo**, 2006.
- [149] BASANTA, M. V.; DOURADO-NETO, D.; REICHARDT, K.; BACCHI, O.; OLIVEIRA, J.; TRIVELIN, P.; TIMM, L.; TOMINAGA, T.; CORRECHEL, V.; CÁSSARO, F.; PIRES, L.; MACEDO, J. Management effects on nitrogen recovery in a sugarcane crop grown in Brazil. *Geoderma*, v.116, n. 1, p. 235-248, 2003.
- [150] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Série Histórica das Safras. Disponível em <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso outubro 2023.
- [151] PIMENTEL, D.; MARKLEIN, A.; TOTH, M. A.; KARPOFF, M. N. PAUL, G.; MCCORMACK, R.; KYRIAZIS, J.; KRUEGER, T. Food Versus Biofuels: Environmental and Economic Costs. *Human Ecology*, v.37, n. 1, p. 1-12, 2009.
- [152] DHEPE, P. L.; FUKUOKA, A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, v.11, n. 4, p. 186-191, 2007.
- [153] HASSAN, S.; ZOHRI, A.; KASSIM, R. Electricity generation from sugarcane molasses using microbial fuel cell technologies. *Energy*, v.178, p.538-543, 2019.
- [154] JAMSAK, W.; ASSABUMRUNGRAT, S.; DOUGLAS, P. L.; LAOSIRIPOJANA, N.SUWANWARANGKUL, R.; CHAROJROCHKUL, S.; CROISSET, E. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors. *Chemical Engineering Journal*, v.133, n. 1, p. 187-194, 2007.
- [155] KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.38, n. 22, p. 9438-9453, 2013.
- [156] 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*, v.145, p. 80-103, 2015.
- [157] SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIOPOULOS, V.; TSIKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.55, n. 1, p. 65-72, 2005.
- [158] WEBER, A. Gas-Crossover and Membrane-Pinhole Effects in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v.155, B521, 2008.

- [159] FRANCIA, C., IJERI, V., SPECCHIA, S., SPINNELLI, P. Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, v.196, p.1833-1839, 2011.
- [160] HAROZO, A.; KOBAYASHI, T.; KAWASAKI, N.; ITOH, S.; TADA, M.; HASHII, N.; ISHII, A.; ARATO, T.; YANAGIHARA, S.; YAGI, Y.; KOGA, A.; TSUDA, Y.; KIMURA, M.; SAKITA, M.; KITAMURA, S.; YAMAGUCHI, H.; MIMURA, H.; MURATA, Y.; HAMAZUME, Y.; SATO, T.; YAMAGUCHI, T. A comparative study of monosaccharide composition analysis as a carbohydrate test for biopharmaceuticals. *Biologicals*, v.39, p.171-180, 2011.
- [161] LIU, D.; TANG, W.; YIN, J.; NIE, S.; XIE, M. Monosaccharide composition analysis of polysaccharides from natural sources: Hydrolysis condition and detection method development. *Food Hydrocolloids*, v.116, 106641, 2021.
- [162] BHATT, J. Classification of Monosaccharide, Disaccharide and Polysaccharide. *Journal of Glycomics & Lipidomics*, v.11, p.1-2, 2022.
- [163] VICENTINI-POLETTE, C.; BELÉ, J.; BORGES, M.; SPOTO, M.; VERRUMBERNARDI, M. Physicochemical and sensorial characterization of commercial sugarcane syrups. *Revista de Ciências Agrárias*, v.42, p.808-816, 2019.
- [164] PEREIRA, L. F. M.; FERREIRA, V. M.; OLIVEIRA, N. G. D.; SARMENTO, P. L. V. S. ENDRES, L.; TEODORO, I. Sugars levels of four sugarcane genotypes in different stem portions during the maturation phase. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.89, n. 2, p. 1231-1242, 2017.
- [165] BASU, D.; BASU, S. A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. *Electrochimica Acta*, v.55, n. 20, p. 5775-5779, 2010.
- [166] TUNG, S.-P.; HUANG, T.-K.; LEE, C.-Y.; CHIU, H.-T. Electrochemical growth of gold nanostructures on carbon paper for alkaline direct glucose fuel cell. *RSC Advances*, v.2, n. 3, p. 1068-1073, 2012. Disponível em <10.1039/C1RA00611H>. Acesso em dez.2022.
- [167] KIZLING, M.; DZWONEK, M.; NOWAK, A.; TYMECKI, Ł.; STOLARCZYK, K.; WIECKOWSKA, A.; BILEWICZ, R. Multi-Substrate Biofuel Cell Utilizing Glucose, Fructose and Sucrose as the Anode Fuels. *Nanomaterials*, v.10, n. 8, 2020. Disponível em < DOI: 10.3390/nano10081534>. Acesso em dez.2022.
- [168] BENNETTO, H. P.; DELANEY, G. M.; MASON, J. R.; ROLLER, S.; STIRLING, J.; THURSON, C. The sucrose fuel cell: Efficient biomass conversion using a microbial catalyst. *Biotechnology Letters*, v.7, n. 10, p. 699-704, 1985.
- [169] KAMITAKA, Y.; TSUJIMURA, S.; SETOYAMA, N.; KAJINO, T. *et al.* Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron transfer-type

bioelectrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, n. 15, p. 1793-1801, 2007. Disponível em <[10.1039/B617650J](https://doi.org/10.1039/B617650J)>. Acesso em nov.2022.

[170] ADACHI, T.; KAIDA, Y.; KITAZUMI, Y.; SHIRAI, O.; KANO, K. Bioelectrocatalytic performance of d-fructose dehydrogenase. *Bioelectrochemistry*, v.129, p. 1-9, 2019.

[171] KAVANAGH, P.; BOLAND, S.; JENKINS, P.; LEECH, D. Performance of a Glucose/O₂ Enzymatic Biofuel Cell Containing a Mediated *Melanocarpus albomyces* Laccase Cathode in a Physiological Buffer. *Fuel Cells*, v.9, n. 1, p. 79-84, 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/fuce.200800037>>. Acesso em dez.2022.

[172] REZAEI, F.; XING, D.; WAGNER, R.; REGAN J.; RICHARD, T.; LOGAN, B. Simultaneous Cellulose Degradation and Electricity Production by *Enterobacter cloacae* in a Microbial Fuel Cell. *Applied and Environmental Microbiology*, v.75, n. 11, p. 3673-3678, 2009.

[173] BUAKI-SOGÓ, M.; GARCÍA-CARMONA, L.; GIL-AGUSTÍ, M.; ZUBIZARRETA, L. GARCIA-PELLICER, M.; QUIJANO-LÓPEZ, A. Enzymatic Glucose-Based Bio-batteries: Bioenergy to Fuel Next-Generation Devices. *Topics in Current Chemistry*, v.378, n. 6, p. 49, 2020.

[174] WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J. HOLLADAY, J.; WHITE, J.; MANHEIN, A. Top value added chemicals from biomass, v.1, p. 26-28, 2004.

[175] HOLADE, Y.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; MORAIS, C. BERJEAUD, J.; KKOH, K. Highly Selective Oxidation of Carbohydrates in an Efficient Electrochemical Energy Converter: Cogenerating Organic Electrosynthesis. *ChemSusChem*, v.9, n. 3, p. 252-263, 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/cssc.201501593>> Acesso em dez. 2022.

[176] KOKOH, K. B.; LÉGER, J. M.; BEDEN, B.; HUSER, H. LAMY, C. "On line" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of d-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes—Part II. Alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v.37, n. 11, p. 1909-1918, 1992.

[177] POPOVIĆ, K. Đ.; TRIPKOVIĆ, A. V.; ADŽIĆ, R. R. Oxidation of d-glucose on single-crystal platinum electrodes: A mechanistic study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.339, n. 1, p. 227-245, 1992.

[178] MELLO, G. A. B.; BRIEGA-MARTOS, V.; FELIU, J. M. Surface structure-sensitivity dependence and mechanistic study of the glucose electro-oxidation on Pt stepped surfaces in neutral solution (pH 7). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.924, p. 116850, 2022.

- [179] BASU, D.; BASU, S. Mathematical modeling of overpotentials of direct glucose alkaline fuel cell and experimental validation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.17, n. 11, p. 2927-2938, 2013.
- [180] WOJNICKI, M.; LUTY-BLOCHO, M.; DOBOSZ, I.; GRZONKA, J.; PACLAWSKI, K.; KURZYDLOWSKI, K.; FITZNER, K. Electro-oxidation of glucose in alkaline media on graphene sheets decorated with gold nanoparticles. **Materials Sciences and Applications**, v.4, 2013.
- [181] XU, X.; DONG, X.; LI, D.; QI, HUANG, H. Pt nanoflowers as a highly effective electrocatalyst for glucose oxidation in abiotic glucose Fuel Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.15, p.17969-17977, 2023.
- [182] GONZALEZ-SOLINO, C.; BERNALTE, E.; METCALFE, B.; MOSCHOU, D.; DI LORENZO, M. Power generation and autonomous glucose detection with an integrated array of abiotic fuel cells on a printed circuit board. **Journal of Power Sources**, v.472, 228530, 2020.
- [183] SLAUGHTER, G.; SUNDAY, J. A membraneless single compartment abiotic glucose fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.261, p.332-336, 2014.
- [184] YUAN, Q.; LIU, B.; SONG. The influence of monosaccharide structure on power generation performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.857, 113753, 2020.
- [185] ABREU, C.; NEDELLEC, Y.; ONDEL, O.; BURET, F.; COSNIER, S.; LE GOFF, A.; HOLZINGER, M. Glucose oxidase bioanodes for glucose conversion and H₂O₂ production for hoseradish peroxidase biocathodes in a flow through glucose biofuel cell design. **Journal of Power Sources**, v.392, p. 176-180, 2018.
- [186] KIM, J.; YOON, C. Single-compartment abiotic direct glucose fuel cell using Pd nanoparticles supported on phospholipid nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.900, 115736, 2021.
- [187] CHEN, J.; ZHENG, H.; KANG, J.; YANG, F. CAO, Y.; XIANG, M. An alkaline direct oxidation glucose fuel cell using three-dimensional structural Au/Ni-foam as catalytic electrodes. **RSC Advances**, v.7, n. 5, p. 3035-3042, 2017. Disponível em <10.1039/C6RA27586A> Acesso em Dez. 2022.
- [188] GONG, W.; WU, W.; YANG, W.; LIU, C.; DENG, Y.; CHAO, Z. Efficient Biomass Fuel Cell Powered by Sugar with Photo- and Thermal-Catalysis by Solar Irradiation. **ChemSusChem**, v.11, p.2229-2238, 2018.
- [189] HAAN, J.; RAGADI, J.; HOHL, K.; HERNANDEZ, L.; HAAN J. High performance direct liquid fuel cells powered by xylose or glucose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.48, p.18041-18053, 2023.

- [190] TORIGOE, K.; TAKAHASHI, M.; TSUCHIYA, K.; IWABATA, K.; ICHIHASHI, T.; SAKAGUCHI, K.; SUGAWARA, F.; ABE, M. High-Power Abiotic Direct Glucose Fuel Cell Using a Gold-Platinum Bimetallic Anode Catalyst. *ACS Omega*, v.26, p.18323-18333, 2018.
- [191] RISMANI-YAZDI, H.; CARVER, S.; CHRISTY, A.; TUOVINEN, O. Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. *Journal of Power Sources*, v.180, p.683-694, 2008.
- [192] GE, Z.; LI, J.; TONG, Y.; HE, Z. Recovery of Electrical Energy in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology Letters*, v.1, p.137-141, 2013.
- [193] KRIEG, T.; WOOD, J.; MANGOLD, K-M.; HOLTSMANN, D. Mass transport limitations in microbial fuel cells: Impact of flow configurations. *Biochemical Engineering Journal*, v.138, p.172-178, 2018.
- [194] HUANG, J.; SIMONS, P.; SUNADA, Y.; RUPP, J. L. M. YAGI, S. Pt-Catalyzed D-Glucose Oxidation Reactions for Glucose Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v.168, n. 6, p. 064511, 2021.
- [195] LI, Y.; LIU, W.; ZHANG, Z.; DU, X.; DENG, Y. A self-powered electrolytic process for glucose to hydrogen conversion. *Communications Chemistry*, v.2:67, 2019.
- [196] BRANDALISE, M.; TUSI, M. M.; PIASENTIN, R. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.; NETO, A. PtRu/C and PtRuBi/C Electrocatalysts Prepared in Two Different Ways by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, v.5, n. 1, p. 39-45, 2010.
- [197] NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E.; NETO, A. Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅-SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. *Ionics*, v.19, n. 9, p. 1207-1213, 2013.
- [198] FRANKEN, L. E.; GRÜNEWALD, K.; BOEKEMA, E. J.; STUART, M. C. A. A Technical Introduction to Transmission Electron Microscopy for Soft-Matter: Imaging, Possibilities, Choices, and Technical Developments. *Small*, v.16, n. 14, p. 1906198, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/smll.201906198>>. Acesso em dez.2022.
- [199] SCIAU, P. Chapter Two - Transmission Electron Microscopy: Emerging Investigations for Cultural Heritage Materials. In: HAWKES, P. W. (Ed.). *Advances in Imaging and Electron Physics*: Elsevier, 2016. v. 198, p. 43-67.

- [200] AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v.105, n. 7, p. 3289-3302, 2019.
- [201] HARRINGTON, G. F.; SANTISO, J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. **Journal of Electroceramics**, v.47, n. 4, p. 141-163, 2021.
- [202] ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S. EISENHART, T.; DEMPSEY, J. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.95, n. 2, p. 197-206, 2018.
- [203] PACHECO, W.; SEMAAN, F.; ALMEIDA, V.; RITTA, A.; AUCÉLIO, R. Voltametrias: Uma Breve revisão sobre os conceitos. **Revist Virtualde Química**, v.5, p.516-537, 2013.
- [204] KUMSA, D.; BHADRA, N.; HUDAK, E.; KELLEY, S.; UNTEREKER, D.; MORTIMER, J. Electron transfer processes occurring on platinum neural stimulating electrodes: tutorial on the $i(V_e)$ profile. **Journal of Neural Engineering**, v.13, p.1-15, 2016.
- [205] SANTIAGO, E.; BATISTA, M.; ASSAF, E.; TICIANELLI, E. Mechanism of CO tolerance on Molybdenum-Based electrocatalysts for PEM. **Journal of the Electrochemical Society**, v.151, p.A944-A949, 2004.
- [206] VILLARDI, B. D.; GOMES, P. V.; NANDENHA, J.; GODOI, C.; TAGOMORI, T.; AZEREDO, N.; DE SOUZA, R.; NETO, A.; ZAMBIAZI, P. Desempenho eletrocatalítico de Pd/C e Pt/C para geração de energia a partir do extrato de cana-de-açúcar em célula a combustível de líquido direto. **Revista Virtual de Química**, v.15, p. 241-247, 2023.
- [207] ANTOLINI, E. External abiotic glucose fuel cells. **Sustainable Energy & Fuels**, v.5, 5038, 2021.
- [208] SHEN, T.; ZHANG, J.; CHEN, K.; DENG, S.; WANG, D. Recent Progress of Palladium-Based Electrocatalysts for the Formic Acid Oxidation Reaction. **Energy & Fuels**, v.34, n. 8, p. 9137-9153, 2020.
- [209] SHAVANSKAYA, L.; VOLKOVA, O.; VASILIEV, A. A review on crystal structure and properties of 3d transition metal (II) orthophosphates $M_3(PO_4)_2$. **Journal of Alloys and compounds**, v.835, 155028, 2020.
- [210] SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; NETO, E.; CALEGARO, M.; SANTOS, M. Ethanol oxidation reactions using $SnO_2@Pt/C$ as

an electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, n. 1, p. 265-271, 2010.

[211] GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; PINO, E. S.; DA SILVA, J. C. M. DE SOUZA, R.; HAMMER, P.; SPINACÉ, E.; NETO, A.; LINARDI, M.; DE SANTOS, M. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochimica Acta*, v.111, p. 455-465, 2013.

[212] DA SILVA, F. T.; DALMAZZO, V. A.; BECKER, M. R.; DE SOUZA, M.; DE SOUZA, R.; MARTINI, M. Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. *Ionics*, v.20, n. 3, p. 381-388, 2014.

[213] WARNER, J. S. The Free Energy of Formation of Palladium Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, v.114, n. 1, p. 68, 1967/01/01 1967.

[214] NETO, A.; BRANDALISE, M.; DIAS, R.; AYOUB, J.; SILVA, A.; PENTEADO, J.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. The performance of Pt nanoparticles supported on ATO, on carbon and on physical mixtures of ATO and carbon for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.9177-9181, 2010.

[215] VASSILYEV, Y.; KHAZOVA, O.; NIKOLAEVA, N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electro-catalysts: Part I. Adsorption and oxidation on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v.196, p.105-125, 1985

[216] LIU, X.; PENG, F.; LOU, G.; WEN, Z, W. Liquid water transport characteristics of porous diffusion media in polymer electrolyte membrane fuel cells: *Journal of Power Sources*, v.299, p.85-96, 2015.

[217] CHUNG, S.; SHIN, D.; CHOUN, M.; KIM, J. YANG, S.; CHOI, M.; KIM, J.; LEE, J. Improved water management of Pt/C cathode modified by graphitized carbon nanofiber in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v.399, p. 350-356, 2018.

[218] AZAM, A. M. I. N.; LEE, S. H.; MASDAR, M. S.; ZAINOODIN, A.; KAMARUDIN, S. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, n. 16, p. 8566-8574, 2019.

[219] FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, n. 5, p. 3031-3054, 2019.

[220] ZIGNANI, S. C.; BAGLIO, V.; GONZALEZ, E. R.; ARICÒ, A. S. Durability of a PtSn Ethanol Oxidation Electrocatalyst. *ChemElectroChem*, v.1, n. 8, p. 1403-1406, 2014. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/celec.201400014>>. Acesso em jan.2022.

[221] PEREIRA, C. V.; MAIA, V. A.; ZAMBIAZI, P. J.; DE SOUZA, R. F. B. ANTOLINI, E.; NETO, A. PtSb/C electrocatalysts for glycerol oxidation in alkaline electrolyte. *Results in Chemistry*, v.4, p. 100375, 2022.

[222] TERAN, F. E.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B. Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. *Thin Solid Films*, v.520, n. 18, p. 5846-5850, 2012.

[223] LIM, D.-H.; CHOI, D.-H.; LEE, W.-D.; LEE, H.-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.89, n. 3, p. 484-493, 2009.

[224] JUNG, J.; KANG, S.; NICOLAÏ, L.; HONG, J. MINÁR, J.; SONG, I.; KYUNG, W.; CHO, S.; KIM, B.; DENLINGER, J.; AIRES, F.; EHRET, E.; ROSS, P.; SHIM, J.; NEMSÁK, S.; NOH.; D.; HAN, S.; KIM, C.; MUN, B. Understanding the Role of Electronic Effects in CO on the Pt–Sn Alloy Surface via Band Structure Measurements. *ACS Catalysis*, v.12, n. 1, p. 219-225, 2022.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

SONG, S.; TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, v.63, n. 3-4, p. 187-193, 2006.

SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H. SUN, G.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.30, n. 9, p. 995-1001, 2005.

ZHANG, J.; SASAKI, K.; SUTTER, E.; ADZIC, R.; Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science*, v.315, p.220-222, 2007.

ANEXO

Procedimento HPLC dos açúcares

1- O equipamento já com a coluna REZEX RHM - monossaccharide H⁺ (8%) Ligar equipamento manualmente, apertando em todos os botões, selecionar a purga para limpeza da coluna com fluxo de 0,6 mL/min de água (100%A). Ligar o computador, adicionar os cabos e a key (similar a um pendrive). Abrir o programa YL-Clarity. Deixar purgando por 30 minutos.

2- Enquanto isso prepara as soluções

Preparar solução de frutose 1,5%

Pontos de diluição

0,75%

0,375%

0,1875%

0,093%

Prepara solução de glicose 1,6%

Pontos de diluição

0,8%

0,4%

0,2%

0,1%

Preparar solução de sacarose 10%

Pontos de diluição

5%

2,5%

1,25%

0,625%

Preparar o método em METHOD SETUP

Thermostat 85 °C

Flow 0,6 mL/min

Canal 10 RI ativado

Enviar método ao equipamento

Esperar chegar na temperatura ideal

Single analysis

Salvar documento

Padrão de injeção

Load

Adicione 50 μ L da amostra

Mude a alavanca para inject

Dê play na corrida

Após a corrida acontecer volte a alavanca para o LOAD.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.