



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINA CURSINO VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
 $M_n:Ag$ PARA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL E
PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília

2018

CAROLINA CURSINO VIEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
M_n:Ag PARA ELETROXIDAÇÃO DO GLICEROL E
PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

Brasília

2018

Aos meus pais, irmãs e a toda minha família que me apoiaram em todas as minhas escolhas que fiz durante meu percurso de vida. O auxílio deles que me possibilitou chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Dalila e José Carlos, e a toda a minha família pelo amor, incentivo e suporte desde o início desta graduação.

Agradeço ao meu orientador José Joaquín Linares León, pela atenção e confiança para a realização deste trabalho. Agradeço também ao João Bruno Costa por todo o suporte, auxílio e paciência durante esse período do trabalho.

Muito obrigado também a todos do LabDEC pela ajuda e companhia que me faziam todos os dias dentro do laboratório, em especial, ao Rudy Crisafulli, Alécio Rodrigues e William Mendes.

Aos meus amigos e colegas da UnB, obrigada pela amizade, pelos conselhos, apoio moral e principalmente por me darem força nas horas difíceis dessa graduação. Um agradecimento especial para Daniel Vítor Sousa, Julia Caliman, Anna Carolline Botelho, Anna Cecília Sanches, Clécia Aguiar, Bruno Bezerra, Jefferson Alves e George Victor que foram os melhores companheiros que eu pude ter nessa jornada.

RESUMO

O glicerol, obtido a partir da produção de biodiesel, se apresenta como um subproduto em excesso no mercado, demandando maiores vias de tratamento e utilização. Isto se deve ao limitado volume que é absorvido pelas indústrias que convencionalmente o utilizavam como matéria-prima. Dentro das possíveis saídas para o aproveitamento do glicerol, na busca por um panorama energético mais sustentável, encontra-se seu emprego como fonte de energia já que não é tóxico, possui um alto ponto de ebulição e uma densidade energética elevada.

No desenhado novo cenário energético, existe a necessidade pelo desenvolvimento de vetores energéticos que consigam atuar como “*armazéns de energia*”. Uma das opções é o hidrogênio, gás limpo de cuja combustão apenas se obtém água. Uma das rotas para a produção de hidrogênio são os processos de eletrólise da água, porém essa técnica é limitada em razão do elevado custo energético associado à necessidade de elevadas tensões de célula para transformar a água em hidrogênio.

Para contornar essa dificuldade, é proposta a eletrólise dos álcoois, também conhecida como reforma eletroquímica. Este processo apresenta potenciais de oxidação muito inferiores aos correspondentes à água, em especial o uso do glicerol por mérito dos bons resultados desse álcool em células combustíveis. Para uso em reformadores eletroquímicos, neste trabalho foram sintetizados eletrocatalisadores Au_3Ag/C , Pd_3Ag/C e Pt_3Ag/C , para testar as propriedades promotoras que a Ag apresenta sobre os principais metais nobres usados na eletroxidação do glicerol em meio alcalino. Todos os materiais foram sintetizados com uma composição aproximada de 80% de carbono como material suporte para 20% de carga metálica.

Os resultados dos ensaios em células de vidro de três eletrodos e em célula unitária demonstraram que o Au_3Ag/C foi o eletrocatalisador com maior potencial para a oxidação do glicerol. A presença de dois metais diferentes promove uma melhor oxidação do glicerol sem alterar o mecanismo de eletroxidação.

Palavras-chave: Reforma Eletroquímica, Glicerol, Desempenho Eletroquímico, Hidrogênio

ABSTRACT

Glycerol, obtained from biodiesel production, appears as an excess by-product in the market, demanding for other treatment and utilization routes. This is due to the limited volume absorbed by the conventional industries that use it as raw matter. Within the possible alternatives for glycerol valorization, in the search for a more sustainable energy scenario, glycerol can be used as a energy source as it is innocuous, non-volatile and it possesses a high energy density.

In the proposed new energy scenario, there exists the necessity for the development of energy vector that act as energy carriers. One of the options is hydrogen, a clean gas whose combustion just produces water. Hydrogen can be produced from water electrolysis. Nevertheless, the process is very costly due to the requirements of high cell voltages in order to transform water in hydrogen.

In order to overcome this difficulty, alcohol electrolysis (also name electrochemical reforming) has been proposed. This process possesses oxidation overpotential much lower than water oxidation, especially in the case of glycerol because of the good results of the Direct Glycerol Fuel Cells. For application in electrochemical reformers, this work proposes the synthesis of Au_3Ag/C , Pd_3Ag/C e Pt_3Ag/C , in order to test the promoting properties that Ag exerts on the main noble metals used in the alkaline glycerol electrochemical oxidation. All the materials were prepared with an approximate metallic loading of 20%.

The results of the three-electrode glass cell and the single cell demonstrated that Au_3Ag/C was the best material for glycerol electrooxidation. Furthermore, it can be stated that the presence of the Ag as auxiliary metal promotes the glycerol electrooxidation reaction.

Keywords: Electrochemical Reformate, Glycerol, Electrochemical Performance, Hydrogen

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 Panorama energético global	11
2.2 Biocombustíveis	12
2.3 O biodiesel e a problemática do glicerol	13
2.4 Células a combustível	15
2.5 Células a combustível de glicerol e a reforma eletroquímica	17
2.5.1 O hidrogênio e a eletrólise da água	19
2.5.2 Reforma eletroquímica	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Síntese e caracterização dos catalisadores	23
3.1.1 Instalações Experimentais	23
3.1.2 Produtos Utilizados.....	23
3.1.3 Procedimentos de Síntese.....	24
3.1.4 Filtragem.....	26
3.1.5 Técnicas Analíticas.....	26
3.2 Desempenho eletroquímico dos catalisadores.....	27
3.2.1 Célula de vidro de três eletrodos	27
3.2.2 Célula unitária.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Síntese e caracterização dos catalisadores	34
4.2 Desempenho eletroquímico dos catalisadores.....	39
4.2.1 Célula de vidro de três eletrodos	39
4.2.2 Célula unitária.....	43
4.3 Aplicação para a hidrogenação do biodiesel	44
5. CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia mundial em TWh entre os anos 1990 e 2017. Fonte: Enerdata.....	11
Figura 2. Consumo de energia mundial dividida por país. Fonte: Enerdata	12
Figura 3. Reação de obtenção de biodiesel	14
Figura 4. Esquema de uma célula a combustível. Fonte: Ticianelli et al., 2005	16
Figura 5. Elementos básicos de uma célula a combustível de glicerol.....	18
Figura 6. Esquema básico de um reformador eletroquímico	20
Figura 7. Gráfico das voltagens de célula necessárias para eletrólise da água e para a eletrólise de um álcool por densidade de corrente	21
Figura 8. Sistema montado da célula de vidro com os três eletrodos	28
Figura 9. Imagem da célula unitária utilizada	30
Figura 10. Esquema da instalação experimental utilizada para a célula unitária. Fonte: de Paula et al., 2015.	31
Figura 11. Termograma dos diferentes catalisadores preparados	34
Figura 12. Difratomogramas dos materiais baseados em Pt (linhas representam as linhas correspondente à Pt).....	35
Figura 13. Difratomogramas dos materiais baseados em Au (linhas representam as linhas correspondente à Au).....	36
Figura 14. Difratomogramas dos materiais baseados em Pd (linhas representam as linhas correspondente à Pd).....	36
Figura 15. Mapeamento do ouro e da prata na superfície do catalisador bimetálico Au ₃ Ag/C	38
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores: a) Pt ₃ Ag/C, b) Au ₃ Ag/C e, c) Pd ₃ Ag/C	39
Figura 17. Voltamogramas dos catalisadores para a análise do branco	40

Figura 18. Voltamogramas dos catalisadores bimetálicos para eletroxidação do glicerol e a correspondentes comparação com os monometálicos: a) materiais baseados em Pt, b) materiais baseados em Au, e c) materiais baseados em Pd.....**41**

Figura 19. Cronoamperogramas dos catalisadores a 0,726 V vs. ENH: a) catalisadores baseados em Pt, b) catalisadores baseados em Au, e c) catalisadores baseados em Pd**42**

Figura 20. Curvas de polarização do catalisador Au₃Ag/C a) 30 e b) 90 °C**43**

Figura 21. Cronoamperograma do catalisador Au₃Ag/C a 0,7 V durante 24 h a) 30 °C, e b) 90 °C.**44**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt ₃ Ag/C, Au ₃ Ag/C e Pd ₃ Ag/C, suportados em carbono	23
Tabela 2. Reagentes usados nos ensaios na célula de vidro de três eletrodos	28
Tabela 3. Reagentes usados nos ensaios na célula unitária.	31
Tabela 4. Composição metálica dos catalisadores.	34
Tabela 5. Porcentagem metálica dos diferentes catalisadores (M _n = Pt, Pd e Au) ...	38

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com o consumo de combustíveis fósseis tem se intensificado devido à ameaça de esgotamento das reservas mundiais e às mudanças climáticas observadas surgidas a partir das emissões de gases de efeito estufa advindos da queima destes (Wendt et al., 2000; Huszár, et al., 2016). Neste contexto, a busca por energias renováveis é estimulada em todo o mundo.

O Brasil vem promovendo o desenvolvimento de biocombustíveis a partir de políticas governamentais, que tem como objetivo cumprir acordos ambientais globais e tornar o país menos vulnerável às crises energéticas mundiais e a instabilidade de oferta do petróleo. Deste processo, foram desenvolvidos o etanol e o biodiesel que se tornaram os principais biocombustíveis mais utilizados no país (Leite & Leal, 2007).

Destacando o biodiesel, que passou a apresentar um crescimento expressivo de sua produção a partir de 2005 que, em linhas gerais, mantém-se ao longo dos anos, e se espera que se mantenha em função das políticas aplicadas aos combustíveis (Sallet & Alvim, 2011). Estas promovem uma inserção cada vez maior do biodiesel na formulação do diesel de automação. O biodiesel é um dos produtos de uma reação de transesterificação a partir de óleos vegetais ou sebos animais e um álcool de cadeia curta (Mota et al., 2009). Este processo além de gerar o biodiesel, gera o glicerol como subproduto do processo de produção.

Observa-se que, juntamente com o alto crescimento da indústria do biodiesel, existe um aumento considerável da quantidade de glicerol gerado, que com o devido tratamento pode ser reaproveitado pelas indústrias agroalimentares, cosméticas e farmacêuticas. Contudo, a grande quantidade de glicerol no mercado ultrapassa a capacidade de absorção dessas indústrias, gerando um excesso de um resíduo que requer atenção e um gerenciamento alternativo (Albarelli et al., 2011; Umpierre & Machado, 2013).

Dentre os processos de tratamento encontrados para aproveitar o glicerol produzido, destaca-se a transformação deste em outros compostos oxigenados de maior valor agregado, como o ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glicólico, entre outros (Yang et al., 2012). Os processos convencionais de transformação se baseiam no uso de oxidantes fortes, como o permanganato, ácido

nítrico e ácido crômico, processos que geram quantidades grandes de resíduos, ou em processos de tratamento biológico, que apresentam tempos muito longos de reação (Beltrán-Prieto et al., 2013). Porém estes dois métodos apresentam problemas que inviabilizam sua aplicação em grande escala.

Uma alternativa a estes processos é a catálise heterogênea, que utiliza catalisadores sólidos, como a platina, o ouro e o paládio, na presença de oxigênio. Esta alternativa vem apresentando resultados satisfatórios em termos de conversão e seletividade, possibilitando uma eventual aplicação em reformadores eletroquímicos, nos quais, além de oxidar o glicerol, produz-se gás hidrogênio e se geram produtos secundários de maior valor agregado. (Beltrán-Prieto et al., 2013; Lin, 2013). Os eletrolisadores ou reformadores eletroquímicos são reatores que possuem como componentes básicos os eletrodos, onde ocorrem as reações eletroquímicas, e o eletrólito, substância que permite o transporte de íons gerados ou consumidos nas reações (Gutiérrez-Guerra et al., 2015).

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e desenvolvimento de eletrocatalisadores para posterior teste em células combustíveis a fim de utilizá-los na eletroxidação do glicerol em meio alcalino.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Panorama energético global

A demanda e consumo de energia observado nos dias atuais são consequência do avanço da tecnologia no decorrer dos anos e do crescimento populacional mundial desenfreado. Segundo dados mais recentes da Organização das Nações Unidas, a população mundial atual chega a 7,6 bilhões de habitantes, com uma previsão de 9,8 bilhões para 2050, chegando a 11,2 bilhões em 2100 (United Nations, 2017). Como é possível observar na Figura 1, este crescimento populacional se reflete no consumo de energia mundial, com um aumento expressivo do consumo nos países asiáticos e na América do Norte, o que é confirmado na Figura 2, que apresenta um mapa de consumo de energia mundialmente, colocando o Brasil na nona posição de país mais consumidor de energia no ano de 2017 (Enerdata, 2018).

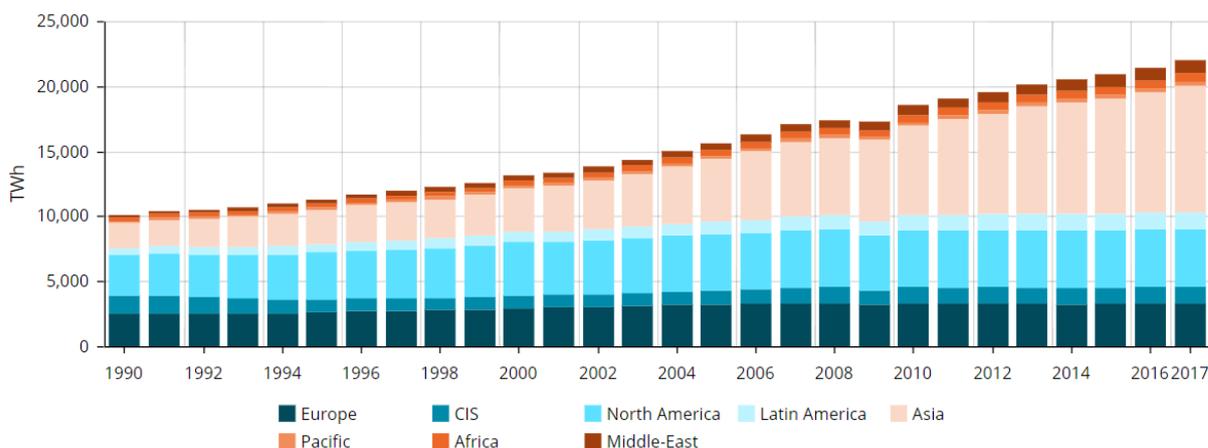


Figura 1. Consumo de energia mundial em TWh entre os anos 1990 e 2017. Fonte: Enerdata

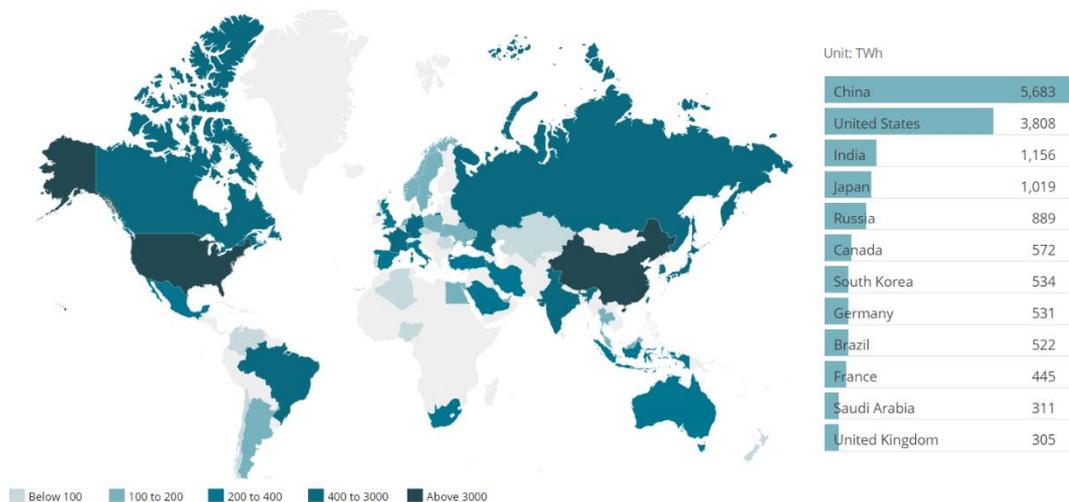


Figura 2. Consumo de energia mundial dividida por país. Fonte: Enerdata

Em consequência, um grande volume de fontes de energia é necessário para suprir essa demanda que se intensifica cada vez mais com o crescimento da população. A busca por fontes alternativas de energia vem sendo promovida, visto que a matriz energética mundial é baseada em combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) (Hussain et al., 2017).

Se o aumento da demanda energética previsto com o aumento da população fosse baseado em combustíveis fósseis, provocaria um aumento significativo nas emissões dos gases de efeito estufa, o que agravaria problemas como poluição ambiental, com uma notável contribuição para o efeito estufa e o aquecimento global (Wendt et al., 2000; Huszár, et al., 2016). Em busca de uma alternativa a este cenário, novas tecnologias renováveis vêm sendo estudadas, visto que não emitem os gases do efeito estufa e conseguem evitar estas potenciais ameaças ambientais (Difiglio, 2014; Hussain et al., 2017). Atualmente, existe um grande apoio ao desenvolvimento de fontes renováveis de energia, em particular aos biocombustíveis, com duas vertentes, o biodiesel e etanol. O biodiesel vem para substituir o diesel do petróleo e o etanol ocuparia a posição de gasolina nos motores a explosão (De Assis et al., 2017; Naylor & Higgins, 2017).

2.2 Biocombustíveis

Todo o combustível procedente da biomassa é chamado de biocombustível. O uso de biocombustíveis tem como finalidade diminuir a dependência de

combustíveis fósseis, minimizar os efeitos da poluição local e controlar a concentração de gases de efeito estufa ao diminuir a emissão de dióxido de carbono e outros poluentes na atmosfera (Leite & Leal, 2007).

Os biocombustíveis mais utilizados e produzidos no Brasil são o etanol e o biodiesel, sendo o etanol proveniente do processo de fermentação do caldo da cana de açúcar e o biodiesel proveniente principalmente da transesterificação de óleos vegetais e também de gordura animal.

O etanol é um álcool de cadeia curta que está presente no país desde 1920, mas foi somente com o desenvolvimento do programa Proálcool de 1975, que tinha como objetivo inicial a substituição da gasolina pelo etanol, que se alavancou a produção desse biocombustível em território nacional (Leite & Leal, 2007).

O biodiesel são ésteres de ácidos graxos, em geral metílicos ou etílicos de ácidos carboxílicos de cadeia comprida. As tentativas de substituição do diesel tiveram início no programa do Proálcool, como forma de reduzir ainda mais o consumo de petróleo (Leite & Leal, 2007; Sallet & Alvim, 2011). Com a implementação de políticas voltadas ao biodiesel pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) em 2008, a produção nacional de biodiesel começou a ganhar força e desde 2017, o óleo diesel comercializado em todo o território brasileiro contém 8% de percentual obrigatório de mistura de biodiesel, com perspectivas desse percentual chegar a 10% em 2019 (Brasil, 2016).

2.3 O biodiesel e a problemática do glicerol

A principal rota de obtenção do biodiesel consiste na esterificação do ácido carboxílico ou na transesterificação do ácido graxo. O uso de catalisadores favorece a cinética de reação, podendo ser um ácido inorgânico forte ou uma base forte, como o NaOH ou KOH (Dupont et al., 2009) ou catalisadores heterogêneos, como metais ou óxidos suportados (Chouhan & Sarma, 2011) ou com a ajuda de microrganismos (Meng et al., 2009).

A reação clássica acontece através de uma reação entre um triglicerídeo, podendo ser óleos vegetais, como o óleo de soja, óleo de dendê, óleo de babaçu, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de mamona, óleo de palma ou gorduras animais,

e um álcool de cadeia curta, podendo ser o metanol ou etanol (Mota et al., 2009). Como resultado, são produzidos ésteres, comumente chamado de biodiesel e glicerol (propano-1,2,3-triol) como subproduto através do processo representado na Figura 3.

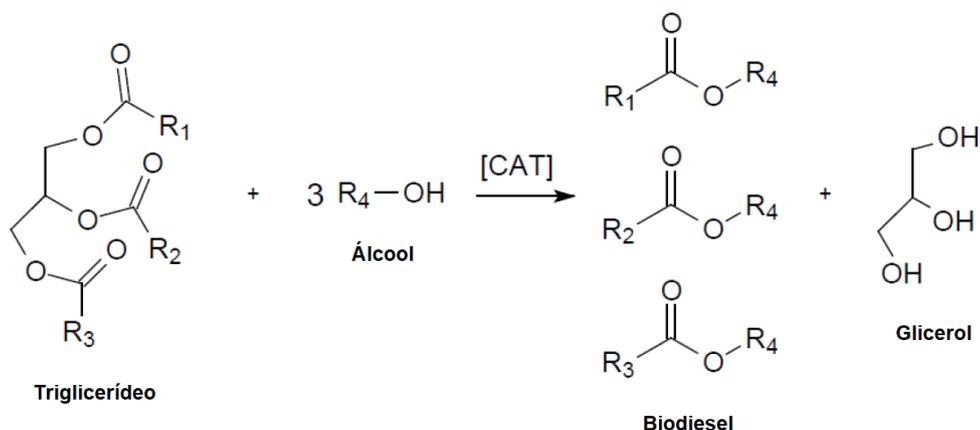


Figura 3. Reação de obtenção de biodiesel.

Devido aos incentivos governamentais que impulsionam o desenvolvimento de biodiesel, a produção desse biocombustível cresceu em larga escala, e com isso surgiu uma nova preocupação devido ao excesso de glicerol produzido no processo, já que para cada 10 kg de biodiesel produzidos são também produzidos em média 1kg de glicerol (Torres et al., 2006; Kiss e Ignat, 2012).

Com isso, as indústrias que tradicionalmente utilizavam o glicerol em seus processos produtivos, como as alimentícias, as cosméticas, de higiene pessoal e farmacêuticas, não conseguem absorver a totalidade do glicerol excedente (Albarelli et al., 2011; Umpierre & Machado, 2013). Além disso, o glicerol produzido se apresenta impuro, com presença de resíduos de álcool, catalisador e sabão, o que se faz necessário o uso de tratamentos complexos de purificação para sua melhorar sua aplicabilidade e seu valor agregado (Xiao et al., 2013).

A não reutilização deste excesso de glicerol bruto produzido cria um grande receio na comunidade mundial por temor de ela ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente, já que é um produto altamente poluidor (Costa, 2008). Devido esses fatores, é essencial o desenvolvimento de outras formas de reaproveitamento do glicerol, surgindo os tratamentos com reações oxidativas como a biocatálise, catálise heterogênea, catálise homogênea e eletroquímica (Amaral et al., 2009; Katryniok et al., 2011; Beltrán-Prieto et al., 2013; Lin, 2013).

Notoriamente, o glicerol tem se mostrado um potencial combustível alternativo devido à suas propriedades físico-químicas. O glicerol possui uma baixa toxicidade, alto ponto de ebulição (290°C), preço relativamente baixo, já que necessita de uma simples purificação para essa aplicação e uma possuir alta densidade de energia, 5 kWh kg⁻¹ (Simões et al., 2011), o que possibilita também a geração de energia elétrica ao ser utilizado como combustível em células combustíveis, além dos produtos de maior valor agregado, que geralmente são ácido tritrônico, ácido glicérico, ácido mesoxálico, ácido oxálico e dihidroxiacetona (Marshall et al., 2007; Yang et al., 2012; Mota et al., 2017).

2.4 Células a combustível

A primeira célula a combustível relatada na história foi montada por William R. Grove em 1839. Utilizando barras de platina como eletrodos, que estavam em contato com gases reativos O₂ e H₂, e ácido sulfúrico como eletrólito a célula foi montada e com o auxílio de um galvanômetro. No experimento, Grove detectou corrente elétrica que depois usaria para produzir hidrogênio e oxigênio mediante a eletrólise da água. (Hoogers, 2002).

Tendo a eletrólise reversa da água como princípio básico, a célula a combustível de Grove conseguiu gerar energia elétrica a partir dos gases hidrogênio e oxigênio. Esse fenômeno pode ser explicado com os processos redox, nos quais o hidrogênio sofre oxidação e o oxigênio sofre redução. As semi-reações de oxidação (equação 1), e redução (equação 2) estão expressas a seguir:



Nos dias atuais, as células combustíveis podem ser descritas como reatores químicos que transformam energia química em energia elétrica (Hoogers, 2002). Podem ser descritas também como baterias de alimentação contínua, ou seja, enquanto combustível e comburente forem alimentados, as reações eletroquímicas fornecem eletricidade ininterruptamente. Isto não ocorre nas baterias comuns, já que descarregam com o tempo em consequência do consumo dos reagentes químicos envolvidos. (Atkinson et al., 2011).

Com base nos estudos da célula de Grove, as reações das células combustíveis atuais são de oxidação do combustível redução do comburente, onde no ânodo se localizaria a reação de oxidação (Equação 3), e no cátodo, a reação de redução (Equação 4).



Os eletrodos são separados entre si, onde o ânodo é recoberto por catalisadores que melhoram o processo de quebra das moléculas de combustível e libera os produtos oxidados e íons, enquanto que no cátodo ocorre a redução do comburente. O processo de oxi-redução na célula gera uma diferença de potencial devido a liberação e consumo de elétrons. Estas cargas iônicas circulam pelo sistema através do eletrólito, que fecha o circuito elétrico (Ticianelli et al., 2005).

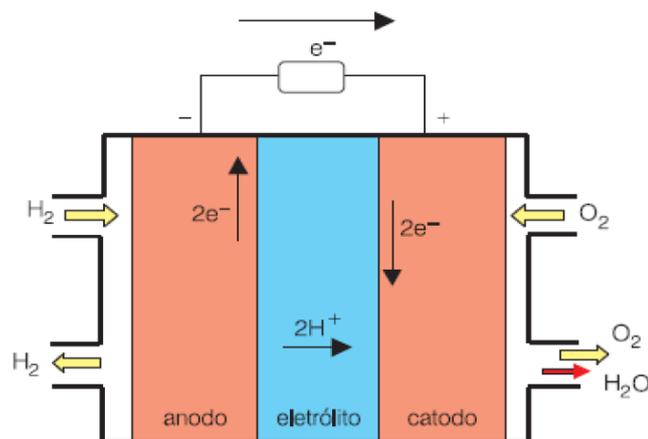


Figura 4. Esquema de uma célula a combustível. Fonte: Ticianelli et al. (2005)

Nos dias de hoje existem diversos tipos de células combustíveis. Cada uma se difere entre si pelo eletrólito e combustível que são utilizados e pelas condições de operação que são aplicadas, onde muitas operam somente com hidrogênio puro, já outras conseguem utilizar hidrogênio, monóxido e alguns alcoóis como o metanol e etanol. Deste modo, cada tipo de célula eletroquímica é destinada para aplicações diferentes (Meier-Haack et al., 2005).

Com base nestes parâmetros existem cinco grandes grupos de células a combustível, que são:

- a) Célula a combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cell - AFC*);
- b) Célula combustível de membrana polimérica (*Proton Exchange Membran Full Cell - PEMFC*);
- c) Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC*);
- d) Célula a combustível de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*);
- e) Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*).

As células também podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado. O hidrogênio é o combustível mais associado às aplicações de célula a combustível, por ser um combustível renovável e não poluente, e em sua combustão ter como produto a água, no entanto o emprego de álcoois como combustível para a célula é uma das alternativas que vem chamando atenção. Esta última alternativa possui vantagens devido à facilidade de estocagem desse produto, manuseio e transporte quando se comparada com o hidrogênio (Carette et al., 2001; Kawase e Otaka, 2013; Munnings et al., 2014).

2.5 Células a combustível de glicerol e a reforma eletroquímica

Quando se pensa em utilizar álcoois como combustível para as células, o glicerol se mostra uma interessante alternativa, destacando a sua baixa toxicidade, alto ponto de ebulição, abundância desse composto devido à produção de biodiesel e por não ser necessária uma grande exigência de purificação comparada a outras aplicações (Ragsdale & Ashfield, 2008).

O sistema da célula é constituído pela membrana de troca iônica, eletrocatalisadores, camada catalítica, camada difusora e placas monopolares, como observado na Figura 5.

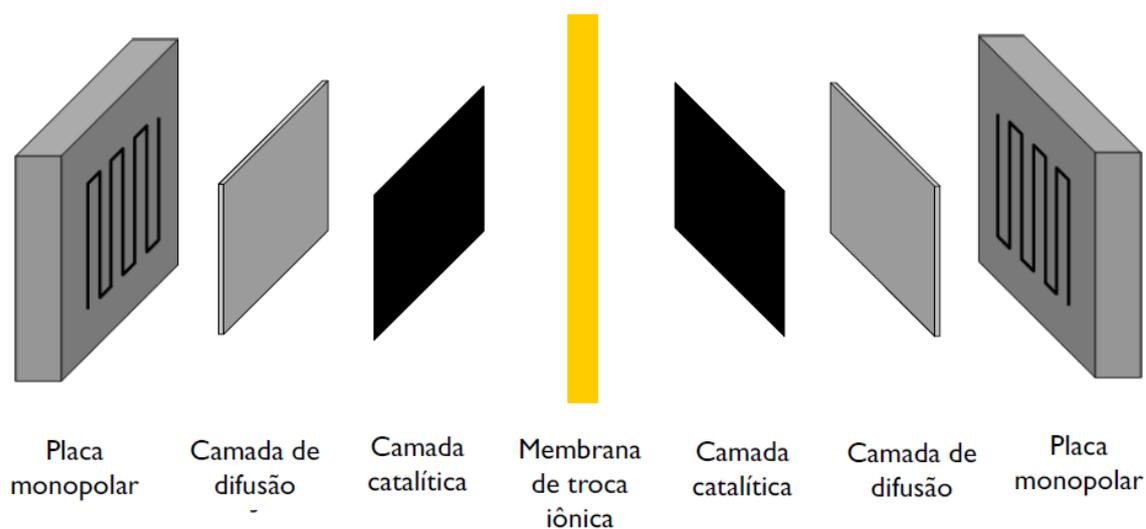


Figura 5. Elementos básicos de uma célula a combustível de glicerol.

Na camada catalítica acontecem as reações eletroquímicas para a geração de energia. Esta camada é composta de partículas de eletrocatalisadores, que no processo de eletroxidação do glicerol promovem a eletricidade e são indispensáveis para alcançar velocidades de reação aceitáveis na perspectiva de produção de energia elétrica. A platina, o ouro e o paládio são catalisadores de referência para a oxidação do glicerol em meio alcalino (Zhang et al., 2013).

As mais relevantes aplicações da camada difusora é como suporte da camada catalítica e auxiliam na regulação e distribuição da entrada de reagentes e saída de produtos, posicionando estrategicamente esta camada. Esta camada também deve possuir uma boa condutividade eletrônica para viabilizar o transporte dos elétrons da camada catalítica até as placas monopolares (Wendt et al., 2000). É geralmente formada por papel ou tecido de carbono resistente e poroso.

O eletrólito é um componente necessário para permitir o transporte das cargas iônicas geradas nas reações eletroquímicas. Em meio alcalino, a cinética de reação do glicerol é favorecida, pois o meio básico auxilia na primeira desidrogenação, formando o glicerato, uma espécie mais reativa que o glicerol (Zhang et al., 2012).

Em sua composição, o glicerol possui uma função álcool composta por três hidroxilas, cada uma ligada a cada carbono de sua cadeia, que durante a eletroxidação pode liberar até 10 elétrons, dos 14 elétrons pertencentes à molécula,

apresentando uma alta eficiência e sendo mais expressivo que a eletroxidação do etanol, um dos álcoois mais utilizados em células de álcool direto (Simões et al., 2011).

Outros trabalhos como os apresentados por Ragsdale & Ashfield (2008); Ilie et al. (2011); Kwon et al. (2013) e Han et al. (2014) também evidenciam os bons resultados de células combustíveis a glicerol em diferentes modos de operação e com a utilização de diferentes catalisadores, além de propor e evidenciar mecanismos da eletroxidação do glicerol.

Em função da excelente atividade demonstrada nas células a combustível de álcool direto, o etanol e o glicerol podem assumir outras funções em eletrolisadores para, diferentemente da produção de eletricidade, produzirem gás hidrogênio como um segundo combustível (Bambagioni et al., 2010).

2.5.1 O hidrogênio e a eletrólise da água

O hidrogênio encontra-se na natureza na forma no gás hidrogênio, H₂. Possui um poder calorífico elevado de 141,86 kJ g⁻¹, tornando-o uma alternativa atraente como combustível, em particular por apresentar a vantagem de não gerar resíduos poluentes, apenas água (Santos & Santos, 2005).

Este gás é quase impossível de ser encontrado em sua forma pura na natureza devido as suas características físico-químicas, sendo que para sua obtenção é feita por processos químicos como a reforma a vapor de metano, reforma de óleos/naftas, gaseificação do carvão e a eletrólise (Weger et al., 2017).

Com a buscas de energias alternativas que substituam o uso de combustíveis fósseis, tem surgido a alternativa a utilização do hidrogênio. Inserido em células combustíveis para a produção de eletricidade, este hidrogênio é gerado a partir de processos de eletrólise de água alimentados com fontes renováveis (Andrews & Shabani, 2012; Moliner et al., 2016).

A eletrólise de água deve ser a principal fonte de obtenção sustentável de hidrogênio. Ao aplicar uma corrente elétrica a uma célula eletrolítica, ocorre a ruptura de molécula de água nos seus dois componentes básicos, H₂ e O₂, em cada um dos eletrodos que compõem o sistema. No ânodo, ocorre a reação oxidação da água,

processo que se caracteriza pela necessidade de um elevado potencial de 1,23 V, enquanto que no cátodo, desenvolve-se a reação redução da água. Este processo se caracteriza pela necessidade de potenciais muito inferiores de 0,00 V (Zeng & Zhang, 2010).

O fato da necessidade de uma elevada diferença de potencial se torna uma grande limitação que dificulta a utilização desse processo com maior frequência. Isto resulta em um elevado gasto energético e problemas de corrosão dos materiais utilizados como ânodos (Wang et al., 2014). Em busca de uma solução, surgiu a possibilidade de realizar a eletrólise utilizando hidrocarbonetos no lugar da água. Este processo é conhecido também como reforma eletroquímica (Coutanceau & Baranton, 2016).

2.5.2 Reforma eletroquímica

Um eletrolisador ou reformador eletroquímico é um reator eletrolítico onde é utilizada eletricidade para promover a oxidação de um hidrocarboneto (geralmente álcool de cadeia curta) e a redução da água ou dos prótons para a produção de hidrogênio. Na reforma eletroquímica o hidrogênio gerado é recolhido com altas purezas, acima de 99,99%, pois sua extração é em um compartimento diferente de onde ocorre a oxidação dos hidrocarbonetos, o que resulta em uma redução dos custos do sistema (Gutiérrez-Guerra et al., 2015; de Lucas-Consuegra et al., 2016). Na Figura 6 pode-se observar um esquema de um reformador eletroquímico.

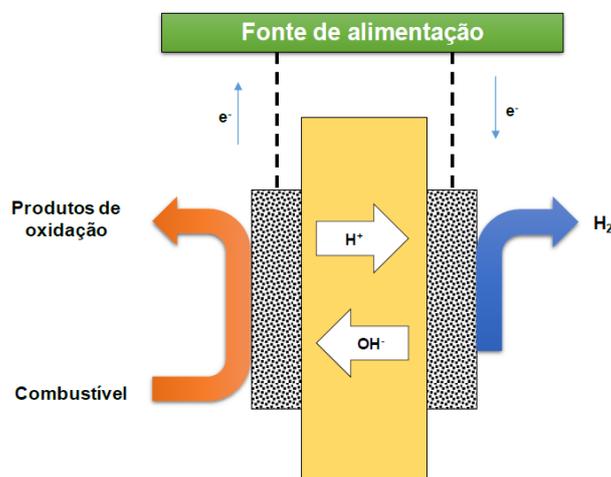


Figura 6. Esquema básico de um reformador eletroquímico.

Fazendo uma comparação ao processo de eletroxidação da água, o uso de álcoois se apresenta mais vantajoso devido a menor quantidade de energia necessária para a oxidação dos compostos. No caso de álcoois de cadeia curta e ácidos carboxílicos, os potenciais teóricos de oxidação variam entre 0 e 0,1 V (Lamy et al., 2014). O panorama fica mais vantajoso ainda se os álcoois utilizados têm sua origem na biomassa, como é o caso do etanol e do glicerol obtido na síntese do biodiesel, onde o viés de sustentabilidade e reaproveitamento é ainda maior (Bambagioni et al., 2010). A Figura 7 apresenta as vantagens da reforma eletroquímica frente à eletrólise da água em termos de potenciais.

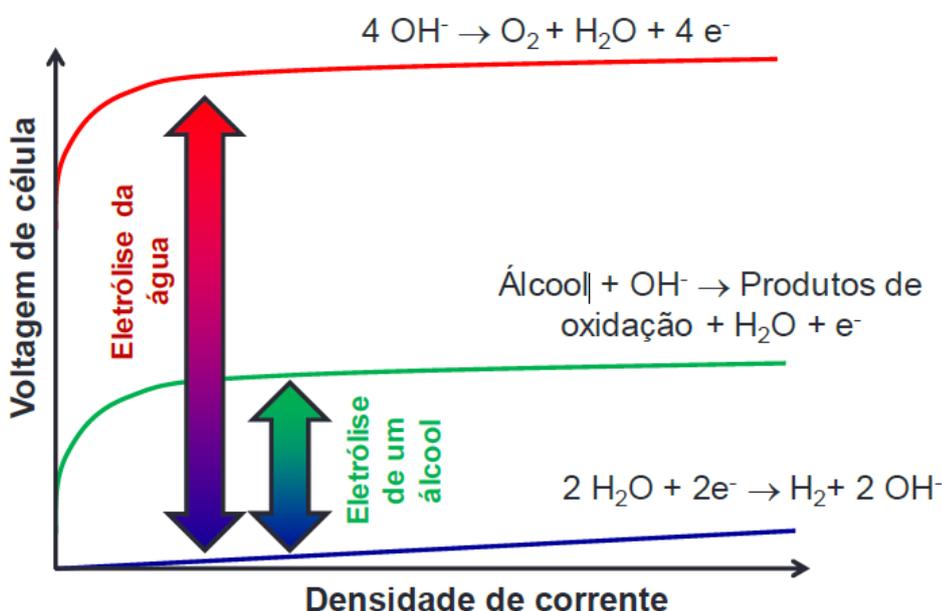


Figura 7. Gráfico das voltagens de célula necessárias para eletrólise da água e para a eletrólise de um álcool por densidade de corrente.

Tanto nas células a combustível, quanto nos reformadores químicos, os electrocatalisadores desempenham um papel fundamental. Para os reformadores, o intuito é promover o processo até velocidades de reação aceitáveis para a geração de hidrogênio. Os catalisadores considerados de referência são a platina, o ouro e o paládio, especialmente estes dois últimos em meio alcalino (Gomes et al., 2014). Além disso, para manter o desempenho eletroquímico e na durabilidade em termos de resistência à corrosão, a escolha do suporte para dispersar o metal é de suma importância. O negro de carbono (geralmente Vulcan XC-72R) tem sido um dos

materiais mais utilizados, devido aos baixos preços e a área superficial do composto (Wang et al., 2015).

Um dos primeiros trabalhos que apresentaram a utilização do glicerol para a geração de hidrogênio a partir da reforma eletroquímica foi proposto por Marshall & Haverkamp (2008), preparando um eletrolisador de membrana de troca de prótons com uma membrana Nafion[®] 212. Já a eletrólise do glicerol em meio alcalino foi relatada por Bambagioni et al. (2010), em que além de produzirem hidrogênio, obtiveram produtos de maior valor agregado, como o glicerato, tartronato, oxalato, formato e carbonato. González-Cobos et al. (2016) apresenta em seus estudos o uso de catalisadores baseados em Pt, Pd e PtPd com Bi com o propósito de alterar a seletividade da eletroxidação do glicerol para a formação de gliceraldeído a baixos potenciais de célula, e carboxilatos para altos potenciais de célula. Bambagioni et al. (2009) conduziu um estudo de eletrocatalisadores de Pd e PtRu suportados sobre multicamadas de nanotubos de carbono, evidenciando que o Pd é um material bastante ativo para a eletroxidação do glicerol.

Hamelin et al. (1992), utilizou o ouro como catalisador em uma eletroxidação, com finalidade de analisar a atividade eletroquímica em meio ácido. Avramov-Ivić et al. (1997) propôs o estudo do efeito do uso da prata como catalisador de diferentes álcoois em uma célula alcalina, obtendo-se o melhor desempenho com o glicerol. Trabalhos de Garcia et al. (2014) e Garcia et al. (2015) evidenciam o bom desempenho da prata para a eletroxidação do glicerol.

Todos estes trabalhos revelam a importância que o eletrocatalisador possui tanto sobre a atividade eletroquímica para a oxidação do glicerol, quanto sobre a distribuição dos produtos formados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

3.1.1. Instalações Experimentais

As sínteses dos eletrocatalisadores foram feitas por redução química, variando os reagentes utilizados:

- a) Os catalisadores baseados em platina e paládio foram preparados em um béquer de 200 mL. A agitação do sistema foi feita com um agitador magnético.
- b) O catalisador baseado em ouro foi sintetizado de maneira similar, porém utilizando um béquer de 2 L, como sugerido por Rodriguez de Oliveira (2012).

A filtração é a etapa seguinte a síntese. Para essa etapa utilizou-se um sistema padrão de filtração composto por um kitassato de um litro, acoplado a um filtro de vidro sinterizado e um recipiente com capacidade de 400 mL para filtragem.

3.1.2. Produtos utilizados

Na Tabela 1 estão listados os produtos utilizados nos processos de síntese dos catalisadores de Pt₃Ag/C, Au₃Ag/C e Pd₃Ag/C.

Tabela 1. Reagentes usados na síntese dos catalisadores de Pt₃Ag/C, Au₃Ag/C e Pd₃Ag/C, suportados em carbono.

Produto	Função	Origem	Pureza
Nitrato de prata	Percursor de Ag	Sigma-Aldrich	99%
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	Persursor de Pt	Sigma-Aldrich	37,5 % em Pt
Cloreto de ouro (III)	Percursor de Au	Synth	P.A.
Cloreto de Paládio (II)	Precursor de Pd	Alfa Aesar	99,9% (59 % em Pd)

Borohidreto de sódio	Agente redutor dos precursores de Au e Pd	Vetec	95%
Citrato de sódio dihidratado	Agente estabilizante das nanopartículas de Au formadas na síntese	Dinâmica	P.A.
Hidróxido de amônio	Agente estabilizante das nanopartículas de Pd formadas na síntese	Synth	Min. 24%
Negro de carbono Vulcan XC-72R	Suporte dos catalisadores	Cabot Corporation	Puro
Água ultrapura	Solvente	Sistema de produção água ultrapura da Millipore	
Álcool isopropílico	Agente umectante do carbono no água	Synth	P.A.
Filtro de acetato de celulose	Filtro para lavagem dos catalisadores	Sartorius	-

3.1.3. Procedimentos de sínteses

Listadas abaixo, as sínteses para preparo de 100 mg dos catalisadores de Pt₃Ag/C, Au₃Ag/C e Pd₃Ag/C.

a) Síntese do eletrocatalisador de Pt₃Ag/C

Preparou-se em um béquer de 200 mL uma dispersão através da adição de 80 mg de carbono Vulcan XC-72R a uma solução de 60 mL de água e isopropanol na proporção de 1:1. Esta dispersão foi deixada em banho de ultrassom por 15 minutos. Após a completa dispersão, foi adicionado gota a gota e sob agitação primeiramente 0,92 mL do precursor de platina e posteriormente 2,5 mL do precursor de prata.

As soluções dos precursores dos metais foram preparados previamente. Para o precursor de prata foi preparada uma solução do sal nitrato de prata com concentração de 2 g.L⁻¹, enquanto que para o precursor de platina foi preparada uma solução de concentração de 50 g.L⁻¹.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH₄ em 10 mL de água ultrapura. Esta solução foi adicionada à mistura contendo os precursores de maneira lenta. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação

constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem do mesmo.

b) Síntese do eletrocatalisador de Au₃Ag/C

Primeiramente uma dispersão foi preparada contendo 80 mg de carbono Vulcan XC-72R em 80 mL de água ultrapura e 20 mL de isopropanol. Esta mistura foi mantida sob banho de ultrassom por 15 minutos

Em um béquer de 2 L foi preparada uma segunda solução, misturando 1,6 L de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio, 2,5 mL da solução do precursor de prata, e 3,4 mL da solução do precursor de ouro. Esta solução foi deixada sob agitação por 10 minutos. O precursor de prata consistiu em uma solução de concentração igual a 2 g.L⁻¹, enquanto que o precursor de ouro consistia em uma solução de concentração de 20 g.L⁻¹, ambas as soluções preparadas previamente à sequência experimental.

Conjuntamente, foi preparada uma terceira solução contendo 50 mL de água ultrapura, 0,2 g de citrato de sódio e 0,06 g de NaBH₄, que foi adicionada lentamente ao béquer de 2 L. A primeira solução preparada, então, foi adicionada por último, 5 minutos depois de terem sido adicionados a solução contendo NaBH₄. A solução resultante foi deixada sob agitação por 72 horas e após este período, aguardou-se a sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem do mesmo.

c) Síntese do eletrocatalisador de Pd₃Ag/C

Em um béquer de 200 mL foi adicionado 24,9 mg do precursor de paládio e uma solução de 60 mL de água e isopropanol na proporção de 1:1. Essa mistura foi deixada em banho de ultrassom por 20 minutos. Após a completa dispersão, foi adicionado gota a gota e sob agitação 4,1 mL do precursor de prata de concentração 2 g.L⁻¹. Posteriormente, adicionou-se 80 mg de carbono Vulcan XC-72R e o sistema foi mantido em banho de ultrassom por 10 minutos.

Separadamente, preparou-se uma solução de 60 mg de NaBH₄ em 10 mL de água ultrapura, que foi adicionada lentamente, com o auxílio de uma pipeta Pasteur à mistura contendo os precursores. Após essa sequência experimental, o sistema foi deixado sob agitação constante por 24 horas e após este período, aguardou-se a

sedimentação do catalisador preparado para dar início ao processo de filtração e lavagem do mesmo.

3.1.4. Filtração

A lavagem e filtração do catalisador são realizadas em filtro de acetato de celulose, que apresenta poros de 0,22 μm . O filtro foi pesado previamente e colocado no sistema de filtração à vácuo para início da filtração. Com o catalisador já filtrado, adicionou-se ao sobrenadante uma pequena quantidade de NaBH_4 , com o intuito de verificar a presença dos metais de interesse em solução, uma vez que não se observa formação de precipitado, infere-se que houve a deposição total do metal sobre o carbono. Com o filtrado foram feitas 6 lavagens com 100mL de água ultrapura, alternando entre água a temperatura ambiente e aquecida.

Posterior à filtração, o papel de filtro contendo o material é levado a estufa por 2 horas na temperatura de 70°C para eliminar a umidade existente. Após esse período, o papel de filtro é novamente pesado, obtendo-se a massa de catalisador sintetizado.

3.1.5. Técnicas analíticas

a) Difração de Raios X

Após a realização da síntese dos catalisadores, foram feitas análises de difração de raios X (DRX).

O equipamento utilizado para obter os difratogramas desejados foi um difratômetro D8 Focus da Rigaku Corporation (Japão). Foram feitas varreduras entre ângulos 2θ de 10° a 90°, passos de 0,02° a uma velocidade de 0,2° min^{-1} . A radiação incidente correspondeu à transição $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

b) Análises termogravimétricas

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores e aferir se a relação entre suporte de carbono e metal de 80:20 foi atingida, foram feitas análises termogravimétricas (ATG). Essa análise é realizada em atmosfera controlada,

verificando a massa da amostra a partir de medidas de temperatura programadas, mostrando as variações da massa do material no processo. De qualquer maneira, também será possível observar a partir desta análise, a temperatura que o processo se inicia.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG60 da Shimadzu Corporation (Japão), sendo utilizados cadinhos de alumina. A análise foi realizada em atmosfera de ar partindo da temperatura de 25 °C até 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

c) Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia

A técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para determinar a razão atômica entre os metais dos catalisadores.

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss-Leica/440 SEM equipado com um espectrômetro com sistema de microanálise de raios-X EDS com voltagem de aceleração de 30 KV, resolução de 3 nm, aumento até 300.000 vezes.

d) Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica utilizada para caracterização de catalisadores suportados uma vez que gera imagens em escalas nanométricas com alta precisão e possibilita a observação da dispersão do metal sobre o suporte e a obtenção do tamanho médio das nanopartículas.

As imagens dos catalisadores foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) em um microscópio JEOL, JEM- 2100, realizadas no Instituto de Física da Universidade de Federal de Goiás, em Goiânia. As amostras foram preparadas sobre grade de Au de tamanho 300 mesh da empresa Electron Microscopy Sciences (EUA).

3.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

3.2.1. Célula de vidro de três eletrodos

Para realizar as medidas eletroquímicas iniciais foi utilizado uma célula de vidro de três eletrodos. Os três componentes principais da célula são o eletrodo de

trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado é de carbono reticulado vítreo revestido lateralmente por Teflon. Sobre este eletrodo se depositará a amostra em estudo.

O eletrodo de referência utilizado foi o de mercúrio/óxido de mercúrio. Esse eletrodo foi especificamente usado pois é o indicado para trabalho em meio alcalino (Thacker, 1968), e o seu potencial padrão é de 0,140 V vs. ENH. Por último, o contra-eletrodo utilizado foi uma grade de platina, que fecha o circuito.

O sistema foi montado de acordo com a Figura 8 e foi conectado por conexões de cabos de cobre a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB type III.



Figura 8. Sistema montado da célula de vidro com os três eletrodos

Na Tabela 2 são apresentados os produtos utilizados nos ensaios realizados na célula de vidro de três eletrodos.

Tabela 2. Reagentes usados nos ensaios na célula de vidro de três eletrodos

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores de Pt ₃ Ag/C, Au ₃ Ag e Pd ₃ Ag/C	Eletrocatalisadores	-	-
Álcool isopropílico	Dispersante dos catalisadores	Synth	P.A.
Glicerol	Combustível	Dinâmica	Bidestilada P.A.
Hidróxido de potássio	Eletrólito	Synth	P.A.

Eletrodo de Hg/HgO/KOH	Eletrodo de referência	Metrohm	-
Grade de platina	Contra-eletrodo	Alfa Aesar	-

O eletrodo de trabalho para análise em célula de vidro foi preparado pela dispersão de 1 mg de catalisador em 1 mL de álcool isopropílico em banho de ultrassom por 30 minutos. Dessa solução retirou-se 4 alíquotas de 10 μL , com o auxílio de uma seringa cromatográfica. Cada alíquota foi depositada sobre o eletrodo de carbono vítreo, sempre aguardando a camada anterior secar totalmente.

Para as medidas eletroquímicas foram preparadas duas soluções, sendo a primeira solução para o branco, constituída de KOH 1 mol.L⁻¹, e a segunda solução para o combustível, contendo o glicerol e KOH de concentração 1 mol.L⁻¹. A cada medida usou-se cerca de 80 mL de solução.

A primeira medida eletroquímica realizada foi a voltametria cíclica do branco, na faixa de potencial de -0,926 até 0,026 V vs. Hg/HgO/KOH. Posteriormente foram feitas medidas de voltametria cíclica para o glicerol, sendo varrido o potencial do eletrodo de -0,8 V a 0,3 V vs. Hg/HgO/KOH. Ambas as medidas foram repetidas até a obtenção de voltamogramas reprodutíveis. Por último foram realizadas medidas cronoamperométricas, utilizando o eletrodo de trabalho polarizado em um potencial de -0,2 V versus Hg/HgO/KOH por 12 horas. Esta sequência experimental foi realizada para todos os catalisadores sintetizados.

3.2.2. Célula unitária

Com os resultados da célula de vidro de três eletrodos foi possível verificar o desempenho de cada um dos três catalisadores sintetizados, de modo que as análises em célula unitária foram feitas com o que apresentou o melhor desempenho.

A célula unitária utilizada teve sua produção feita sob encomenda pela Mersen do Brasil (Carbono Lorena). Foi fabricada em grafite impregnada com resina fenólica, com a intenção de eliminar a porosidade do carbono. Possui geometria dos canais na forma paralela e para permitir a entrada e saída das correntes envolvidas utilizou-se

conexões de Nylon 66 da marca Swagelok®. A célula teve a temperatura controlada por um sistema de controle de temperatura NOVUS N1020 (Novus Automoção, Brasil) que regulava a potência aplicada através de cartuchos calefatores acoplados a célula.

A célula foi fechada utilizando espaçadores de grafite de 0,35 mm de espessura, sendo aplicados um torque de 3 N m. Quanto ao isolamento elétrico, foram utilizados peças de poli(eteretercetona) (PEEK) reforçados com fibras de vidro, o que possibilita trabalhar com temperaturas de até 260 °C sem danificar o material. A célula foi fechada utilizando placas de aço inoxidável 304, garantindo uma selagem uniforme das placas de grafite.

Além da célula foram preparadas duas soluções essenciais para a análise. A solução catódica, com concentração de 4 mol.L⁻¹ de KOH e 1 mol.L⁻¹ de glicerol, e a solução anódica com concentração de 2 mol.L⁻¹ de KOH (de Paula et al., 2015). Essas soluções após passarem pela célula, foram dispensadas e armazenadas em béqueres de 250 mL. Para impulsionar a corrente líquida foram utilizadas duas bombas peristálticas, uma para o cátodo (Milan BP-200, Brasil) e outra para o ânodo (EXATTA, Brasil) que permitiam a regulagem da vazão. Mangueiras de silicone com diâmetro interno de 1,5 mm e externo de 2,5 mm foram utilizadas como conexões entre os béqueres e a célula. A mangueira de saída do comburente (cátodo) foi acoplada a uma bureta invertida com o objetivo de recolher o gás hidrogênio formado na redução da água. A Figura 9 mostra a imagem da célula unitária descrita enquanto que um esquema completo da instalação experimental é apresentado na Figura 10.

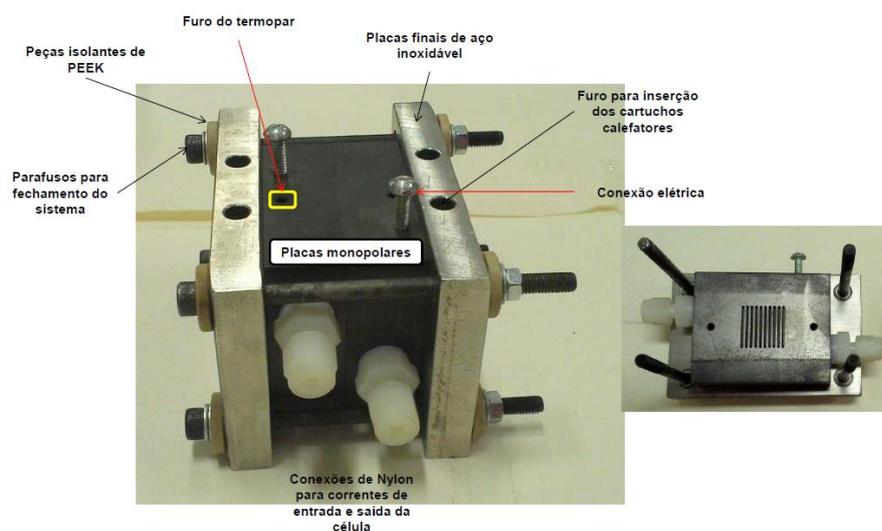


Figura 9. Imagem da célula unitária utilizada

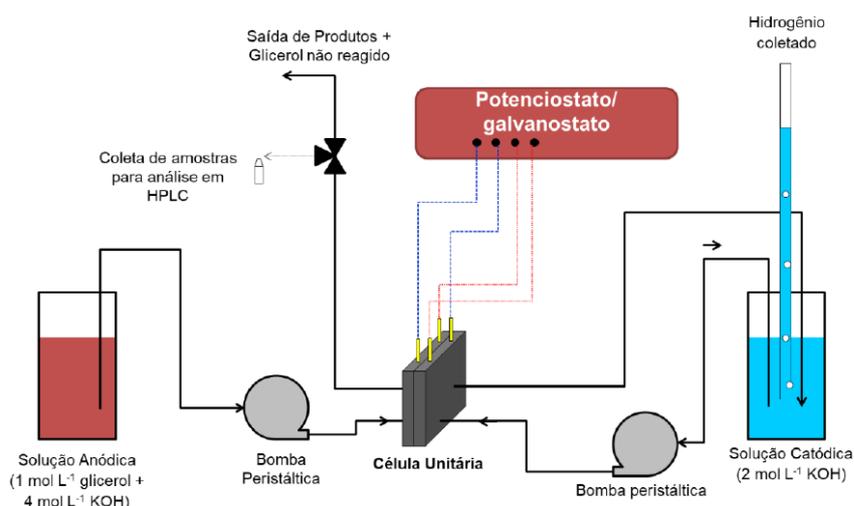


Figura 10. Esquema da instalação experimental utilizada para a célula unitária.

Fonte: de Paula et al., 2015.

Para a realização dos ensaios na célula unitária foi necessário usar os produtos listados a seguir na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes usados nos ensaios na célula unitária.

Produto	Função	Origem	Pureza
Catalisadores de Pt/C, Au/C e Pd/C	Eletrocatalisadores	-	-
Álcool Isopropílico	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica catódica	Synth	P.A.
Glicerol	Combustível	Dinâmica	Bidestilada P.A.
Hidróxido de potássio	Eletrólito para impregnar as membranas de PBI	Synth	P.A.
Tecido de carbono	Camada difusora do ânodo	BASF Fuel Cells	-
Tecido de carbono com camada microporosa	Tecido de carbono com camada microporosa	Novocell	
Água ultrapura	Solvente utilizado para preparar a tinta catalítica anódica		
Emulsão de Nafion®	Aglutinante do catalisador na preparação dos eletrodos	Ion Power	5% em uma mistura de álcoois alifáticos
Membrana de polibenzimidazol (PBI)	Membrana polimérica utilizada na célula unitária	Danish Power System	-

A preparação do eletrodo foi iniciada cortando dois pedaços de 2 cm x 2 cm de camada difusora. Sobre essa camada foram depositados com um pincel a camada catalítica anódica e catódica.

Para o ânodo, preparou-se uma tinta a partir da massa necessária de catalisador sintetizado para uma carga fina de metal de 2 mg.cm^{-2} , e adicionou posteriormente a quantidade necessária de Nafion® em uma proporção de 10% em peso em relação a massa total de carbono no catalisador. A partir desse critério e considerando que todos os catalisadores apresentavam uma carga de metal depositado de 20% em relação ao suporte, a massa de catalisador usada para a preparação da tinta foi de 40 mg. Como a solução de Nafion® apresentava uma concentração de 5%, a massa utilizada foi de 72 mg. Essa mistura foi homogeneizada com o auxílio de uma espátula após a adição de 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico.

Posteriormente a mistura foi colocada em ultrassom por 15 minutos e após este período foi levada para a estufa até secagem completa a 70°C . Após a secagem do material preparado, adicionou-se novamente 0,2 mL de água e 0,4 mL de álcool isopropílico fazendo com que a tinta preparada apresente certa viscosidade, para não atravessar os poros da camada difusora. Esse processo foi realizado sobre uma placa de aquecimento a temperatura de 70°C para acelerar a evaporação do solvente. O processo foi repetido até que toda a tinta preparada fosse depositada na camada difusora.

Para o cátodo, o procedimento de preparo e deposição são similares. As diferenças foram: utilização de Pt/C comercial com 20% de carga metálica e carga de Pt de 1 mg.cm^{-2} . Desse modo, a massa de catalisador usada na preparação da tinta foi de 20 mg e a massa de Nafion® foi de 36 mg para todos os sistemas. Outra diferença em relação ao ânodo é que a camada difusora utilizada possui uma camada protetora microporosa.

A célula foi montada logo após a preparação dos eletrodos. Cortou-se um pedaço de membrana de PBI previamente impregnada com $\text{KOH } 4 \text{ mol.L}^{-1}$, de tamanho $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$, colocando-a entre os eletrodos preparados, formando um “sanduíche”. A célula foi organizada do seguinte modo: colocou-se dois bastões de cobre em dois furos presentes na placa de aço inoxidável com o objetivo de servir de

guia para todos os elementos que compõem a monocélula. Sobre a placa de aço inoxidável colocou-se o espaçador de grafite, a placa de grafite, o sanduíche formado pelos eletrodos e a membrana de PBI entre eles, a placa de grafite, o espaçador de grafite e finalmente, a placa de aço inoxidável, fechando a célula. A célula foi fechada utilizando 4 parafusos em cada ponta com a ajuda de um torquímetro, sendo aplicado um torque de 3 N.m.

À célula unitária montada são conectadas mangueiras, as bombas peristálticas com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e os balões volumétricos contendo as soluções anódica e catódica. Posteriormente são colocados os cartuchos calefatores, termopar. Por último, são acopladas as conexões elétricas. As sondas de voltagem são colocadas placas de grafite, enquanto os coletores de corrente são colocados nas placas de aço inoxidável.

As medidas na célula unitária foram realizadas com a ajuda do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N cuja corrente máxima de operação é 2 A. As medidas de voltametria de varredura linear foram feitas desde a voltagem de circuito aberto até 1,5 V, sendo repetidas no mínimo três vezes ou até apresentar curvas reproduzíveis. As medidas foram realizadas na temperatura de 30 e 90 °C. Completadas as voltametrias de varredura linear, foram feitas medidas cronoamperométricas para cada uma das temperaturas, com duração de 24 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

Após a síntese dos catalisadores, a primeira análise de caracterização feita foi a análise termogravimétrica em atmosfera de ar, com o objetivo de determinar a carga de metal depositada no suporte de carbono. O termograma é apresentado na Figura 11.

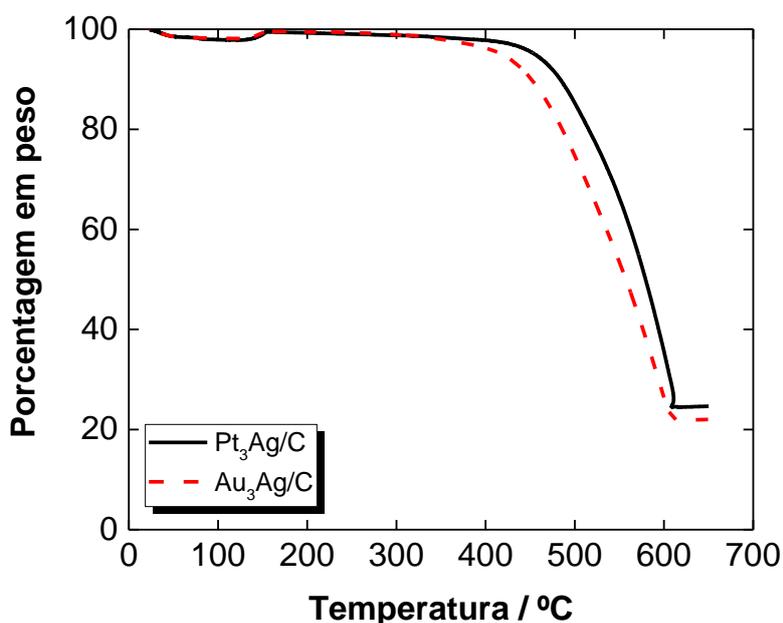


Figura 11. Termograma dos diferentes catalisadores preparados

A partir da análise dos termogramas, é possível observar que a diminuição da massa dos catalisadores se inicia na temperatura de 300 °C, apresentando uma queda expressiva na faixa de 450-500 °C. Esse comportamento é devido a combustão do carbono presente, resultando na presença apenas do metal no final da análise. Assim, é possível encontrar a porcentagem de metal que estava depositada no carbono, composições estas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição metálica dos catalisadores

Catalisador	Composição metálica real
Au ₃ Ag/C	21,6
Pt ₃ Ag/C	23,5

Como pode ser observado, as porcentagens apresentadas estão próximas aos valores nominais utilizados na síntese (de 20%), sendo possível concluir que o objetivo inicial de redução do metal e ancoragem sobre o carbono foram alcançados e que os métodos utilizados foram satisfatórios.

A análise termogravimétrica para o catalisador baseado em Paládio não foi feita, pois este metal apresenta um comportamento anômalo, com a formação de Óxido de Paládio II (PdO) durante o procedimento, o qual sublima durante a análise térmica (Frota Júnior, 2015).

Em seguida, foram realizadas as análises de difração de Raios X. A partir das análises de DRX é possível analisar o grau de liga entre os dois metais. A indicação de que se formou liga é um deslocamento dos picos com relação às posições de referência. Esse fato ocorre devido modificação do tamanho da rede cristalina pela inserção de outros átomos diferentes do metal nobre. Os difratogramas dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 12 para os materiais baseados em Pt, na Figure 13 para os materiais baseados em Au e na Figura 14 para os materiais baseados em Pd.

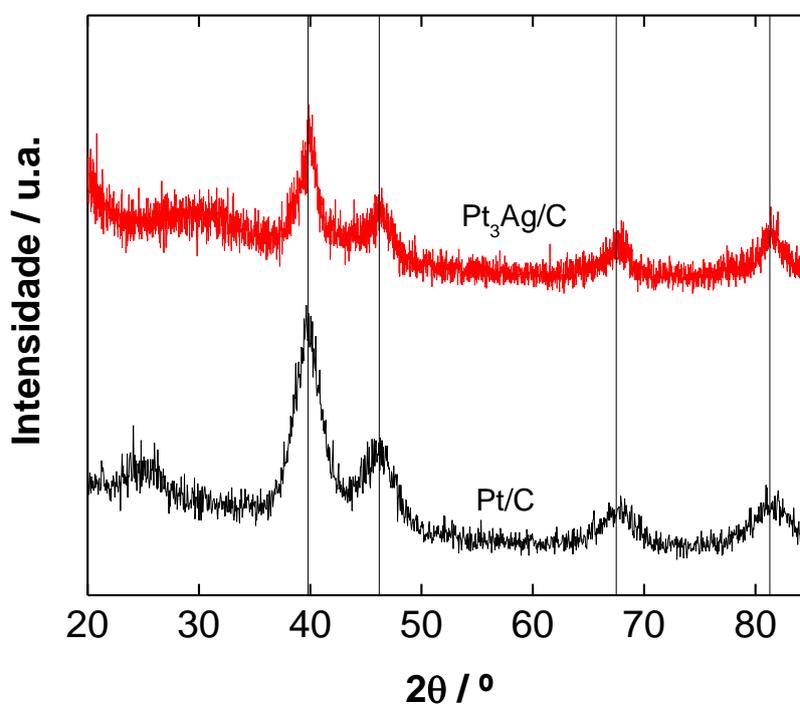


Figura 12. Difratogramas dos materiais baseados em Pt (linhas representam as linhas correspondente à Pt)

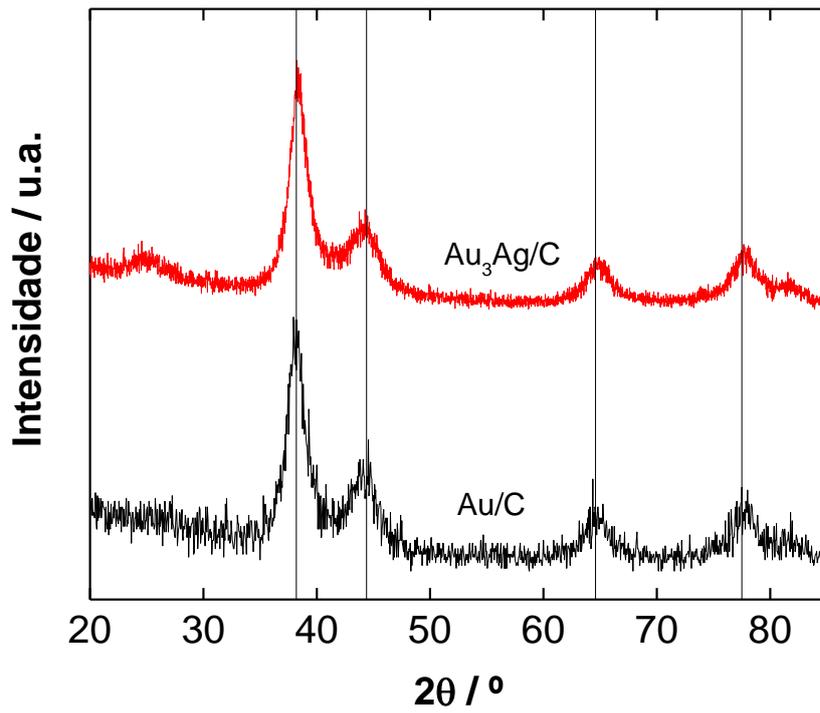


Figura 13. Difratomogramas dos materiais baseados em Au (linhas representam as linhas correspondente à Au)

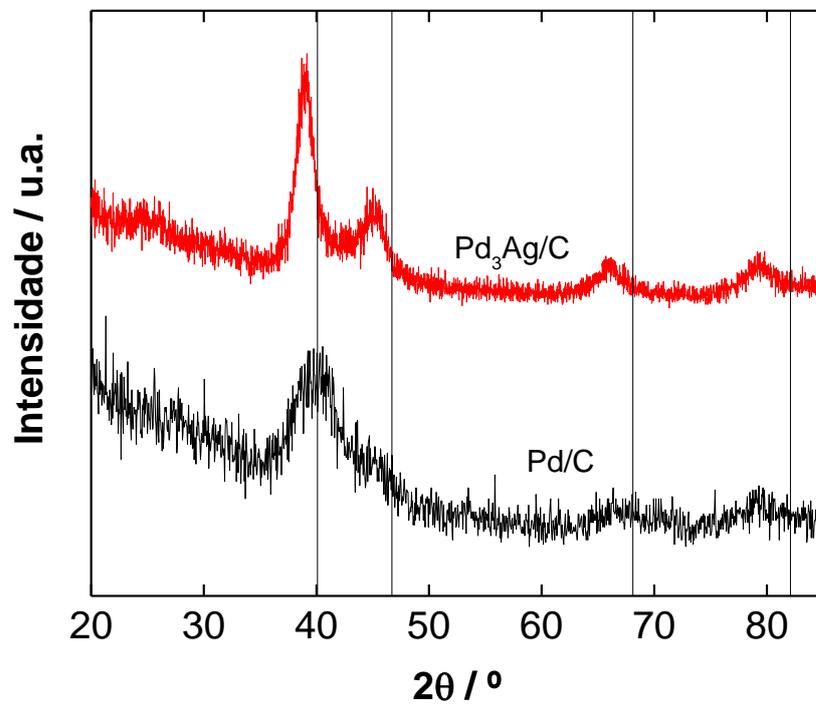


Figura 14. Difratomogramas dos materiais baseados em Pd (linhas representam as linhas correspondente à Pd)

Baseados nos difratograma de catalisadores monometálicos de platina, paládio e ouro, sintetizados anteriormente por integrantes deste grupo de pesquisa, é possível observar os picos referentes às orientações cristalinas (111), (200) e (220), com ângulos de 39,8, 46,2 e 67,5 para a platina, 40,1, 46,8 e 68,1 para o paládio, e 38,2, 44,4 e 64,6 para o ouro. Estes ângulos correspondem as das fases metálicas puras.

No caso dos materiais bimetálicos sintetizados neste trabalho, é muito evidente a formação de liga entre o Pd e a Ag, associado ao deslocamento para ângulos menores de todos os sinais primariamente associados às diferentes facetas do Pd. O sistema PdAg se ajusta bem à lei de Vegard, tal como é explicitado na literatura (Løvvik & Olsen, 2002). Segundo dados da *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, o parâmetro de rede do Pd corresponde ao valor de 0,389 nm, enquanto o parâmetro de rede da Ag corresponde a 0,4086 nm. Para uma proporção 75:25 Pd:Ag, o parâmetro de rede deveria corresponder a proporcionalidade linear sugerida pela lei de Vegard, a 0,3939 nm. O parâmetro de rede obtido experimentalmente de 0,3987 nm, levemente superior ao valor teórico. Isto pode ser uma indicação de uma fração mais elevada de Ag na liga ou de uma segregação da Ag dentro da liga, com o conseguinte aumento além do esperado pela lei de Vegard.

No caso do Au₃Ag/C, os parâmetros de rede são muito próximos, de forma que é difícil arguir sobre a possível formação de liga. No caso do material a base de Pt, não existe uma aparente formação de liga, já que não se observou deslocamento na posição dos picos da platina. De acordo com Karakaya e Thompson (1987), platina e prata não se misturam bem, dando lugar à formação de duas fases, uma fase rica em platina e outra rica em prata. De fato, no pico de difração correspondente ao arranjo (111) da Pt, existe um pequeno ombro para um ângulo 2 θ de aproximadamente 38,2°, coincidente com o sinal da difração do arranjo cristalino (111), confirmando a segregação das duas fases.

Os resultados obtidos por DRX para as razões atômicas M_n:Ag, bem como as porcentagens em massa dos metais encontram-se descritos na Tabela 5. Como pode ser observado, em geral as proporções reais se aproximam relativamente das nominais, confirmando a boa deposição dos dois metais sobre a superfície do carbono.

Tabela 5. Porcentagem metálica dos diferentes catalisadores ($M_n = \text{Pt}, \text{Pd}$ e Au)

Catalisadores	Porcentagem de carga metálica	$M_n:\text{Ag}$
$\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$	22	71:29
$\text{Pd}_3\text{Ag}/\text{C}$	19	79:21
$\text{Pt}_3\text{Ag}/\text{C}$	21	75:25

A título de exemplo, apresenta-se uma imagem de mapeamento (Figura 15) da superfície do catalisador de $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$, onde é possível observar os dois metais dispersos sobre a superfície do catalisador. Como pode ser observado, os dois metais se encontram distribuídos sobre a superfície do catalisador de forma homogênea.

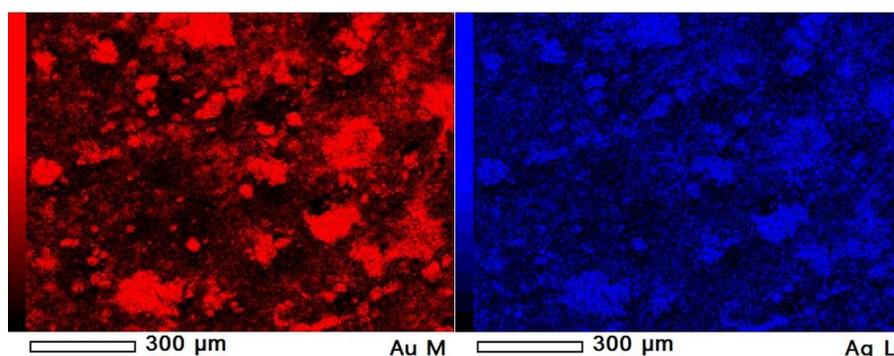


Figura 15. Mapeamento do ouro e da prata na superfície do catalisador bimetálico $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$

Finalmente, a Figura 16 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos diferentes catalisadores preparados. Como pode ser observado, em todos os materiais os precursores metálicos se depositaram na forma de nanopartículas. No caso do eletrocatalisador de $\text{Pt}_3\text{Ag}/\text{C}$, existe uma distribuição mais homogênea das nanopartículas sobre a superfície do C, com nanopartículas com tamanhos desde 3 nm até aglomerados maiores de 10 nm. No caso do eletrocatalisador de $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$ as nanopartículas também se encontram distribuídas sobre a superfície do carbono, porém, com tamanho superiores, na faixa de 5-9 nm. Finalmente, o material que apresentou uma pior distribuição das partículas é o $\text{Pd}_3\text{Ag}/\text{C}$. No caso deste material, existe uma distribuição sensivelmente mais heterogênea, com nanopartículas pequenas na faixa de 3-5 nm até nanopartículas de

maiores tamanhos de 20-30 nm. O motivo pelo qual o material pode ter formado aglomerados de maior tamanho pode ser atribuído à utilização de um agente redutor mais agressivo, como é o caso do borohidreto de sódio concentrado.

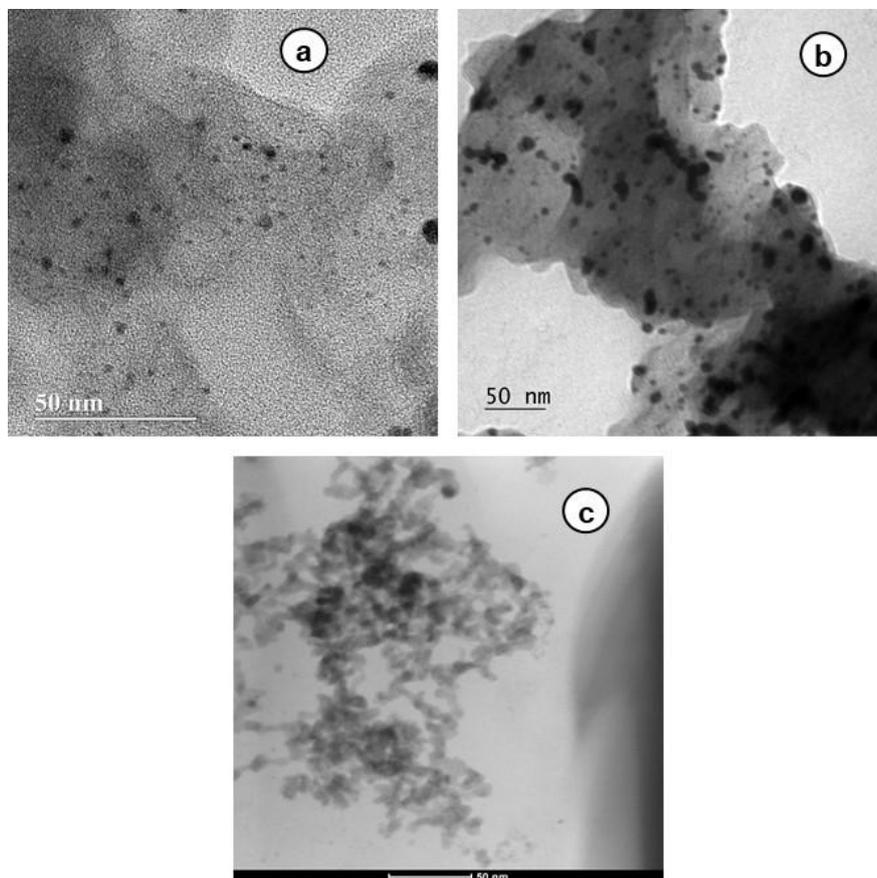


Figure 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores: a) $\text{Pt}_3\text{Ag}/\text{C}$, b) $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$ e, c) $\text{Pd}_3\text{Ag}/\text{C}$

4.2. Desempenho eletroquímico dos catalisadores

4.2.1. Célula de vidro de três eletrodos

Primeiramente foram realizadas as voltametrias cíclicas do branco, que consiste em uma solução do eletrólito suporte de $\text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os voltamogramas dos diferentes catalisadores para o branco estão apresentados na Figura 17, em que todos os potenciais têm como referência o eletrodo padrão de hidrogênio. É possível observar que no caso do catalisador de platina há um mascaramento dos sinais clássicos das orientações (111) e (100) da Pt devido à presença do segundo metal, junto com um incremento do sinal correspondente à dupla camada elétrica, o que pode

ser associado à presença de uma certa quantidade de óxido na superfície. No caso do Pd, o voltamograma se assemelha bastante ao correspondente material monometálico, enquanto para o material com Au, existe um pico intenso de oxirredução na faixa de 0,9-1,0 V, associado provavelmente ao par redox $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.

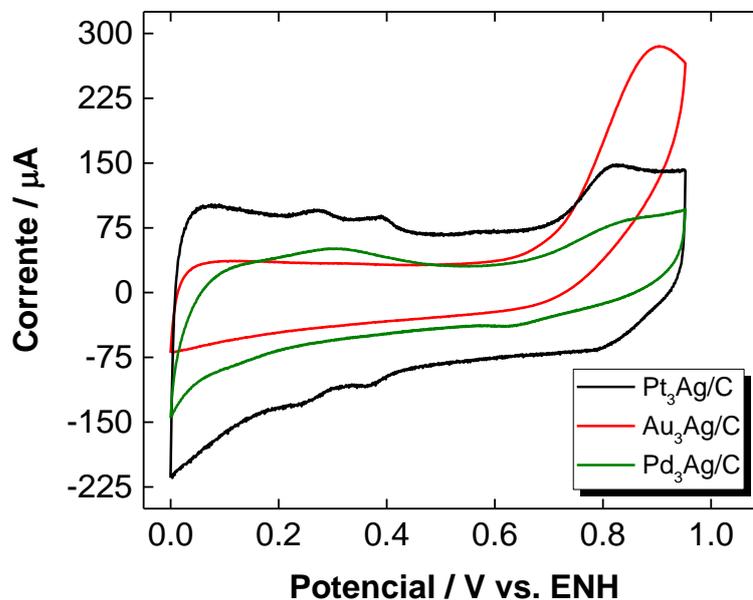


Figura 17. Voltamogramas dos catalisadores para a análise do branco

Com os brancos dos três catalisadores analisados, passamos para as análises da eletroxidação do glicerol. A solução do sistema foi trocada por uma solução de glicerol e KOH 1 mol.L⁻¹. Os voltamogramas dos catalisadores para a eletroxidação do glicerol estão apresentados na Figura 18.

Analisando os voltamogramas de eletroxidação do glicerol, é possível notar dois parâmetros importantes para análise da atividade eletroquímica dos catalisadores, o potencial de partida e a máxima corrente atingida durante a análise. Visualmente é observado que, para todos os três catalisadores há uma ausência de queda drástica na corrente em relação aos respectivos catalisadores monometálicos. Esse fato pode ser um indício que os catalisadores sintetizados apresentam características eletrocatalíticas melhoradas para a oxidação do glicerol.

Observando o potencial de partida para os três catalisadores, o material baseado em Pt mostrou um bom desempenho pois apresenta um menor potencial de partida para a eletroxidação do glicerol, evidenciando que este catalisador apresenta uma velocidade de reação mais alta. No entanto, ao analisarmos a máxima de

corrente atingida, o material baseado em Au mostrou uma corrente máxima elevada se comparado aos demais, podendo-se concluir que este catalisador tem um potencial oxidativo melhor.

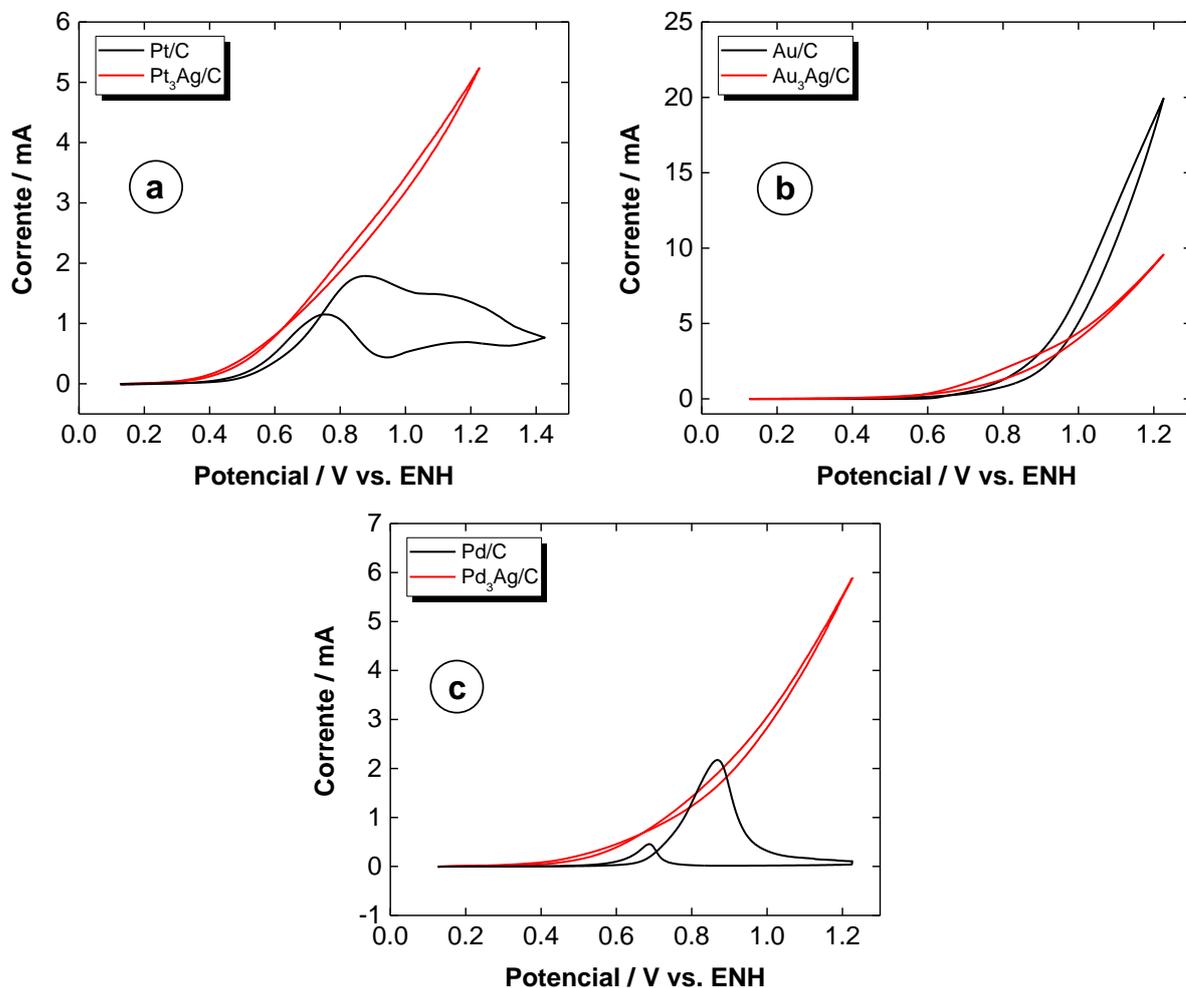


Figura 18. Voltamogramas dos catalisadores bimetálicos para eletrooxidação do glicerol e a correspondentes comparação com os monometálicos: a) materiais baseados em Pt, b) materiais baseados em Au, e c) materiais baseados em Pd

Para confirmar os resultados dos voltamogramas, realizou-se uma análise cronoamperométrica com os três catalisadores durante um período de 12 horas a uma potência constante de 0,726V (Figura 19). O objetivo deste estudo é avaliar a estabilidade do material com o tempo, analisando a queda da atividade do material e o envenenamento dos catalisadores.

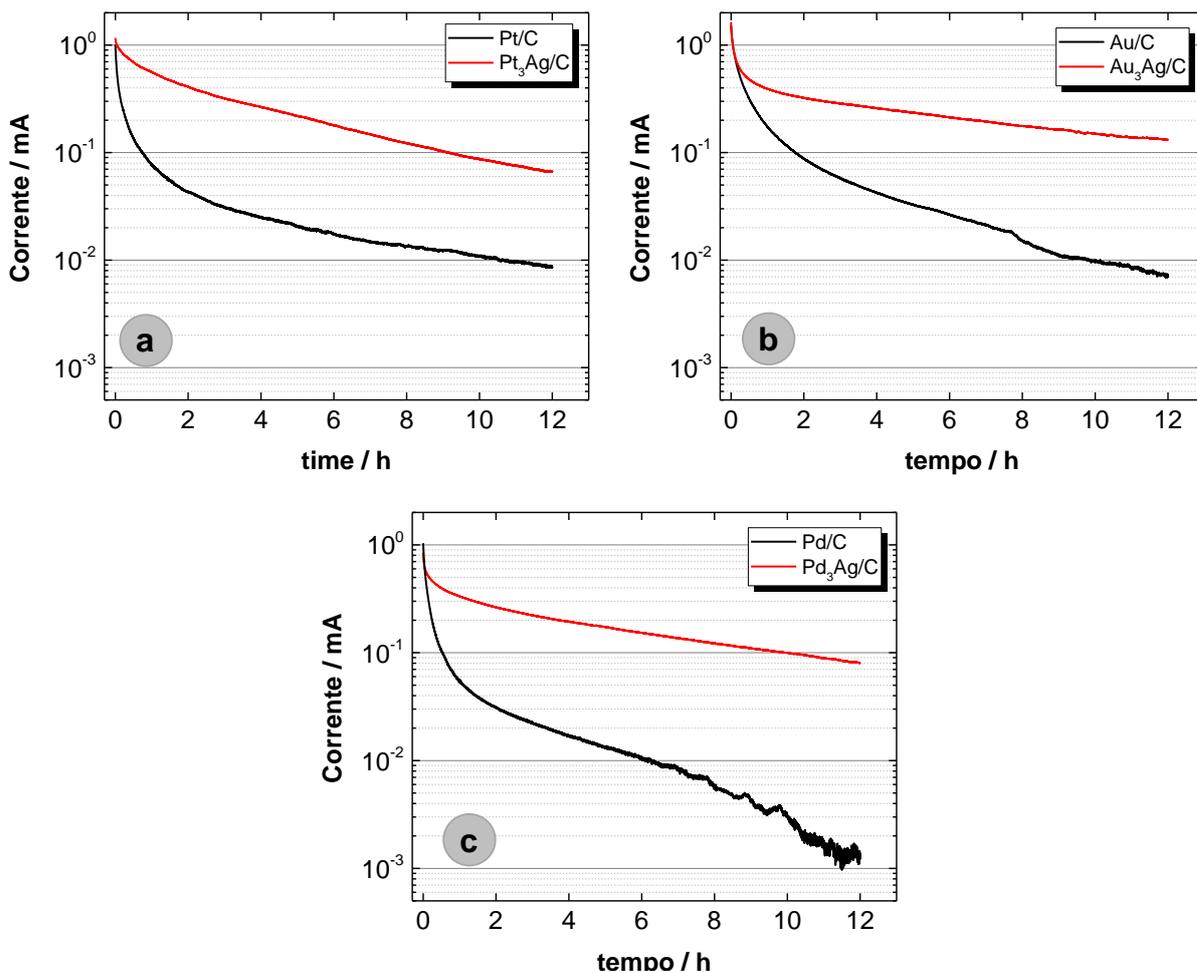


Figura 19. Cronoamperogramas dos catalisadores a 0,726 V vs. ENH: a) catalisadores baseados em Pt, b) catalisadores baseados em Au, e c) catalisadores baseados em Pd

Como pode ser observado, o material que apresenta a melhor atividade eletrocatalítica é aquele baseado em Au, por apresentar um baixo decaimento da densidade de corrente, evidenciando a sua maior estabilidade. O catalisador de Pd mostra resultados similares ao Pt, porém seu início se dá em uma baixa densidade de corrente, resultado já esperado tendo em vista o seu desempenho no voltamograma.

Dentre os resultados obtidos, o catalisador de Au se apresentou como o catalisador com o melhor desempenho, apesar de não apresentar o menor potencial de partida, apresenta uma alta densidade de corrente para eletrooxidação do glicerol e se apresenta como o catalisador mais estável e que menos se envenena com o passar do tempo.

4.2.2. Célula unitária

Os resultados na célula de vidro de três eletrodos servem como referência para os estudos eletroquímicos em célula unitária. Como já apontado anteriormente, o catalisador que obteve o melhor desempenho eletroquímico na etapa anterior foi o $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$, que portanto, será utilizado para as análises na célula unitária. A Figura 20 apresenta os resultados correspondentes às curvas de polarização obtidas nas voltametrias de varredura linear feitas nas temperaturas de 30 e 90 °C.

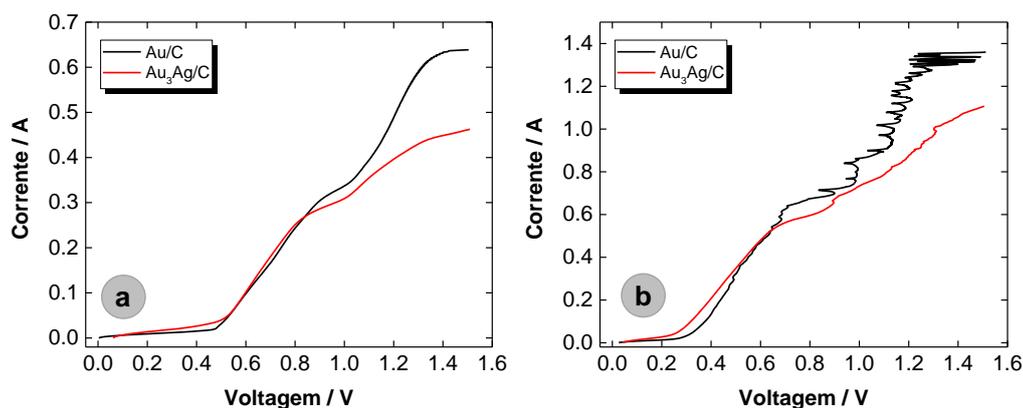


Figura 20. Curvas de polarização do catalisador $\text{Au}_3\text{Ag}/\text{C}$ a) 30 e b) 90 °C

Pode ser observado que um incremento na temperatura melhora o desempenho do catalisador devido a melhora na cinética das reações eletroquímicas e ao incremento da condutividade do eletrólito utilizado. Por outro lado, a adição de Ag à formulação do catalisador possui um efeito parecido às voltametrias cíclicas na célula de vidro, com uma melhor leve do desempenho para as menores voltagens. Porém, correntes maiores são alcançadas com o material monometálico, o que pode ser devido a uma maior presença de Ag na superfície em detrimento do Au, com a consequente perda de desempenho em voltagens mais elevadas.

Após as medidas de voltametria de varredura linear, utilizando as mesmas temperaturas das curvas de polarização, foram realizados ensaios cronoamperométricos com o objetivo garantir o controle da corrente e avaliar a estabilidade na resposta do material a tempos de operação mais longos. Estes ensaios foram feitos em triplicata, e seus resultados encontram-se na Figura 21, que apresenta o cronoamperograma a 0,7 V por um período de 24 horas, junto com a comparação com o material monometálico de Au/C a 30 e 90 °C.

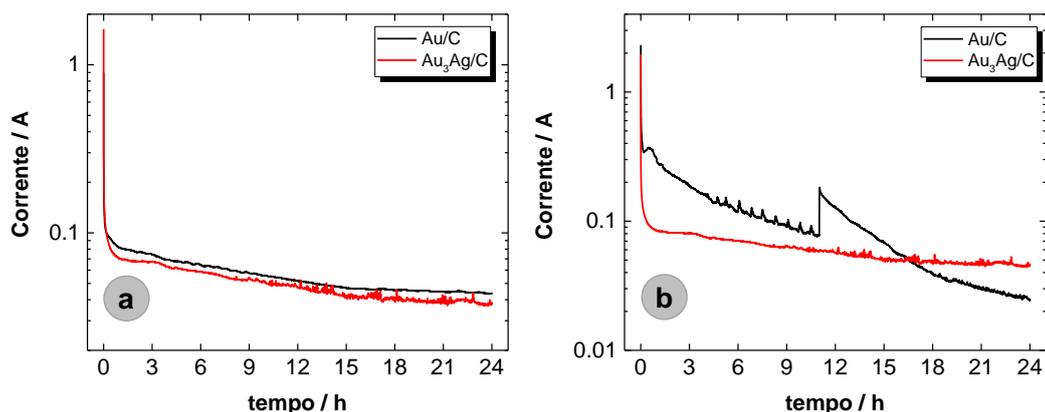


Figura 21. Cronoamperograma do catalisador Au₃Ag/C a 0,7 V durante 24 h a) 30 °C, e b) 90 °C.

De acordo com essas análises, a estabilidade do material observada nos ensaios de célula de vidro de três eletrodos foi confirmada pela cronoamperometria feita em 24 horas, com uma melhora no desempenho com a temperatura. A 30 °C, o desempenho do material monometálico superou ao catalisador Au₃Ag/C, com uma velocidade de degradação similar. Já à temperatura de 90 °C, apesar do desempenho menor em tempos iniciais, o catalisador bimetálico se apresentou mais estável, com uma menor taxa de envenenamento comparado ao Au/C, confirmando o efeito da prata. Portanto, o material bimetálico se mostrou bastante promissor para a eletroxidação do glicerol, com resultados expressivos de densidade de corrente e estabilidade do material.

4.3. Hidrogenação em usinas de biodiesel

Por fim, pensando na demanda mundial para tratamento do glicerol produzido excessivamente como subproduto da produção de biodiesel, pensou-se preliminarmente, em um sistema de produção de hidrogênio integrada dentro de uma usina de biodiesel, com o intuito de permitir a hidrogenação deste, incrementando-se assim a estabilidade oxidativa.

De acordo com os dados apresentados por de Paula et al. (2015), para cada 1 m³.h⁻¹ de biodiesel produzido, será necessário uma vazão de hidrogênio de 5,74 m³.h⁻¹ de hidrogênio a condições padrão de temperatura e pressão produzido por

eletrólise do glicerol, sendo possível assim a saturação das ligações duplas presentes no biodiesel.

Segundo dados do ANP (Agência Nacional de Petróleo), uma usina de biodiesel localizada em Formosa – GO possui uma capacidade produtiva de 30 m³ por dia de biodiesel, levando a uma produção de 1,25 m³.h⁻¹ deste produto. Portanto, de acordo com a relação anteriormente descrita, para a produção de 1,25 m³.h⁻¹ de biodiesel, terão uma produção de 7,175 m³.h⁻¹ de hidrogênio a condições padrão de temperatura e pressão.

Utilizando o catalisador Au₃Ag/C e analisando as curvas de polarização obtidas nos ensaios de célula unitária, para a voltagem de 0,7 V, obtemos uma corrente de 0,2 A (densidade de corrente de 0,05 A.cm⁻²). Fazendo relação desta densidade de corrente com a lei de Faraday descrita na Equação 5, onde i é a densidade de corrente, n (2 para o caso da produção de hidrogênio) é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica e F é a constante de Faraday, haverá uma produção de 0,211 m³.h⁻¹.m⁻² de hidrogênio.

$$\eta = \frac{i}{nF} \quad \text{(Equação 5)}$$

Relacionando esta quantidade de hidrogênio produzido por hora pelo catalisador sintetizado com a quantidade de hidrogênio requerida pela usina de biodiesel de Formosa, verificamos que será necessário um eletrodo com uma área de 34 m². Esse eletrodo seria inviável, pois seu tamanho é muito grande e despenderia um investimento maior para adquirir todo o equipamento necessário.

Com o intuito de desenvolver sistemas mais eficientes é sugerida a utilização de módulos de células em série. Utilizando módulos de 0,25 m² cada, seriam necessários 136 módulos para suprir a demanda necessária de acordo com a área encontrada anteriormente de 34 m².

Relembrando das condições de operação do catalisador na célula unitária, com a voltagem de 0,7 V e densidade de corrente de 0,05 A.cm⁻², tem-se que o sistema com os 136 módulos em série irá operar com uma voltagem de 95,2 V e será necessária uma corrente de 125 A, bastante elevada se comparado com sistemas usuais. Por fim, todo o sistema necessitaria de um consumo de energia de 11,9 kW para o seu funcionamento.

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados foram depositados efetivamente no suporte de carbono, distribuindo-se de forma relativamente homogênea sobre o suporte. Tanto a proporção entre a carga de metal e a carga de carbono quanto a proporção entre os metais nobres e o metal auxiliar foram satisfatórias, chegando bem próximas a composição nominal. Além disso, observou-se uma formação de liga, principalmente entre a prata e o paládio.

O catalisador Au_3Ag/C se apresentou bastante promissor nos ensaios de célula de vidro de três eletrodos, sendo o escolhido para a análise em célula unitária, nas quais se mostrou bastante eficiente para a eletroxidação do glicerol. Os resultados obtidos evidenciam o grande potencial da eletrólise do glicerol, que vem se mostrando uma ótima alternativa se comparada à eletrólise da água.

Apesar de tudo, serão necessários mais estudos para garantir uma produção maior de hidrogênio pelos catalisadores para que a eletroxidação do glicerol seja uma opção mais viável para o tratamento dos subprodutos das usinas de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albarelli, J. Q.; Santos, D. T.; Holanda, M. R.; Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691-698, 2011.

Amaral, P. F. F. Ferreira, T. F., Fontes, G. C., Coelho, M. A. Z. Glycerol valorization: New biotechnological routes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 3, p. 179-186, 2009

Andrews, J.; Shabani, B. Where does hydrogen fit in a sustainable energy economy?. **Procedia engineering**, v. 49, p. 15-25, 2012.

Atkinson A., Barnett S., Gorte R. J., Irvine J. T. S., Mcevoy A. J., Mogensen M., Singhal S. C., Vohs J.; Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**. p. 213-223. 2011.

Avramov-Ivić, M.; Jovanović, V.; Vlajnić, G.; Popić, J. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 423, n. 1-2, p. 119-124, 1997.

Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhiani, M. ;J. Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 241-251, 2009.

Bambagioni, V., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Filippi, J., Lavacchi, A., Marchionni, A., Vizza F., Shen, P. K. Self-sustainable production of hydrogen, chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis. **ChemSusChem**, v. 3, n. 7, p. 851-855, 2010.

Beltrán-Prieto, J. C., Kolomazník, K., & Pecha, J. A review of catalytic systems for glycerol oxidation: alternatives for waste valorization. **Australian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 511-521, 2013.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 mar. 2016.

Chouhan, A. S.; Sarma, A. K.; Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, 2011.

Costa, R. Glicerina: o tamanho do problema. **Revista Biodieselbr**, v. 1, n. 3, p. 16-20, 2008.

Coutanceau, C.; Baranton, S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 5, n. 4, p. 388-400, 2016.

De Assis, C. A. Gonzalez, R., Kelley, S., Jameel, H., Bilek, T., Daystar, J., Handfield R., Golden J., Prestemon J., Singh, D.; Risk management consideration in the bioeconomy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 3, p. 549-566, 2017.

de Lucas-Consuegra, A., Ana, R., Calcerrada, A. B., Linares, J. J., & Horwat, D. A novel sputtered Pd mesh architecture as an advanced electrocatalyst for highly efficient hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 321, p. 248-256, 2016

de Paula, J.; Nascimento, D.; Linares, J. J. Influence of the anolyte feed conditions on the performance of an alkaline glycerol electroreforming reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 689-700, 2015.

Difiglio, C.; Oil, economic growth and strategic petroleum stocks. **Energy Strategy Reviews**, v. 5, p. 48-58, 2014.

Dupont, J., Suarez, P. A., Meneghetti, M. R., & Meneghetti, S. M. Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1258-1265, 2009.

Enerdata, Global Energy Statistical Yearbook 2018, disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumption-data.html>> acessado em: 5 nov. 2018

Frota Júnior, E.F. Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino. 2015 (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

Garcia, A. G.; Lopes, P. P.; Gomes, J. F.; Pires, C.; Ferreira, E. B.; Lucena, R. G. M.; Gasparotto, L. H. S.; Tremiliosi-Filho, G. Eco-friendly synthesis of bimetallic AuAg nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 2865-2873, 2014.

Garcia, A. C., Caliman, J., Ferreira, E. B., Tremiliosi-Filho, G., & Linares, J. J. Promotional effect of Ag on the catalytic activity of Au for glycerol electrooxidation in alkaline medium. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 7, p. 1036-1041, 2015.

Gomes, J.; Pratta, P.; Tremiliosi-Filho, G. Electro-oxidation of 3-Carbon Alcohols and Its Viability for Fuel Cell Application. In: CORTI, H. R. e GONZALEZ, E. R. (Ed.). **Direct Alcohol Fuel Cells: Springer Netherlands**, cap. 4, p.79-98. 2014.

González-Cobos, J.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Development of Bismuth-Modified PtPd Nanocatalysts for the Electrochemical Reforming of Polyols into Hydrogen and Value-Added Chemicals. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 10, p. 1694-1704, 2016.

Gutiérrez-Guerra, N., Jiménez-Vázquez, M., Serrano-Ruiz, J. C., Valverde, J. L., & de Lucas-Consuegra, A. Electrochemical reforming vs. catalytic reforming of ethanol: A process energy analysis for hydrogen production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 95, p. 9-16, 2015.

Hamelin, A.; Ho, Y.; Chang, S. C.; Gao, X.; Weaver, M. J. Surface crystallographic dependence of voltammetric oxidation of polyhydric alcohols and related systems at monocrystalline gold-acidic aqueous interfaces. **Langmuir**, v. 8, n. 3, p. 975-981, 1992.

Han, X., Chadderdon, D. J., Qi, J., Xin, L., Li, W., & Zhou, W. Numerical analysis of anion-exchange membrane direct glycerol fuel cells under steady state and dynamic operations. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 34, p. 19767-19779, 2014.

Hoogers, G. Fuel cell technology handbook. **CRC press**, 2002.

Hussain, A.; Arif, S. M.; Aslam, M.; Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 12-28, 2017

Huszár, P., Belda, M., Karlický, J., Pišoft, P., & Halenka, T.; The regional impact of urban emissions on climate over central Europe: present and future emission perspectives. **Atmospheric Chemistry & Physics**, v. 16, n. 20, 2016.

Ilie, A., Simoes, M., Baranton, S., Coutanceau, C., & Martemianov, S. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of direct glycerol solid alkaline membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 4965-4971, 2011

Karakaya, I.; Thompson, W. T. The Ag-Pt (silver-platinum) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n. 4, p. 334-340, 1987.

Katryniok, B., Kimura, H., Skrzyńska, E., Girardon, J. S., Fongarland, P., Capron, M., Ducoulombier R., Mimura N., Paulabc S., Dumeignil, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011

Kawase, M.; Otaka, M. Removal of H₂S using molten carbonate at high temperature. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2706-2712, 2013

Kiss, A. A.; Ignat, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production—DWC makes it happen. **Applied Energy**, v. 99, p. 146-153, 2012.

Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P., & Koper, M. T. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012.

Lamy, C., Jaubert, T., Baranton, S., & Coutanceau, C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 927-936, 2014.

Leite, R. C. D. C.; Leal, M. R. L.; O biocombustível no Brasil. **Novos estudos-CEBRAP**, n. 78, p. 15-21, 2007.

Lin, Y. C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2678-2700, 2013

Løvvik, O. M.; Olsen, R. A. Density functional calculations on hydrogen in palladium–silver alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 330, p. 332-337, 2002.

Marshall, A. T., Sunde, S., Tsympkin, M., & Tunold, R.; Performance of a PEM water electrolysis cell using IrxRuyTazO₂ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2320-2324, 2007.

Marshall, A. T.; Haverkamp, R. G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. **international journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 17, p. 4649-4654, 2008.

McLaren, A. C. Transmission electron microscopy of minerals and rocks; 2nd ed.; Cambridge University Press: Canberra, Australia, 1991.

- Meier-Haack, J., Taeger, A., Vogel, C., Schlenstedt, K., Lenk, W., & Lehmann, D. Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. **Separation and purification technology**, v. 41, n. 3, p. 207-220, 2005.
- Meng, X., Yang, J., Xu, X., Zhang, L., Nie, Q., & Xian, M.; Biodiesel production from oleaginous microorganisms. **Renewable energy**, v. 34, n. 1, p. 1-5, 2009.
- Moliner, R.; Lázaro, M. J.; Suelves, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 43, p. 19500-19508, 2016.
- Mota, C. J.; da Silva, C. X.; Gonçalves, V. L.; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- Mota, C. J.; Pinto, B. P.; de Lima, A. L.; Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. **Springer**, 2017.
- Munnings, C.; Giddey, S.; Badwal, S. Direct Carbon Fuel Cells: An Ultra-Low Emission Technology for Power Generation. In: (Ed.). **Materials Views**, 2014.
- Naylor, R. L.; Higgins, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 695-705, 2017.
- Ragsdale, S. R.; Ashfield, C. B. Direct-glycerin fuel cell for mobile applications. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1847-1854, 2008.
- Rodrigues de Oliveira, F. E. Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Nanopartículas com Estruturas do Tipo Core-Shell e Hollow para a Redução de O₂, Universidade de São Paulo, 2012
- Sallet, C. L.; Alvim, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Revista Economia & Tecnologia**, v. 7, n. 2, 2011.
- Santos, F. M.; Santos, F. A. Combustível" hidrogénio". **Millenium**, p. 252-270, 2005.
- Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 40-49, 2011.
- Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- Torres, E.A., Chirinos, H.D., Alves, C.T., Santos, D.C., Camelier, L. A., Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise e Dados**, v. 16, p. 89-95, 2006.
- Umpierre, A. P.; Machado, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013
- United Nations; 2017 Revision of World Population Prospects, 2017
- Wang, M., Wang, Z., Gong, X., Guo, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573-588, 2014.

Wang, Y.; Zou, S.; Cai, W. B. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.

Weger, L.; Abánades, A.; Butler, T. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 1, p. 720-731, 2017.

Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M.; Fuel cell technology. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

Xiao, Yang; Xiao, Guomin; Varma, Arvind. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: experimental and simulation study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 14291-14296, 2013.

Yang, F.; Hanna M. A.; Sun, R.; Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 13, 2012.

Zeng, K.; Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **international journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 11, p. 9393-9401, 2012.

Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderdon, D. J., & Li, W. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 29-39, 2013